TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: <u>GUSTAVO DE LUNA GUAJARDO</u> FIRMA <u>JOI</u>

TITULO: <u>Reacciones de Copolímerizacion entre Estireno y otros</u> <u>Monómeros Vinílicos Vía ATRP Empleando el Catalizador Cp*RuCl(η 2-<u>CH2=CHCN)(PPh3)</u>.</u>

ASESOR: <u>Dr. José Román Torres Lubián</u> FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a <u>31</u> de	Octubre	de <u>2008</u>
STIGACION EN OL		
SANI 30		
CENTRO ACT	Junen	>
Sello de la Institución	Dr. Juan Mén	dez Nonell

Dr. Juan Méndez Nonell Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



TESIS

REACCIONES DE COPOLÍMERIZACIÓN ENTRE ESTIRENO Y OTROS MONÓMEROS VINÍLICOS VÍA ATRP EMPLEANDO EL CATALIZADOR Cp*RuCl(η²-CH₂=CHCN)(PPh₃).

Presentada por:

GUSTAVO DE LUNA GUAJARDO

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesor:

Dr. JOSÉ ROMÁN TORRES LUBIÁN

Saltillo, Coah.

Octubre del 2008

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Reacciones de Copolímerizacion entre Estireno y otros Monómeros Vinílicos Vía ATRP Empleando el Catalizador Cp*RuCl(n2-CH2=CHCN)(PPh3)

Presentada por:

GUSTAVO DE LUNA GUAJARDO

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

DR. JOSÉ ROMÁN TORRES LUBIÁN

SINODALES

You Ho

Dra. Ivana Moggio Presidente

Dra. Odilia Pérez Camacho 1er. Vocal

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera Secretario

Dra. Catalina Ma. Pérez Berumen 2do. Vocal

Dr. Isidro Palos Pizarro 3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Octubre, 2008

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 31 de octubre de 2008

GUSTAVO DE LUNA GUAJARDO

Nombre y Firma

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado de manera muy especial en memoria de mi amigo <u>Hervey</u> <u>Issac López Longoria</u>, físicamente no está conmigo, sin embargo nunca me ha dejado solo, por la fortaleza que me enseñó, por sus consejos... Simplemente por ser mi mejor amigo.

A mis padres, Micaela y Juan, por su amor, su ejemplo y su apoyo incondicional A mis hermanos, Juan José y Valentín, por su comprensión y apoyo:

A mi familia, mis abuelos, tíos, primos, cuñadas y por supuesto a mis sobrinos Aileen, Santiago y Alexander por su ternura y alegría.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por permitirme tener salud, por guiarme y darme la capacidad y fuerza para seguir adelante.

Al Dr. José Román Torres Lubián, por su asesoría y orientación en el desarrollo de la tesis y que decir de toda la ayuda que me brindó.

A mis sinodales: la Dra. Ivana Moggio, la Dra. Odilia Perez, la Dra. Catalina Pérez, el Dr. Ernesto Elizalde y el Dr. Isidro Palos. Agradezco principalmente el tiempo que dedicaron a este trabajo doctoral, sus observaciones y correcciones que permitieron mejorar y pulir la tesis y que, además, enriquecieron mis conocimientos.

LCQ. Claudia V. Reyes Castañeda y Dra. Aidé Saenz Galindo por su asistencia en resonancia magnética nuclear (RMN) así como su cooperación en laboratorio. También a M.C. Hortensia Maldonado Textle, por su ayuda en la etapa de caracterización por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), pero especialmente les agradezco su invaluable amistad.

A mis compañeros de generación que siempre recuerdo con mucho cariño.

A mis compañeros y amigos del laboratorio B-4: Norma, Tere, Julia, Carlos Díaz, Leticia, Monse, Isary, Angel, Liliam, Jesús, Eduardo, Hervey, Diego, Liliana, Deyfilia, Isaac, Denisse.

A mis amigas y amigos: Hervey, Dulce, Juan E., Ruth, Elda, Susana, Liliana, Deysi, Tania, Judith, Anay, Cristina, Isabel, Deyfilia, Tere, Rocío, Brenda, Flor, Karla, Juanita, Nidia, Irma, Carlos Ponce, Benjamín, Rodolfo, Adrián, Rogelio, Alan, Jorge, Alma, Javier, Elías, Carlos, Yrayda, Hortensia, Julia, Lidia.

A todos mis amigos que por alguna razón fuera de mi control olvido mencionar, ustedes siempre sabrán que los recuerdo por una sencilla razón; no me hice sólo, sino que soy el producto de muchas personas.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, por haberme permitido el uso de su infraestructura para el desarrollo de este trabajo doctoral.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico a través de la beca de doctorado No. 176089 y por el financiamiento del proyecto No. C01-40,422.

ÍNDICE	2
Lista de Figuras	4
Lista de Tablas	7
Abreviaturas	8
RESUMEN	. 10
CAPÍTULO 1	. 13
1.1 Antecedentes y generalidades	. 14
1.2 Fundamentos de la polimerización radicálica viviente/controlada (CRP)	. 15
1.3 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)	. 20
1.3.1 Iniciadores	.21
1.3.2 Monómeros	. 22
1.3.3 Catalizadores	. 23
1.3.3.1 Catalizadores basados en Cu (I) activos en ATRP	. 24
1.3.3.2 Catalizadores basados en Ru (II) activos en ATRP	. 29
1.3.5 Aditivos	. 32
1.3.6 Disolventes	. 32
1.3.7 Temperatura y tiempo de reacción	. 33
1.4 Características típicas de ATRP	. 33
1.4.1 Mecanismo de ATRP	. 34
1.4.2 Velocidad de polimerización	. 35
1.4.3 El peso molecular (M_n) y la distribución de los pesos moleculares	
$(\overline{M}_w / \overline{M}_n)$.	. 36
1.4.4 Efecto del radical persistente en ATRP	. 38
1.5 Materiales obtenidos por ATRP	. 39
1.6 Copolímeros por ATRP	. 39
1.6.1 Copolímeros al azar o estadísticos	.41
1.6.2 Copolímeros alternados	. 42
1.6.3 Copolímeros en gradientes	42
1.6.4 Copolímeros en bloques	43
1.7 Tratamiento cinético	45
1.7.1 Ecuación para la composición molar de copolímeros	45
1.7.2 Relaciones de reactividad	48
1.7.3 Método de cálculo de r_1 y r_2	50
CAPITULO 2	56
2.1 JUSTIFICACION	57
2.2 HIPOTESIS	58
	58
2.3.1 Objetivos particulares.	38
CAPITULU J.	60
5.1 Ivialeriales y reactivos:	01
3.2 Purificación de disolventes:	62
3.5 Purilicación de monomeros:	62
5.4 recincas instrumentales de analísis y metodos de caracterización	63

ÍNDICE

3.5 Síntesis del Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfo	osfina rutenio
(II), Cp*RuCl(η^2 -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃) (3)	64
3.5.1. Síntesis de oligo dicloro pentametilciclopentadienil rutenio (III)	[Cp*RuCl ₂] _n
(1)	64
3.5.2. Síntesis de bis(trifenilfosfina) cloro pentametilciclopentadienil-r	utenio(II)
$\operatorname{Cp*RuCl(PPh_3)_2}(2)$.	
3.5.3. Síntesis de Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trife	nilfosfina
rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃) (3)	
3.6. Síntesis del monómero metacrilato de etoxietilo (EEMA)	
3.7. Procedimiento general para las reacciones de polimerización (técnica	a Schlenk)
homopolimerización y copolimerización	67
3.7.1 Síntesis del homopolímero de estireno en solución vía ATRP	67
3.7.2 Cinética del homopolímero de BA en solución vía ATRP.	
3.7.3 Síntesis del copolímero de PS-co-PBA en solución vía ATRP	
3.7.4 Cinética de copolimerización de PS-co-PBA (75/25) en solución	vía ATRP. 70
3.7.5 Síntesis de los copolímeros en bloques PS-b-PEEMA y PS-b-PA	MA en
solución vía ATRP.	71
CAPÍTULO 4	73
4.1 Polimerización radicálica controlada de estireno en presencia del con	nplejo
Cp*RuCl(η^2 -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃)(3) como catalizador. Síntesis del macro	oiniciador74
4.2 Polimerización radicálica controlada de BA en presencia del complej	0
$Cp*RuCl(\eta^2-CH_2=CHCN)(PPh_3)(3)$ como catalizador	78
4.3 Reacciones de copolimerización estireno-acrilato de butilo en presen	cia del
complejo Cp*RuCl(η^2 -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃)(3) como catalizador	
4.3.1 Determinación de las relaciones de reactividad por el método Ke	len-Tudós
Extendido.	
4.3.2 Determinación de las relaciones de reactividad por el método de	Volker Jaacks
-	
4.3.3 Análisis térmico de los copolímeros PS-co-PBA	93
4.4 Reacciones de copolimerización estireno-metacrilato de metilo en pro	esencia del
complejo Cp*RuCl(η^2 -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃)(3) como catalizador	
4.4.1 Determinación de las relaciones de reactividad por el método Ke	len-Tudós
Extendido.	
4.4.2 Determinación de las relaciones de reactividad por el método de	Volker Jaacks
4.4.3 Análisis térmico de los copolímeros PS-co-PMMA	
4.5 Copolímero en bloques PS- <i>b</i> -PEEMA ω-Bromado	
4.6. Copolímero en bloques PS-b-PAMA	
4.7 Sintesis y purificación del copolimero PS-b-PEEMA empleando PSo	v-Cl como
macroiniciador	
4.8 Copolímero en bloques PS-b-PMMA.	
CONCLUSIONES	
PERSPECTIVAS DE TRABAJO	
ANEXO	
BIBLIOGRAFIA	

•

Lista de	Figuras	
Figura	Título	Página
Figura 1	1 Representación esquemática de la dependencia de la conversión con el tiempo en coordenadas lineales y semilogarítmicas.	16
Figura 1	2 Comportamiento del DPn versus conversión. Efecto de la presencia de reacciones de transferencia o de una lenta iniciación sobre el \overline{M}_n e IPD, para una cinética donde $[M]_0 = 1$ M, $[I]_0 = 0.01$ M y con una constante de iniciación y de transferencia 100 veces más pequeña que la de propagación	16
. Figura 1	 Materiales poliméricos preparados mediante polimerización radicálica viviente/controlada. 	20
Figura 1	.4 Ejemplo de iniciadores usados en la polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa.	22
Figura 1	.5 Ligantes bidentados para catalizadores de cobre activos a ATRP.	26
Figura 1	.6 Ligantes tridentados, tetradentados y hexadentados para catalizadores de cobre activos a ATRP.	28
· Figura 1	.7 Complejos de coordinación u organometálicos de Ru (II) como catalizadores activos en ATRP.	31
- Figura 1	.8 Reacción general de la acción catalítica del complejo metálico en ATRP.	35
Figura 3	.1 Cloro $η^2$ -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II): Cp*RuCl($η^2$ -CH ₂ =CHCN)(PPh ₃) (3).	66
Figura 4	.1 Condiciones de reacción de polimerización de estireno vía ATRP.	74
Figura 4	.2 Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) del PS ($\overline{M}_n = 10,600$ IPD = 1.25) obtenido vía ATRP. (experimento D)	76
Figura 4	.3 Curvas de GPC normalizadas de algunos polímeros de estireno, Tabla 4.1	77
. Figura 4	 .4 Dependencia de la conversión del monómero respecto al tiempo en la polimerización de BA por ATRP en tolueno a 85 °C. [BA]₀ = 6 M, [EtBrPr]₀ = 30 mM, [3]₀ = 15 mM, [Bu₂NH]₀ = 154 mM. 	79
• Figura 4	 .5 Gráfica semilogarítmica de la cinética de polimerización de BA por ATRP en tolueno a 85 °C. [BA]₀ = 6 M, [EtBrPr]₀ = 30 mM, [3]₀ = 15 mM, [Bu₂NH]₀ = 154 mM. 	79
Figura 4	 Dependencia del M_{n (GPC}) y del IPD en función de la conversión de monómero en la polimerización de BA por ATRP en tolueno a 85 °C. [BA]₀ = 6 M, [EtBrPr]₀ = 30 mM, [3]₀ = 15 mM, [Bu₂NH]₀ = 154 mM. 	80
Figura 4	.7 Esquema de reacción de copolimerización del PS-co-PBA.	81
Figura 4	.8 Curvas de GPC de los copolímeros PS-co-PBA, normalizadas (detector de IR).	83
Figura 4	4.9 Espectro de 'H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) del copolímero PS- <i>co</i> -PBA ($\overline{M}_n = 10,300$, IPD = 1.25) obtenido vía ATRP.	84
Figura 4.10	Espectros de ¹ H RMN del homopolímero BA (12h, 61% conv.) y del copolímero PS- <i>co</i> -PBA (1) de la Tabla 4.2 .	85

Figura 4.11	Zona del grupo carbonilo en los espectros de ¹³ C-RMN de los copolímeros PS- <i>ca</i> -PBA de la Tablas 4.2	86
Figura	Gráfico obtenido a partir de los datos de la ecuación de Kelen-	88
4.12	Tudós para la copolimerización PS-co-PBA (*) resultados	-
Figura	Gráfico de Jaacks de la copolimerización de PS-co-PBA por	91
4.13	(a) [Estireno] ₀ /[BA] ₀ /[EtBrPr] ₀ /[Bu ₂ NH] ₀ /[Ru]) ₀ =	
	4.2/1.4/0.056/0.28/0.028 M.	
	(b) [Estireno] ₀ /[BA] ₀ /[EtBrPr] ₀ /[Bu ₂ NH] ₀ /[Ru] ₀ = $1.5/4.5/0.060/0.30/0.030$ M	
Figura	Curvas del análisis termogravimetrico (TGA) del copolímero PS-	93
4.14	co-PBA a diferentes composiciones.	
Figura 4.15	Termogramas de DSC de los copolímeros PS-co-PBA de diferentes composiciones, ver Tabla 4.7.	94
Figura 4.16	Esquema de reacción de copolimerización del PS-co-PMMA.	96
Figura 4.17	Curvas de GPC de los copolímeros de PS-co-PMMA, normalizadas.	97
Figura	Configuraciones de la triada SMS: (a) sindiotáctica, (b) atáctica,	98
4.18	(c) isotáctica.	
Figura	Espectros de ¹ H-RMN del homopolímero PMMA (obtenido por	99
4.19	ATRP con $M_{n \text{ (exp)}} = 11,900$ e $M_{w}/M_{n} = 1.06$) y del	
	copolímero PS-co-PMMA correspondiente al experimento 19	
T .	Tabla 4.8	
Figura	Gratico obtenido a partir de los datos de la ecuación de Kelen-	101
4.20	Tudos para el copolimero PS-co-PMMA (*) resultados	
Figure	experimentales, () regresion lineal.	102
rigura 1 21	ATPD Alimentación	105
4.21	(a) [Estireno]/[MMA]/[EtBrPr]/[Bu-NH]/[Bu])=	
	4.68/1.56/0.062/0.312/0.0312 M	
	(b) [Estireno] α [MMA] α [EtBrPr] α [Bu ₂ NH] α [Ru] α =	
	1.66/4.97/0.066/0.331/0.0331 M	
Figura 4.22	Esquema de fragmentación propuesto para el PMMA ω-clorado.	105
Figura	Esquema de reacción propuesto para la disociación observada	106
4.23 Eigung	cuando el PMIMA @-bromado fue calentado a 150°C.	107
rigura	Curvas del analisis termogravimetrico (TGA) del copolimero PS-	107
4.24 Figure	Espectros de DSC del DS co PMMA de diferentes	108
4.25	composiciones	100
Figura	Estequiometría de la reacción de conolimerización en bloques	110
4.26	entre PS v EEMA.	110
Figura	Espectro de ¹ H-RMN del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA (en acetona-	111
4.27	d6, t.a.).	

Figura 4.28	Curvas de GPC normalizadas del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA con sus respectivos valores de $\overline{M}_{n (GPC)}$, y $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$, usando los detectores UV e IR.	112
Figura 4.29	Curvas de GPC del PS macroiniciador, del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA y del copolímero PS- <i>b</i> -PAMA normalizadas, con sus respectivos valores de $\overline{M}_{n \text{ (exp)}}$, y $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$. (Detector IR)	113
Figura 4.30	Termograma del copolímero PS-b-PEEMA obtenido por ATRP.	114
Figura 4.31	Espectro FTIR del copolímero PS-b-PEEMA obtenido por ATRP.	115
Figura 4.32	Espectro de ¹ H-RMN del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA (en acetona- d6, t.a.).	116
Figura 4.33	Curvas de GPC normalizadas del copolímero PS- <i>b</i> -PAMA con sus respectivos valores de $\overline{M}_{n \text{ (GPC)}}$, y $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$, usando los detectores UV e IR	117
Figura 4.34	Curvas de GPC del PS macroiniciador y del copolímero PS- <i>b</i> - PEEMA y del copolímero PS- <i>b</i> -PAMA normalizadas, con sus	118
Figura 4.35	respectivos valores de $\overline{M}_{n \text{ (GPC)}}$, y M_w / M_n . (Detector IR). Termograma del copolímero PS- <i>b</i> -PAMA obtenido por ATRP.Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) del copolímero PS- <i>b</i> - PEEMA (47.6/52.4)	119
Figura 4.36	Espectro FTIR del copolímero PS-b-PAMA obtenido por ATRP.	120
Figura 4.37	Espectro de ¹ H-RMN del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA (en acetona- d6, t.a.)	122
Figura 4.38	Curvas de GPC normalizadas del PS- ω Cl macroiniciador y del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA ω -clorado, con sus respectivos valores de \overline{M}_{r} (GPC), y \overline{M}_{r} / \overline{M}_{r} (Detector IR)	122
Figura 4.39	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA $(57.2/42.8)$.	124
Figura 4.40	Esquema de descomposición del copolímero PS- b -PEEMA en solución de CDCl ₃ .	125
Figura 4.41	Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) de los productos de descomposición del copolímero PS- <i>b</i> -PEEMA después de 2 días en solución de CDCl ₃ .	125
Figura 4.42	Estequiometría de la reacción de copolimerización en bloques entre PS y MMA	126
Figura	Curvas de GPC del PS macroiniciador y del copolímero PS-b-	127
4.43 Figura 1 11	PMMA normalizadas, con sus respectivas M_{n} (GPC), y M_{w}/M_{n} : Espectro de ¹ H-RMN (CDCl ₃ , t.a.) del copolímero PS- <i>b</i> -PMMA de composición experimental 25/75	127
4.44 Figura 4.45	Termograma del copolímero PS- <i>b</i> -PMMA 75/25 obtenido por ATRP.	128

Lista de Tablas

Tabla	Título	Página
Tabla 1.1	Comparación de los sistemas SFRP, ATRP y RAFT.	19
Tabla 1.2	Propiedades físico- térmicas en copolímeros dependiendo de su estructura.	40
Tabla 4.1	Diferentes síntesis del PS macroiniciador	75
Tabla 4.2	Cinética de polimerización del PBA	78
Tabla 4.3	Datos de la copolimerización de estireno-acrilato de butilo bajo condiciones de ATRP.	82
Tabla 4.4	Composición de alimentación y composición obtenida en los copolímeros PS- <i>co</i> -BA, así como los parámetros de las ecuaciones empleadas por el método Kelen-Tudós Extendido.	87
Tabla 4.5	Cálculo de la $r_{\rm S}$ por el método de Jaacks en la copolimerización PS- <i>co</i> -PBA.	89
Tabla 4.6	Cálculo de la r _{BA} por el método de Jaacks en la copolimerización PS-co-PBA.	90
Tabla 4.7	Comparación de relaciones de reactividad para la copolimerización de estireno (M_1) con BA (M_2)	91
Tabla 4.8	Datos del análisis termogravimetrico para el sistema PS-co- PBA	93
Tabla 4.9	Datos de la copolimerización de estireno-metacrilato de metilo bajo condiciones de ATRP.	96
Tabla 4.10	Composición de alimentación y composición obtenida en los copolímeros PS-co-PMMA así como los parámetros de las ecuaciones empleadas por el método Kelen–Tudós Extendido	100
Tabla 4.11	Cálculo de la r _S por el método de Jaacks en la copolimerización PS- <i>co</i> -PMMA	102
Tabla 4.12	Cálculo de la r _{MMA} por el método de Jaacks en la copolimerización PS- <i>co</i> -PMMA.	103
Tabla 4.13	Comparación de relaciones de reactividad para la copolimerización de estireno (M_1) con MMA (M_2)	104
Tabla 4.14	Datos del análisis termogravimetrico para el sistema PS-co- PMMA.	106

Abreviaturas

AIBN: Azobisisobutironitrilo AMA: Acido metacrílico Al(O-i-Pr): Isopropóxido de aluminio ATRA: Adición Radicálica por Transferencia de Átomo ATRP: Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo **BIO-BEADS:** perlas porosas de estireno divinilbenceno n-BA: Acrilato de Butilo n-BMA: Metacrilato de Butilo Bu₂NH: Dibutilamina C-X: Enlace carbono halógeno **Cp***: Pentametilciclopentadienilo **Cp**: Ciclopentadienilo CRP: Polimerización Radicálica Controlada **DMF**: Dimetilformamida DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry) DPn: Grado de polimerización promedio EEMA: Metacrilato de etoxietilo EKT: Kelen-Tudós Extendido EtBrPr: 2-Bromo propionato de Etilo EtCIPr: 2-Cloro propionato de Etilo f: Eficiencia del iniciador FR: Finemman-Ross FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo GPC: Cromatografía de Permeación en Gel HEMA: (2-metacrilato de hidroxietilo) Ind: Indenilo [I]: Concentración del iniciador [I]₀: Concentración inicial del iniciador IFR: Finemman-Ross Invertido **IPD**: Índice de Polidispersidad, $\overline{M}_{w} / \overline{M}_{n}$ Kact: Constantes de activación (mol/seg) K_{desact}: Constantes de desactivación (mol/seg) Keq: Constante de equilibrio \mathbf{K}_{p}^{app} : Constante aparente de velocidad de polimerización (seg⁻¹) K_p: Constante de velocidad de propagación (mol/seg) Kt: Constante de terminación (mol/seg.) KT: Kelen-Tudós In([M]₀/[M]): Logaritmo natural de la relación entre la concentración inicial de monómero respecto la concentración de un monómero a un tiempo dado. L: Ligante mL: mililitros mmol: milimoles M: Molaridad (mol/L) MA: Acrilato de Metilo

MBSC: Cloruro de metoxi bencen sulfonilo

MeAI(ODBP)₂: (metil-bis-(2,6-di-tert-butilfenoxido)

MMA: Metacrilato de Metilo

[M]: Concentración de monómero

[M]₀: Concentración inicial de monómero

[M]*: Concentración de especies activas

 \overline{M}_{n} (exp): Peso molecular promedio en número experimental

 \overline{M}_{n} (th): Peso molecular promedio en número teórico

Mⁿ⁺¹: Complejo metálico en su estado de oxidación (n+1)

M_w: Peso molecular promedio en peso

MH: Mao-Huglin

ML: Mayo- Lewis

µL: Microlitros

PMA: Polimetacrilato

PMMA: Polimetacrilato de metilo

PPh₃: Trifenil fosfina

PRE: Efecto del Radical Persistente

PS: Poliestireno

PS-b-PAMA: Copolímero de poliestireno-bloque-poliacido metacrílico

P_n*: Radicales propagantes

Pn-X: Especie durmiente

RAFT: Polimerización por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible **r**_{BA}: relaciones de reactividad del acrilato de butilo

r_{MMA}: relaciones de reactividad de MMA

¹**H RMN**: Resonancia Magnética Nuclear de Protón

¹³C RMN: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13

³¹**P RMN**: Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo 31

rs: relaciones de reactividad de estireno

SFRP: Polimerización mediada por radicales estables tipo nitróxido (NMP)

V_p: Velocidad de polimerización (L/mol.seg)

T: Temperatura (°C)

TEMPO: 2,2,6,6 tetrametil de 1-piperidinoxi

Tg: Temperatura de transición vítrea

TGA: Análisis Termogravimetrico

THF: Tetrahidrofurano

TM: Tidwell-Mortimer

Tp: Hidro tris-pirazoloil borato

Detector UV: detecta las señales de polímeros con dobles enlaces conjugados

ω: posición final en la cadena de un polímero

a: posición inicial en la cadena de un polímero

η: parámetro empleado en el método EKT

 ζ : Parámetro empleado en el método EKT

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se presenta el estudio del complejo organometálico de estructura medio sándwich Cp*Ru(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (**3**) como catalizador en reacciones de homopolimerización y copolimerización mediante la polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (ATRP). Respecto a las reacciones de homopolimerización, se estudió la cinética de polimerización de acrilato de butilo (BA) con el sistema iniciante formado por el complejo **3**, 2-bromopropionato de etilo (EtBrPr) y dibutilamina (Bu₂NH), se encontró que la polimerización tuvo un comportamiento viviente/controlado como lo evidenció el hecho de que la reacción siguió una cinética de polimerización de primer orden respecto a la concentración de monómero, los pesos moleculares promedio en número (\overline{M}_n 's) presentaron un crecimiento casi lineal respecto la conversión de monómero y con valores de índices de polidispersidad (IPD) relativamente bajos.

Se demostró que el catalizador **3**, en conjunción con el EtBrPr como iniciador y Bu₂NH como cocatalizador o aditivo, fue eficiente para sintetizar poliestireno (PS) α - ω funcionalizado con los fragmentos de iniciador y con un grado de polimerización determinado por la relación [Estireno]₀(% conv)/[EtBrPr]₀, con valores de índices de polidispersidad estrechos. Esta síntesis pudo efectuarse a nivel preparativo a escala de gramos, lo que permitió que el PS así sintetizado fuera utilizado como macroiniciador para los estudios en la síntesis de copolímeros en bloques.

Respecto a las reacciones de copolimerización, se estudiaron las copolimerizaciones simultáneas de los siguientes pares de monómeros: estireno/acrilato de butilo y estireno/metacrilato de metilo (MMA). Para la copolimerización del primer par, se encontró que el catalizador **3**, junto con EtBrPr y Bu₂NH, promovió la copolimerización radicálica controlada, como lo evidenciaron los pesos moleculares promedio en número bajos y los índices de polidispersidad estrechos, así como las composiciones experimentales fueron cercanas a las de alimentación. Las relaciones de reactividad r_S y r_{BA} se

calcularon por los métodos de Kelen-Tudós extendido y Volker Jaacks, encontrando los valores de $r_{\rm S} = 0.0737$ y $r_{\rm BA}=0.615$ por EKT y $r_{\rm S} = 1.13$ y $r_{\rm BA}=0.304$ por Jaacks. Se considera que los valores de reactividad obtenidos por el método de Jaacks son más confiables que los obtenidos por el método EKT debido a que estos valores coinciden con los determinados por otros métodos de copolimerización (radicales libres, ATRP y Polimerización mediada por radicales estables tipo nitróxido) para el par PS-*co*-PBA. El valor obtenido del producto de las relaciones de reactividad ($r_1.r_2$) por el método de Jaacks sugiere que la distribución monomérica es predominantemente al azar.

Respecto a la copolimerización de PS-*co*-PMMA, el análisis de los \overline{M}_n 's, de los IPD's y de la composición molar de los comonómeros, indican que la reacción de copolimerización con el complejo **3** como catalizador procede de manera controlada. Las relaciones de reactividad fueron $r_S = 0.9996$ y $r_{MMA} = 0.8296$ por el método EKT y $r_S = 0.9512$ y $r_{MMA} = 0.4747$ por Jaacks, presentaron valores similares respecto a la r_S y distintos con respecto a la r_{MMA} , sin embargo, estos valores en general son diferentes a los reportados en la literatura por otros métodos de copolimerización. El producto de las relaciones de reactividad sugiere una distribución predominantemente al azar por ambos métodos, lo cual es apoyado por el análisis del ¹H-RMN.

Utilizando el PS-ωBr funcionalizado como macroiniciador, sintetizado vía ATRP con el complejo **3** como catalizador, se realizó la síntesis de los copolímeros en bloques: poliestireno-*block*-polimetacrilato de etoxietilo (PS-*b*-PEEMA), poliestireno-*block*-poliácido metacrílico (PS-*b*-PAMA) y poliestireno-*block*-polimetacrilato de metilo (PS-*b*-PMMA). El metacrilato de etoxietilo (éster hemiacetal) es la forma protegida del grupo ácido en el ácido metacrílico y se recurrió a éste monómero para evitar la desactivación del catalizador por la coordinación al centro metálico del grupo ácido. Los resultados obtenidos mediante ¹H-RMN, IR, GPC, y DSC, demostraron la obtención de copolímeros en bloques PS-*b*-PEEMA y PS-*b*-PAMA, sin embargo se obtuvieron contaminados con residuos de macroiniciador y/o macroiniciador dimerizado. Se realizó la purificación del copolímero PS-*b*-PEEMA por GPC a nivel preparativo

logrando eliminar buena parte de PS macroiniciador (según la espectroscopia de ¹H-RMN), sin embargo se observó que el grupo hemiacetal es inestable en solución de cloroformo transformándose a un grupo anhídrido y dando lugar a la formación del copolímero en bloques poliestireno-*block*-anhídrido glutárico.

Por último se realizó la síntesis del copolímero en bloques PS-*b*-PMMA partiendo de PS-ωBr como macroiniciador. El copolímero obtenido fue caracterizado por ¹H-RMN, GPC y DSC, observándose la presencia de macroiniciador residual.

<u>CAPÍTULO 1</u>

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes y generalidades

En los últimos años la ciencia y la tecnología de polímeros han avanzado de manera importante ya que numerosos materiales poliméricos con composición, arguitectura y funcionalidades bien definidas han sido creados gracias a la continua investigación de las reacciones de polimerización.^[1] Uno de los métodos más efectivos para el diseño de estos polímeros es la polimerización viviente. El primer ejemplo de aplicación de éste método fue reportado por Szwarc en 1956 en la polimerización aniónica de estireno con naftalenuro.^[2,3] La polimerización viviente esta libre de reacciones de terminación y de reacciones laterales como la transferencia de cadena y puede generar entonces polímeros de arquitecturas y pesos moleculares bien definidos, de forma tal, que cada molécula de iniciador generará una cadena de polímero en crecimiento, y el peso molecular promedio en numero (\overline{M}_n) estará determinado por la relación [monómero]₀/[iniciador]₀. Cuando la velocidad de iniciación es igual o mas rápida que la de propagación, las cadenas poliméricas crecerán al mismo tiempo dando como resultado índices de polidispersidad (IPD's) estrechos (relación de peso molecular promedio en peso sobre peso molecular promedio en número, $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$, de alrededor de 1.1).

El desarrollo de las técnicas de polimerización radicálica controlada, ocurrida en la década de los 90's, SFRP (Polimerización mediada por radicales estables tipo nitróxido), ATRP (Polimerización radicálica por transferencia de átomo) y RAFT (Polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible), se asemejan en mucho a una polimerización viviente. Sin embargo, éstas no pueden considerarse estrictamente como polimerizaciones vivientes, debido a que las reacciones de terminación bimolecular no se eliminan completamente. Para diferenciar la polimerización viviente verdadera de una radicálica viviente, emplea el término "polimerización radicálica se viviente/controlada".

Todas las polimerizaciones vivientes están basadas en un principio general formulado por Otsu en 1982; que es, el establecimiento de un rápido equilibrio dinámico entre una diminuta cantidad de radicales reactivos (especies en propagación) y una gran mayoría de especies temporalmente desactivadas (llamadas especies durmientes).^[4]

1.2 Fundamentos de la polimerización radicálica viviente/controlada (CRP)

La síntesis de polímeros bien definidos requiere que todas las moléculas de iniciador inicien simultáneamente el crecimiento de cadenas y preserve una probabilidad similar de crecimiento de las cadenas hasta el final de la polimerización; esto requiere que la iniciación sea mas rápida que la propagación y la contribución de las reacciones de terminación y transferencia deban ser insignificantes.^[5,6]

Para que una polimerización radicálica se pueda definir como una polimerización radicálica viviente/controlada se deben cumplir los siguientes requisitos.

La velocidad de polimerización (V_p) debe ser de primer orden respecto a la concentración del monómero ([M]) e independiente de la concentración de especies activas propagantes ([P]*) a lo largo de la polimerización (ecuación 1.1). Esto lo indica la correlación lineal del gráfico de ln[M]₀/[M] en función del tiempo (Figura 1.1). Mientras que la propagación en un sistema radicálico convencional es de primer orden con respecto a la concentración de radicales y de primer orden respecto la concentración de monómero, (ecuación 1.2).

$$\ln \frac{[M]_{0}}{[M]} = k_{p} [P^{*}]t = k_{p}^{app} t$$
 (1.1)

Donde k_p es la constante de propagación

$$V_{p} = -\frac{d[M]}{dt} = k_{p}[P*][M]$$
(1.2)

Cuyo gráfico de la función se ilustra en la Figura 1.1:



Figura 1.1. Representación esquemática de la dependencia de la conversión con el tiempo en coordenadas lineales y semilogarítmicas.

 El control de la polimerización permite la obtención de polímeros con un grado de polimerización (DPn) predeterminado^[7]:



 $DPn = \frac{M_{n}}{M_{0}} = \frac{\Delta[M]}{[I]_{0}} = \frac{[M]_{0}}{[I]_{0}} (conversion)$ (1.3)

Figura 1.2 Comportamiento del DPn versus conversión. Efecto de la presencia de reacciones de transferencia o de una lenta iniciación sobre el \overline{M}_n e IPD, para una cinética donde [M]₀ = 1 M, [I]₀ = 0.01 M y con una constante de iniciación y de transferencia 100 veces más pequeña que la de propagación. ^[1]

- Los \overline{M}_n 's_(GPC) presentan una evolución lineal respecto a la conversión del monómero. La línea recta indica un crecimiento constante de todas las cadenas en el medio de reacción (**Figura 1.2**). Las contribuciones de las reacciones laterales, tales como terminación y transferencia de cadena se incrementan con el aumento en la longitud de la cadena y pueden, sin embargo, ignorarse para cadenas suficientemente cortas.
- Los índices de polidispersidad (IPD's) deben disminuir con la conversión de monómero, para sistemas que presenten una eficiencia de iniciación adecuada y un rápido intercambio entre especies involucradas en el equilibrio de reacción.
- La funcionalidad terminal de las cadenas no es afectada por una iniciación lenta.
- El efecto del radical persistente es la característica más importante en SFRP y ATRP.

Otro factor a considerar para obtener un buen control de \overline{M}_n y valores estrechos de IPD's es la homogeneidad del medio de reacción. Se ha observado que en sistemas catalíticos heterogéneos se presentan valores de IPD's altos, este es un comportamiento similar al que se tiene cuando hay una solubilidad pobre del iniciador.^[1]

Los pesos moleculares promedio en número (\overline{M}_n) , deben de ser directamente proporcionales a la conversión. Por su parte las distribuciones de los pesos moleculares deben estar en el intervalo de 1.01 a 1.50. Los polímeros obtenidos presentan en sus extremidades sitios activos (extremos funcionalizados), específicamente uno de los extremos (posición ω), queda funcionalizado con el átomo de halógeno proveniente del iniciador, que puede reiniciar la polimerización de un segundo monómero con la finalidad de sintetizar un copolímero.

La CRP tiene la posibilidad de controlar arquitectura, composición y funcionalidad de polímeros y copolímeros. A la fecha se consideran tres diferentes métodos importantes que han logrado que la polimerización radicálica viviente/controlada actúe de manera eficaz, los cuales son:^[5,6.]

- a) Polimerización mediada por radicales estables tipo nitróxido (SFRP).^[8,9]
- b) Polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (*RAFT*).^[10,11]
- c) Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP).^[12,13]

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y limitaciones entre ellas, éstas se ilustran en la **Tabla 1.1** comparando cuatro características típicas, que incluyen el rango de monómeros polimerizables, condiciones de reacción (temperatura, tiempo, sensibilidad a impurezas, etc.), la naturaleza de grupos atómicos transferibles finales, y varios aditivos tales como catalizadores y aceleradores.

La CRP ha incursionado satisfactoriamente en la extensa área de los copolímeros, presentando innumerables aplicaciones, como en: la síntesis de nuevos cristales líquidos obtenidos por ATRP, en la síntesis de materiales compuestos (híbridos)^[14] con propiedades mejoradas en cuanto a resistencia al impacto, compatibilizadores de mezclas,^[15,16] en emulsificantes,^[17,18] elastómeros termoplásticos^[19], síntesis de copolímeros tipo estrella con aplicaciones especializadas,^[20] en óptica,^[21] biosensores,^[22] en medicina en la síntesis de aminoácidos,^[23] en la agricultura como surfactantes,^[24] etc.

Características	SFRP	ATRP	RAFT
Monómeros	Estireno con TEMPO (2,2,6,6 tetrametil-1- piperdiniloxi) también acrilatos y acrilamidas usando nuevos nitróxidos No metacrilatos	Casi todos los monómeros vinílicos activados. No acetato de vinilo	Casi todos los monómeros vinílicos.
Condiciones	T elevadas (>120°C para TEMPO) sensible al oxígeno	Grandes intervalos de T (-30 a 150°C). Algo de tolerancia al O ₂ y a los inhibidores con Mt ⁿ	Temperaturas elevadas para monómeros menos reactivos Sensible al oxígeno
Iniciadores/ Grupos finales	Alcoxiaminas. Térmicamente inestable. Relativamente cara. Requiere química radicálica para transformaciones. Puede actuar como estabilizador.	 (Pseudo)halogenuros térmica y fotoquimicamente estables. Barata y disponible. Cualquiera S_N, E o química radicálica para transformaciones. Intercambio de halógeno para incrementar la propagación cruzada. 	Ditioesteres, yoduros y metacrilatos poco estables térmicamente y poco fotoestables. Relativamente caro. Química radicálica para transformaciones. El polímero adquiere color y olor.
Aditivos	No son necesarios NMP puede acelerarse con compuestos acilos.	Los catalizadores con metales de transición deberían removerse y reciclarse. Puede o no usar aditivos, generalmente bases de Lewis.	Iniciadores radicálicos convencionales, puede disminuir la funcionalidad final. Puede producir nuevas cadenas

Tabla 1.1 Comparación de los sistemas SFRP, ATRP y RAFT.

El desarrollo de los métodos de CRP^[25] ha abierto nuevas expectativas para el diseño y desarrollo de nuevos materiales (ingeniería macromolecular), siendo factible sintetizar materiales en función de su composición, la presencia de grupos funcionales y la topología. (**Figura 1.3**)^[5,6,26] Para lograr la síntesis de estos nuevos materiales, se puede recurrir al uso combinado de los métodos de CRP con otros procedimientos de polimerización (que pueden ser o no, vivientes/controlados) como son las polimerizaciones por apertura de anillo, metátesis por apertura de anillo, iónicas, por coordinación, o los procesos radicálicos convencionales.



Figura 1.3 Materiales poliméricos preparados mediante polimerización radicálica viviente/controlada.

1.3 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)

Es una reacción de polimerización que hasta donde se ha demostrado, procede vía radicales libres. Este método fue introducido de forma independientemente por Krzysztof Matyjaszewski^[12] y Mitsuo Sawamoto^[13] en el año de 1995, empleando diferentes sistemas catalíticos basados en complejos de Cu (I) y Ru (II) respectivamente, para la polimerización de estirenos, acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilo y dienos, produciendo polímeros con pesos moleculares predeterminados y muy bajas polidispersidades (debajo de $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.04$) y un buen control de funcionalidades.

La ATRP es una técnica muy flexible en cuanto a la tolerancia que tiene a la presencia de varios grupos funcionales y a la gran variedad de monómeros vinílicos polimerizables como lo son: ésteres acrílicos y metacrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo, estireno y sus derivados, entre otros.^[26] Es considerado un sistema multicomponente ya que está formado por el monómero, el iniciador con un (pseudo)halógeno transferible y el catalizador (compuesto de especies de metales de transición con ligantes adecuados). Algunas veces se utiliza un aditivo o cocatalizador. Para una ATRP exitosa, también deben tomarse en consideración otros factores, tales como disolventes y temperatura.

1.3.1 Iniciadores

El rol del iniciador en ATRP es el de formar las especies radicálicas iniciantes vía rompimiento homolítico del enlace activado carbono-halógeno (C-X) por el catalizador metálico. Sólo los iniciadores (halogenuros de alquilo) activos son los que reaccionan con el complejo metálico. Activos quiere decir que son aquellos halogenuros que contienen un grupo electroatractor en el carbono alfa, (ciano, carbonilos, carboxilos, etc.), los cuales estabilizan a las especies activadas por efecto inductivo y/o de resonancia. Esto significa que el iniciador debe seleccionarse cuidadosamente de acuerdo con la estructura y reactividad de los monómeros y complejos metálicos.^[5,6]

Sin embargo la estabilidad de la especie activa puede ser influenciada por el monómero a polimerizar y dar como resultado una lenta iniciación, causando incremento en los pesos moleculares y dando valores de IPD's amplios, este paso es primordial en la etapa de iniciación ya que la relación molar monómero/iniciador (M/I) en ATRP determina el peso molecular deseado, por lo que una iniciación rápida es importante para obtener polímeros con estructuras bien definidas. Los halógenos (X) en los iniciadores (R-X) son: cloro, bromo y yodo, donde la reactividad de los enlaces C-X se incrementa en el siguiente orden CI < Br < I ^[6], pero la estabilidad del enlace C-X decrece de forma inversa. Los cloruros y los bromuros han sido ampliamente usados.

Existen diferentes familias de compuestos halogenados que pueden usarse como iniciadores en ATRP. Desde CCl₄, CHCl₃, halogenuros bencílicos y alfa-halo ésteres hasta halocetonas, nitrilos, halogenuros sulfónicos, haloaminas y más.

Otra ruta de iniciación en ATRP es por medio de iniciadores típicos de la polimerización radicálica convencional (**Figura 1.4**), es decir el empleo de iniciadores que generan radicales libres como el AIBN, en conjunto con un catalizador donde el metal de transición se encuentra en un estado de oxidación más alto, por ejemplo el Cu (II). Este tipo de iniciación es llamada polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa, y la principal diferencia y a su vez ventaja es la etapa de iniciación, la cual es más rápida. La primera polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa fue en masa obteniendo poliestireno (PS) controlado, empleando el AIBN como iniciador a 130°C, los \overline{M}_n 's obtenidos se incrementaron en proporción directa a la conversión del monómero asumiendo que una molécula de AIBN forma dos cadenas poliméricas y los IPD's fueron 1.3-1.6.^[27]





Figura 1.4. Ejemplo de iniciadores usados en la polimerización radicálica por transferencia de átomo inversa.

1.3.2 Monómeros

Los monómeros que pueden ser polimerizados por ATRP satisfactoriamente son los vinílicos, básicamente los conjugados con el grupo éster como los acrilatos y los metacrilatos, así como los estirénicos. También se ha logrado polimerizar otro tipo de monómeros como aquellos que contiene grupos dienos, cianos y acrilamidas N,N-disustituidas. Este hecho atestiqua la

versatilidad y flexibilidad de la catálisis metálica para una polimerización radicálica precisa. Sin embargo, algunos monómeros menos conjugados tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo y etileno permanecen difícil de polimerizar de forma controlada.

Un aspecto importante dentro de ATRP es la constante de equilibrio (k_{eq}) de la reacción de polimerización que es única para cada monómero.

1.3.3 Catalizadores

En este tipo de polimerización, el papel más importante lo desempeña el catalizador (complejo metálico), que determina la posición de equilibrio en la transferencia de átomo y la dinámica del intercambio entre las especies activas y las durmientes. El complejo induce la activación reversible (rompimiento *homolítico*) de un enlace carbono-halógeno del iniciador y posteriormente en el polímero ω -funcionalizado, vía una reacción redox a un electrón del centro metálico. En este proceso, el centro metálico abstre el halógeno al final de la cadena y es oxidado a un solo electrón, generando así las especies radicálicas crecientes. En la reacción inversa, el complejo metálico oxidado transfiere el átomo de halógeno a las especies radicálicas propagantes, desactivándolas temporalmente. El complejo metálico de Ru (II), debería ser más estable que el complejo oxidado de Ru (III) para establecer una concentración extremadamente baja de especies radicálicas, así como una reacción reversible rápida con el halógeno.

Para que un complejo metálico presente buena actividad catalítica en ATRP, debe mostrar ciertas características, como:

- 1 El centro metálico de transición debe de tener dos estados de oxidación fácilmente accesibles por un electrón.
- 2 El centro del metal debe de tener afinidad por el halógeno (procedente del iniciador).

- 3 El metal debe expandir su número de coordinación sobre la oxidación
 y acomodar selectivamente un halógeno.
- 4 El ligante o los ligantes deben formar complejos estables con el metal de transición.

A la fecha se han empleado diversos compuestos de coordinación y/o organometálicos conteniendo metales de transición de los grupos: seis (Mo)^[28], siete (Re)^[29], ocho (Ru),^[13] (Fe)^[30], (Os)^[31], nueve (Rh)^[32], diez (Ni),^[33] (Pd),^[33] y once (Cu).^[34] A continuación se abordan diversos catalizadores, enfatizando los compuestos organometálicos de Cu y Ru, estos últimos que son los de interés en esta tesis.

1.3.3.1 Catalizadores basados en Cu (I) activos en ATRP

Los catalizadores de cobre han sido empleados extensivamente para la polimerización radicálica viviente/controlada. La mayoría de las polimerizaciones son conducidas por una mezcla de bromuro o cloruro de cobre (I) y ligantes basados en nitrógeno (Figuras 1.5 y 1.6) y en ocasiones por selectos complejos aislados. Una variedad amplia de ligantes nitrogenados se han buscado y empleado y pueden clasificarse en bidentados (L-1 a L-17, por ejemplo: bipiridinas, piridiminas, diaminas) (Figura 1.5), tridentados (L-18 hasta L-26), tetradentados (L-27 a L33) y hexadentado (L-34) (Figura 1.6). Una visión general de algunos de los ligantes se ha descrito en reportes recientes ^[35,36] y otros reportes mencionan la relación entre la estructura y la actividad de diversos ligantes. ^[37,38]

En un esfuerzo para solubilizar el catalizador, fueron introducidos grupos alquilos a lo largo de la cadena en las posiciones 4,4' de la bipiridina. Los ligantes en los complejos de Cu (I) incluyen L-2, L-3 y L-4. Se han conseguido polimerizaciones homogéneas con L-3 y L-4 independiente y casi simultáneamente por los grupos de investigación de Percec^[32] y Matyjaszewski. ^{(39]}

Las polimerizaciones homogéneas proceden mas rápido que las heterogéneas para dar poliestirenos de IPD's muy estrechos ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.05$). Un sustituyente de cadena alquílica mas grande (L-5) es igualmente eficiente.^[40] Alternativamente, las polimerizaciones homogéneas de estireno pueden llevarse a cabo regularmente con el sistema de CuBr/L-1 por adición del 10% de DMF, mientras que los IPD's fueron relativamente amplios ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.4-1.8$).^[41]

Una dificultad fue el aislamiento de los complejos de Cu(I)-bipiridina activos, sin embargo, este problema se superó con el uso de un ligante bipiridilo conteniendo sililo (L-6), el cual genera un complejo iónico (C₇₂H₉₆N₄Si₄Cu₂Br₂) mezclado con una cantidad equimolar de CuBr.^[42,43] El complejo, así como la mezcla equimolar de CuBr y L-6 muestran niveles de control similar a aquellos con L-3 y CuBr. Las especies de Cu (I) activas con ligantes del tipo bipiridina presumiblemente tienen una especie electrónica de 18 electrones, como se sugiere para los complejos similares aislados después de la polimerización de acrilato de metilo (MA) con L-4.^[44,45]



Figura 1.5. Ligantes bidentados para catalizadores de cobre activos a ATRP.

Los ligantes nitrógeno tridentados forman complejos 1:1 con cobre sin carga, en contraste para los ligantes bidentados que forman complejos iónicos tetraédricos.^[36] Se obtuvieron polímeros bien controlados de estireno y acrilato de metilo (MA) con un ligante tridentado que tiene terpiridina como sustituyente (L-18) mientras que el ligante que no tiene la terpiridina induce a una polimerización descontrolada y heterogénea.^[46] Una polimerización controlada de estireno fue reportada para un complejo de Cu (II) basado en terpiridina

 $C_{17}H_{15}N_3CuP_2F_{12}$ acoplado con Al(O-i-Pr)₃.^[47] Un ligante tridentado con dos piridinas y una amina (L-19) dio IPD's estrechos para estireno, MA y MMA $(\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1 - 1.4)$, sin embargo los valores de \overline{M}_n para PMMA fueron ligeramente mas altos que los valores calculados.^[48] Otro ligante tridentado (L-20) con dos piridinas y una imina fue efectivo para estireno y MA. Un ligante (L-21) con una molécula de piridina dio IPD's estrechos para el estireno.^[36]

Los ligantes con cuatro sitios coordinados basados en nitrógeno fueron estudiados por diferentes investigadores. Una serie de ligantes con dos partes de piridina y dos partes de amina (L-27 y L-28) fueron empleados para MMA junto con CuBr y un iniciador bromado para llevar a una polimerización controlada ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.1 - 1.4$) en presencia de Cu (0).^[49] No se observaron cambios en la tácticidad aun con el uso de ligantes guirales (L-28). Una amina tetradentada lineal (L-29) fue similarmente efectiva como la amina tridentada (L-24) para inducir rápidas polimerizaciones controladas de estireno. MA v MMA.^[50] Una amina tetradentada cíclica (L-30) dio amplios IPD's pero indujo polimerizaciones rápidas y cuantitativas de N,N-dimetilacrilamida.^[51] Se realizaron polimerizaciones controladas de estireno y acrilatos con ligantes tripodales tales como L-31^[48] y L-32^[52,53] donde proceden polimerizaciones vivientes muy rápidas de acrilatos alcanzando 80% conversión en 3 h, aún a 22°C con L-32. Un ligante tripodal con sustituyentes éster (L-33) fue empleado efectivamente por 2-(dimetilamino) etil metacrilato.^[54] Un ligante multidentado con seis sitios de coordinación posible (L-34) fue reportado para MMA en THF o en sigma-butirolactona.[55]





.











L-27

L-28



L-29



L-31

.



L-32



L-30



.

1.3.3.2 Catalizadores basados en Ru (II) activos en ATRP

Los complejos del grupo 8 de los metales de transición fueron de los primeros catalizadores que se demostraron que inducen la polimerización radicálica viviente.^[13] La polimerización de MMA en solución de tolueno a 60ºC con [RuCl₂(PPh₃)₃] (Ru-1) (Figura 1.7) como catalizador, CCl₄ como iniciador, en presencia del alcóxido MeAI(ODBP)₂ (metilaluminio-bis-(2,6-di-tert-butilfenóxido) como aditivo ó cocatalizador, dio \overline{M}_n 's controlados con valores de IPD's estrechos. A partir de este ensavo se desarrollaron diferentes catalizadores, por ejemplo para polimerizar MMA y estireno, el complejo (Ru-2) resultó más activo que su análogo con los dos átomos de cloro (Ru-1), manteniendo un buen control de la polimerización e incrementando su velocidad ^[56]. La serie de complejos de Ru de tipo metaloceno medio sándwich (Ru-3, Ru-4 y Ru-5), que poseen una configuración electrónica de 18 electrones y con geometría octaédrica distorsionada, han mostrado ser importantes catalizadores en ATRP. El catalizador con el derivado indenilo (Ru-3) da una alta velocidad de polimerización de MMA,^[57,58] el catalizador (Ru-4) es versátil en las polimerizaciones radicálicas controladas de diferentes monómeros como: MMA, estireno, y MA, usando iniciadores clorados y Al(O-i-Pr)₃ como co-catalizador obteniendo \overline{M}_n 's controlados y valores de IPD's estrechos (1.1-1.2) en polimerizaciones en solución de tolueno a 80ºC^[59]. La actividad catalítica de estos tres complejos tipo metaloceno medio sándwich incrementa en el siguiente orden **Ru-3**< **Ru-4**< **Ru-5**^[60]. El complejo con el ligante hidro-*tris*-pirazolil borato (Tp) (Ru-6), que es isoelectrónico (de 18 electrones) a los medio sándwich anteriormente comentados. induce la polimerización radicálica viviente/controlada de MMA dando polidispersidades muy estrechas (de 1.16 a 1.04).^[60,61] La serie de complejos basados en *p*-cimeno diclorados de Ru, con varias fosfinas (Ru-7) fueron usados en polimerizaciones controladas con diferentes monómeros obteniendo resultados interesantes tanto en polimerización controlada, como en la reacción de adición tipo Kharasch.[58] Otros complejos de estructura medio sándwich pero con benceno como ligante hapto seis (**Ru-8**) \acute{o} con tetralina (C₁₀H₈) (**Ru-9**) han sido estudiados, observando

que la actividad catalítica decrece en el siguiente orden: p-cimeno> benceno >tetralina.^[62] El compuesto (Ru-10), es una especie dinuclear en donde uno de los fragmentos posee estructura medio sándwich y la otra un carbeno metálico donde el rutenio es pentacoordinado, ambos fragmentos se esperaban fueran activos en ATRP y en efecto (Ru-10) resultó activo a la polimerización controlada de MMA y St.^[63] Los complejos que contienen ligantes con átomos donadores como nitrógeno y fósforo, como (Ru-11), o átomos nitrogenados como sustituyentes en el anillo indenilo como el complejo (Ru-12), son más activos que sus análogos sin nitrógeno, éstos promueven la polimerización de MMA y estireno con buena actividad y excelente control.^[64] Existen complejos catiónicos como (**Ru-13**), que han presentado buen control en las polimerizaciones de estireno.^[64] La serie de complejos conteniendo la función carbeno (Ru-14, Ru-15, Ru-16) conocidos como catalizadores de Grubbs de 1ª. 2ª y 3ª generación que son ampliamente usados en las reacciones de metátesis de olefinas y en la polimerización por metátesis, han resultado ser activos en ATRP para estireno y MMA, obteniendo valores de IPD's de 1.12.^[65] Sawamoto v colaboradores^[66] han reportado complejos de Ru con ligantes de fosfinas iónicas (Ru-18), los cuales presentan buena solubilidad en agua y metanol, disolventes que permiten polimerizar de manera controlada el 2-metacrilato de hidroxietilo (HEMA). Por último se tiene el complejo dinuclear con grupos de nitrógeno (Ru-19), este ha sido empleado en la polimerización controlada de MMA iniciada con CCl₄ dando polímeros con valores de IPD de 1.4-1.6. ^[67](Figura 1.7).



Figura 1.7. Complejos de coordinación u organometálicos de Ru (II) como catalizadores activos en ATRP.
1.3.5 Aditivos

Las polimerizaciones radicálicas son lentas en la mayoría de los casos debido a la baja concentración de las especies radicálicas, lo cual es un requisito para que se obtenga el equilibrio de especies durmientes-activas, para la polimerización radicálica viviente.

Una solución real para este problema inherente es el uso de aditivos. Algunos aditivos son necesarios para la aceleración y/o mejor control de las polimerizaciones. Los alcóxidos metálicos tales como Al(O-*i*-Pr)₃ son empleados para polimerizaciones catalizadas con Ru, Fe, Re y Cu, incrementando efectivamente la velocidad de polimerización así como valores bajos en los IPD's de los polímeros producidos. Una característica importante en ATRP es la tolerancia a una gran variedad de grupos funcionales presentes tanto en monómeros como en los disolventes usados, aunado a esto se ha observado que la adición de agua, fenol y alcoholes alifáticos han presentado un marcado efecto en el incremento de la velocidad y a veces en el control de la polimerización al usar sistemas catalíticos de Cu.^[68] El uso de aditivos o cocatalizadores tiene como finalidad acelerar la velocidad de reacción de polimerización, aunque no se ha establecido con precisión el mecanismo de acción de los diferentes compuestos que actúan como cocatalizadores dentro del ciclo catalítico de ATRP^[69]. Aminas, alcoholes, fenoles, hidroquinonas, ácidos carboxílicos, ácidos de Lewis, entre otros han sido reportados como aditivos ó catalizadores activos en ATRP.

1.3.6 Disolventes

Las polimerizaciones por ATRP pueden llevarse a cabo en masa, solución ó en sistemas heterogéneos (emulsión y suspensión). Existen diferentes disolventes usados en ATRP como benceno, tolueno^[70], anisol, difenil éter, acetato de etilo, acetona, agua, DMF, alcoholes, dióxido de carbono, etc.^[5] El disolvente en casos especiales es necesario cuando el polímero es insoluble en

el monómero, sin embargo existen algunos factores que se deben tomar en cuenta en la selección del disolvente para tratar de minimizar las reacciones de transferencia al disolvente que puedan presentarse.

Algunos de esos disolventes, por ejemplo el tolueno, son conocidos como agentes de transferencia de cadena, pero sus efectos no se han examinado bien en polimerizaciones por ATRP.

1.3.7 Temperatura y tiempo de reacción

La velocidad de polimerización en ATRP aumenta conforme se incrementa la temperatura de polimerización, debido al incremento de los valores de la constante de propagación del radical (k_p) y de la constante de equilibrio de la transferencia de átomo (k_{eq}). Obteniendo un valor mayor de la relación de k_p/k_t y un mejor control en el crecimiento del \overline{M}_n . No obstante, las reacciones de transferencia de cadena y otras pueden ser más pronunciadas a altas temperaturas.^[5,6] En general, la solubilidad del catalizador aumenta a temperaturas más altas; sin embargo el catalizador puede descomponerse con el incremento de la temperatura. La temperatura óptima de polimerización depende principalmente del monómero y del catalizador, así como del peso molecular deseado.^[71]

A conversiones altas, la velocidad de propagación disminuye considerablemente, no obstante la velocidad de cualquier reacción lateral no cambia significativamente, debido a que son independientes de la concentración del monómero. Tiempos prolongados dan conversiones casi completas y pueden no incrementar el valor de IPD ó bien los \overline{M}_n s_(GPC) pero si puede inducir la pérdida de los grupos terminales.^[72] Se recomienda que para obtener polímeros con alto contenido de grupos funcionales terminales ó para la consecuente síntesis de copolímeros en bloques, la conversión no debe exceder el 95%.^[71]

1.4 Características típicas de ATRP

Un proceso de ATRP deberá cumplir varios requerimientos:

- 1) Deberá consumir el iniciador en etapas tempranas de polimerización llevando a polímeros con grados de polimerización (DP_n) predeterminados por la relación de la concentración de monómero convertido [M] contra el iniciador introducido [I] $DPn = \frac{\Delta[M]}{[I]_n}$ (1.3)
- El numero de moléculas de monómero adicionado durante una etapa de activación debería ser pequeño, resultando en polímeros de bajas polidispersidades.
- 3) Finalmente, la contribución de las reacciones de rompimiento de cadena (transferencia y terminación) deberán ser insignificantes para polímeros con alto grado de funcionalidad final y permitirá la síntesis de copolímeros en bloques.^[68]

Para alcanzar esas tres metas, es necesario seleccionar reactivos y condiciones de reacción apropiados.

1.4.1 Mecanismo de ATRP

Una de las principales características de ATRP, es que involucra complejos organometálicos y de coordinación los cuales actúan como catalizadores o controladores de reacción. ATRP esta basado en un ciclo catalítico (**Figura 1.8**), que involucra un rápido equilibrio entre los radicales propagantes (R_n ') y la especie durmiente (R_n -X), cuya concentración esta determinada por las constantes de activación (k_{act}) y desactivación (k_{desact}).



Figura 1.8 Reacción general de acción catalítica del complejo metálico en ATRP.

Este equilibrio se establece en función de una reacción reversible de oxidación-reducción en el metal que está comprendido en el complejo, el cual activa homolíticamente el enlace C-X del iniciador y posteriormente de las especies durmientes, para generar un radical propagante y el complejo metálico en un estado de oxidación mayor. En la reacción inversa, el complejo metálico en estado de oxidación Mⁿ⁺¹ desactiva el radical en crecimiento por la transferencia del átomo de halógeno.

1.4.2 Velocidad de polimerización

En la ecuación 1.4 se representa el equilibrio dinámico de la **Figura 1.8** donde conociendo los valores de la constante de activación (k_{act}) y constante de desactivación (k_{desact}) se puede calcular la constante de equilibrio (k_{eq}), (ecuación 1.5).

$$P-X + M_t^n \xrightarrow{k_{act}} P' + M_t^{n+1}$$
(1.4)

$$k_{\rm eq} = \frac{k_{\rm act}}{k_{\rm desact}} = \frac{[P^{\bullet}][M_{\rm t}^{n+1}]}{[P-X][M_{\rm t}^{n}]}$$
(1.5)

Despejando la concentración de radicales [P*] en (1.5) y sustituyendo en la ecuación de velocidad de polimerización (1.2), resulta en la ecuación (1.6) que expresa la velocidad de polimerización en ATRP.

$$V_{p} = k_{p} [\mathbf{M}][\mathbf{P}] = k_{p} k_{eq} [\mathbf{M}][\mathbf{P}-\mathbf{X}] - \frac{[\mathbf{M}_{t}^{n}]}{[\mathbf{M}_{t}^{n+1}]} = k_{p}^{app} [\mathbf{M}]$$
(1.6)

Para que la ecuación 1.6 se cumpla adecuadamente también es necesario considerar que la contribución de terminación (combinación y desproporcionación), sea pequeña (típicamente un 5 a 10% al inicio de la polimerización),^[6,73,74] y suponer un rápido equilibrio entre las especies activas y durmientes, que es necesario para observar bajos valores de IPD's. Estudios cinéticos de la polimerización vía ATRP para estireno,^[68] MA^[75]y MMA^[76] bajo condiciones homogéneas y empleando catalizadores a base de Cu (I), indican que la velocidad de polimerización es de primer orden respecto a la concentración de monómero, iniciador y catalizador Cu (I) y de un orden inverso y más complejo respecto [Cu (II)].

1.4.3 El peso molecular (\overline{M}_n) y la distribución de los pesos moleculares (IPD).

El \overline{M}_n de un material polimérico sintetizado vía ATRP, puede ser predeterminado mediante la relación del consumo de monómero y la concentración inicial del iniciador [*I*]₀. Se han sintetizado satisfactoriamente polímeros y copolímeros bien definidos con \overline{M}_n de 1000 a 150,000 y en algunos casos arriba del millón.^[77] No obstante, las reacciones de terminación y otras reacciones laterales están presentes en bajas proporciones en ATRP y se vuelven más importantes mientras más alto sea el \overline{M}_{n} .^[5, 6]

El IPD, se refiere a la distribución de las longitudes de las cadenas poliméricas formadas. En una polimerización bien controlada el valor de IPD es usualmente menor a 1.5, la ecuación 1.7 determina como varía el IPD suponiendo una baja o nula presencia de reacciones de terminación o transferencia.^[71]

$$\frac{\overline{M_{w}}}{\overline{M_{n}}} = 1 + \left(\frac{([I]_{0} - [I]_{t})k_{p}}{k_{desact}[X - M_{t}^{n+1}]}\right) \left(\frac{2}{p} - 1\right)$$
(1.7)

Cuando se alcanza una conversión completa (p=1) con una iniciación total, la ecuación 1.7 se simplifica a la ecuación 1.8.

$$\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = 1 + \left(\frac{k_p[I]_0}{k_{desact}[X - M_t^{n+1}]}\right)$$
(1.8)

Donde $[I]_0$ es la concentración inicial del iniciador, $[X-M_t^{n+1}]$ es la concentración de la especie desactivadora (catalizador en estado de oxidación n+1), k_p y k_{desact} , son las constantes de propagación y desactivación respectivamente.

De esta manera, para un monómero dado, un catalizador que desactiva las cadenas en crecimiento rápidamente, (menor relación de k_p/k_{desact}) resultará en un polímero con valores de IPD's bajos. Otras predicciones de la ecuación 1.8 son la obtención de valores de IPD's altos para cadenas cortas (mayor la [/]₀) y la disminución de los valores de IPD's conforme incrementa la conversión del monómero.

La constante de velocidad de desactivación (k_{desact}) es afectada por una serie de factores, tales como el metal de transición comprendido en el

catalizador, el contraión y el ligante. Para el mismo sistema catalítico un factor importante es la labilidad del enlace halógeno-metal (*X-M*) en la especie desactivadora, siendo la encargada de transferir el halógeno a la especie activa para convertirla posteriormente en la especie durmiente, este proceso ocurre con una constante de activación (k_{act}) y una constante de desactivación (k_{desact}).^[78] En ATRP la concentración de la especie desactivadora se incrementa notablemente al inicio de la polimerización y después lentamente hasta alcanzar una concentración estacionaria con la conversión del monómero.^[79]

1.4.4 Efecto del radical persistente en ATRP

El efecto del radical persistente (PRE) es un principio que explica la alta selectividad observada para formar el producto de acoplamiento cruzado entre un radical persistente (ó de larga vida) y un radical transeúnte cuando ambas especies son generadas en iguales proporciones. Este tipo de efecto se presenta en diferentes reacciones como; reacciones de ciclación mediadas por complejos de Co, reacciones de *adición tipo Kharasch*, catalizadas por metales de transición, reacciones mediante nitróxidos y reacciones de polimerización radicálica catalizadas con metales de transición. ^[80] En los 60`s Perkins publicó el primer reporte acerca PRE, en un artículo sobre la descomposición térmica del fenil-azotrifenil-metano en benceno.^[81] Años más tarde Fischer retoma y sigue investigando sobre dicho efecto.^[82]

En el caso de las reacciones radicálicas catalizadas por metales de transición, los radicales generados presentan alta quimioselectividad minimizando las reacciones de terminación bimolecular. Tal es el caso del *metalo-radical* (Cu (II)-halógeno) ó radical persistente generado en el mecanismo de ATRP, este *metalo-radical* es generado por la transferencia del halógeno procedente del iniciador el cual interacciona con el centro metálico del catalizador sufriendo una oxidación de Cu (I) a Cu (II) generando así el *metalo-radical*, permaneciendo latente a lo largo de la reacción de polimerización, dicha especie también se le conoce como especie desactivadora, la cual es generada

junto con los radicales alquílicos (radical del iniciador) estos a su vez reaccionarán con el monómero, iniciando así la polimerización.^[1]

El PRE esta presente en la reacción de adición radicálica por transferencia de átomo (ATRA), la cual es antecesora y fundamental en el entendimiento de reacción en ATRP.

1.5 Materiales obtenidos por ATRP

Una de las características más sobresalientes de ATRP es la obtención de polímeros con \overline{M}_n 's controlados y estrechos IPD's de una amplia variedad de monómeros vinílicos bajo condiciones de reacción medias, aun en presencia de un compuesto prótico como el agua. Esto permite la síntesis de un vasto número de polímeros con estructuras controladas así como polímeros con funcionalidad final, copolímeros en bloque, polímeros en estrella, etc., donde estos son variados ampliamente en comparación con los obtenidos por otras polimerizaciones vivientes. Esto es debido primeramente a la tolerancia a varios grupos funcionales y a la polimerizabilidad/controlabilidad de varios monómeros vinílicos como se mencionó antes.

1.6 Copolímeros por ATRP

Hace algunas décadas la síntesis controlada de copolímeros estaba notablemente limitada a los procesos aniónicos y catiónicos, sin embargo el avance que se ha desarrollado en el área de la polimerización radicálica controlada ha sido de tal magnitud que a través de los diferentes métodos de polimerización, se han logrado obtener diferentes tipos de copolímeros como son: al azar, alternados, en gradientes, injertados y en bloques. En la **Tabla 1.2** se resumen algunas de las propiedades térmicas y cristalinas que permiten una diferenciación física dependiendo de la estructura del copolímero.

Copolímero	Cristalinidad	Τ _g	T _m
Azar	Mas baja que la de	Intermedia a la de	Mas baja que la de
	sus homopolímeros	los homopolímeros	sus homopolímeros
Alternado	No se afecta a menos que uno de los comonómeros sea voluminoso o con cadenas muy rígidas o flexibles	Intermedia a la de los homopolímeros	Intermedia a la de los homopolímeros
Bloques	Cada segmento	Cada segmento	Cada segmento
	presenta el	mantiene su Tg,	mantiene su Tm,
	comportamiento del	aunque un poco	aunque un poco
	homopolímero	desplazada	desplazada

Tabla 1.2 Propiedades físico- térmicas en copolímeros dependiendo de su estructura.

Muchos de los estudios que comparan la quimioselectividad en la copolimerización por radicálica convencional y por CRP, llegan a la conclusión de que es muy similar e independiente del mecanismo usado para formar los radicales.^[83,84,85,86] No obstante es notorio, que las copolimerizaciones realizadas por radicálica convencional y por CRP dan copolímeros con estructuras diferentes. En los copolímeros obtenidos por radicálica convencional las cadenas contienen diferente composición de comonómero, debido a que los comonómeros frecuentemente se consumen a diferentes velocidades (al menos que sean copolimerizados bajo condiciones azeotrópicas) y también debido a que el tiempo de vida de los radicales en crecimiento es muy corto. Como resultado, durante la polimerización, se presenta un continuo cambio en la relación de los comonómeros, y los copolímeros formados exhiben heterogeneidad química.^[6]

En cambio, por las técnicas de CRP, la mayoría de las cadenas crecen simultáneamente y a velocidades muy parecidas y por lo tanto tienen la misma composición química.

1.6.1 Copolímeros al azar o estadísticos

Copolímeros al azar pueden ser preparados por ATRP para dos monómeros que presenten relaciones de reactividad cercanas a uno. Cuando hay preferencia en la incorporación de un monómero en una CRP entonces se forman copolímeros en gradientes de manera espontánea. La composición química de los copolímeros al azar preparados por CRP es la misma que los preparados por la radicálica libre convencional.^[87,88]

La velocidad relativa de incorporación de cada monómero en un conjunto dado de comonómeros dependerá de sus relaciones de reactividad. Estas se han determinado para la polimerización radicálica de numerosos pares de monómeros.^[89]

Varios pares de metacrilatos, acrilatos y estirenos se han copolimerizado en forma estadística usando un catalizador metálico y las copolimerizaciones presentan características de un proceso viviente.^[6,100]

La copolimerización de MMA/metacrilato de butilo (*n*-BMA) fue llevada a cabo con un catalizador de cobre, pero los productos fueron de bajo peso molecular porque los experimentos fueron dirigidos a los estudios mecanísticos.^[90] La copolimerización de MMA y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) fue investigada con catalizadores de rodio y rutenio para dar copolímeros al azar, los cuales presentaron la funcionalidad hidroxilo aleatoriamente distribuidas a lo largo de las cadenas.^[91] Los copolímeros al azar entre los segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos fueron sintetizados también con catalizadores de cobre en agua.^[92]

Otros pares de monómeros, tales como estireno y acetoxiestireno,^[93] estireno y epoxiestireno,^[94] MMA y metacrilato de *n*-butilo,^[85] y N,Ndimetilacrilamida y MMA^[95] fueron copolimerizados vía ATRP. En este caso, no ^o obstante, se obtuvieron copolímeros al azar como resultado de la similitud de reactividades entre los dos monómeros.

1.6.2 Copolímeros alternados

Los copolímeros alternados pueden obtenerse de los comonómeros que presentan una tendencia espontánea a la alternancia, tal como un monómero electroaceptor fuerte (anhídrido maléico o maleimida N-sustituida) y un monómero electrodonador (estireno).^[86,96] Los monómeros sin ésta tendencia inherente a la alternancia pueden ser copolimerizados por técnicas de CRP pero en presencia de ácidos de Lewis tales como el cloruro de dietil aluminio.^[97]

El intento de copolimerizar anhídrido maléico y estireno por ATRP utilizando el CuBr/bipiridina, fue infructuoso, principalmente por la desactivación del sistema catalítico por el anhídrido maléico.^[98] Sin embargo, por SFRP usando el TEMPO como controlador, se logra la copolimerización de éstos dos monómeros, incluso a una velocidad mayor que la de la homopolimerización del estireno con la misma metodología,^[99] no obstante, se obtuvo al azar en lugar del alternado debido a la elevada temperatura del proceso. Li y colaboradores observaron que la copolimerización de derivados de maleimidas (N-(2-acetoxietil) y N-fenilmaleimida) con estireno, bajo condiciones de ATRP, da copolímeros bien definidos con una estructura predominantemente alternada, sin importar la relación de comonómero empleada.^[86]

1.6.3 Copolímeros en gradientes

Los copolímeros en gradientes son una clase especial de copolímeros que se han desarrollado prominentemente gracias al desarrollo de la ATRP^[21] En contraste a la polimerización radicálica convencional donde la diferencia en relaciones de reactividad de los comonómeros resulta en variaciones en la composición del copolímero conforme progresa la copolimerización, en CRP esta variación es vista como un cambio o definición en composición de los monómeros a lo largo de la cadena principal.

En los copolímeros en gradientes el cambio que ocurre en la relación de comonómeros se transmite a todas las cadenas individuales; la composición en el copolímero formado cambia continuamente de uno al otro extremo. Es de

esperarse que presenten propiedades físicas distintas a la de los copolímeros al azar o en bloque de la misma composición. Estos materiales en gradientes mezclan las propiedades de dos o más monómeros de un extremo del material al otro.

Se siguen dos distintas estrategias para la síntesis de copolímeros en gradientes. La primera, involucra a monómeros con reactividades muy diferentes, en este caso se habla de que los copolímeros resultantes son los llamados copolímeros en gradientes espontáneos y la segunda consiste en un proceso semicontinuo en el que uno de los dos monómeros es adicionado progresivamente dentro del reactor que contiene al otro monómero, de esta manera pueden obtenerse copolímeros en gradientes forzados o controlados.

Los grupos de Sawamoto^[100] y de Jérome^[101] han dado evidencias de la versatilidad de ATRP sintetizando copolímeros en gradientes forzados y espontáneos que fueron obtenidos al copolimerizar MMA con n-BA o con estireno, usando el complejo $Cl_2Ru(PPh_3)_3/Al$ ó el $Br_2Ni(PPh_3)_2$ como sistemas catalíticos. Matyjaszewski y colaboradores no solo copolimerizaron estireno con *n*-BA sino que incorporaron unidades monoméricas de acetato de vinilo.^[102]

1.6.4 Copolímeros en bloques

Este tipo de copolímeros han presentado gran auge en la química y física macromolecular debido a la tendencia a formar gran variedad de dominios nanoscópicos cuyas morfologías son controladas por la fracción volumen de segmentos y la totalidad de la arquitectura molecular.^[103,104,105] Los copolímeros en bloques pueden ser preparados por diferentes metodologías como; aniónica,^[106] catiónica,^[107] apertura de anillo^[108] o por polimerización por coordinación,^[109,110] pero éstos métodos requieren condiciones experimentales rigurosas como la alta pureza de los monómeros, disolventes y otros reactivos, así como bajas temperaturas. Por el contrario, los métodos de la polimerización radicálica viviente, son fáciles de llevar a cabo y son más tolerantes a la

presencia de grupos funcionales presentes en los monómeros y a pequeñas concentraciones de impurezas.

Los copolímeros en bloques pueden prepararse por polimerización radicálica controlada de uno de los monómeros seguido de la extensión de cadena con otro monómero diferente,^[87] o aislando primero el macroiniciador, que puede incluso ser sintetizado por otra técnica de polimerización controlada, para después adicionar el segundo monómero y reiniciar la extensión de cadena del macroiniciador.^[111] También, usando iniciadores multifuncionales que permitirán la obtención de copolímeros ABA o AB-en estrella o multibrazos.^[112, 113] Las aplicaciones de éstos copolímeros van desde los elastómeros termoplásticos^[114] hasta precursores para nanoestructuras de carbono.^[115]

Los primeros copolímeros en bloque sintetizados vía ATRP fueron de PMA-*b*-PS y PS-*b*-PMA reportados por Matyjaszewski y colaboradores.^[6]

La ruta tradicional para la síntesis de copolímeros en bloques AB está basada en la adición secuencial de los dos monómeros. Se ha observado en numerosos estudios que la eficiencia para obtener los copolímeros en bloque, vía NMP y ATRP es sensible a las condiciones experimentales empleadas para crecer el primer bloque como; la temperatura, conversión de monómero, uso de aditivos, etc. Es esencial detener la polimerización del primer bloque antes de consumir totalmente el monómero para prevenir la pérdida de funcionalización y el aumento de cadenas muertas. Otro factor importante que juega un papel crucial en la síntesis eficiente de copolímeros en bloque es, como en cualquier polimerización secuencial, la velocidad de propagación cruzada. El lograr una eficiente propagación cruzada no depende solamente de las constantes de velocidad de adición y propagación cruzadas del segundo monómero, sino que también depende de las constantes de equilibrio entre las especies activas y las durmientes para las dos clases de monómeros.

Por otro lado, con la metodología RAFT, una eficiente velocidad de propagación cruzada requiere que la constante de transferencia del ditioester terminal sea mayor que la velocidad de transferencia del ditioester generado al final del crecimiento del segundo bloque.^[10,116] En otras palabras, es esencial

que el primer bloque formado provea de un buen radical saliente. También, la concentración del radical iniciador en RAFT, deberá ser menor que el agente de transferencia, porque la proporción de homopolímeros muertos está directamente relacionada con la concentración del iniciador consumido.

Como consecuencia de éstos hechos, los monómeros no pueden polimerizarse en una secuencia indiscriminada, primero tiene que adicionarse el que polimerice más rápido.

La otra ruta de síntesis adicional y muy práctica, consiste primero en preparar, aislar y purificar un homopolímero, que será usado como macroiniciador para después polimerizar el segundo bloque. Éste prepolímero, puede ser preparado por cualquiera de la técnicas de CRP o por otras polimerizaciones por adición como; radicálica convencional,^[117,118] catiónica^[119,120], iónica ó de apertura de anillo.^[121,122]

Copolímeros en bloques de tipo anfifílicos como el formado por los monómeros estireno y ácido metacrílico (AMA) han sido preparados protegiendo primero el grupo ácido, ya que éstos son reactivos con los centros metálicos de los catalizadores. El copolímero poliestireno-*b*-polimetacrilato de etoxietilo (PS-*b*-PEEMA), fue primeramente sintetizado por ATRP empleando el CuBr como catalizador y el PS como macroiniciador, subsecuentemente el fragmento metacrilato es transformado en ácido metacrílico mediante la desprotección a altas temperaturas obteniéndose un copolímero bien definido.^[123]

1.7 Tratamiento cinético.

1.7.1 Ecuación para la composición molar de copolímeros.

Se considera la copolimerización de dos monómeros, M_1 y M_2 como dos especies en propagación (una como radical $M_1 \cdot$ y la otra como radical $M_2 \cdot$) y se asume que la reactividad de las especies propagantes depende solo de la

unidad monomérica al final de la cadena (referido como el final o la última unidad), solo cuatro reacciones de propagación son posibles:^[7]

$$M_{1} \cdot + M_{1} \xrightarrow{k_{11}} M_{1} \cdot (1.9)$$

$$M_{1} \cdot + M_{2} \xrightarrow{k_{12}} M_{2} \cdot (1.10)$$

$$M_{2} \cdot + M_{1} \xrightarrow{k_{21}} M_{1} \cdot (1.11)$$

$$M_{2} \cdot + M_{2} \xrightarrow{k_{22}} M_{2} \cdot (1.12)$$

Donde k_{11} es la constante de velocidad de propagación para el radical M_1 · adicionado al monómero M_1 , k_{12} es la constante de velocidad de propagación para el radical M_1 · adicionado al monómero M_2 , y así sucesivamente. La propagación de un centro reactivo por adición del mismo monómero es llamada homopropagación (1.9 y 1.12) y la propagación de un centro reactivo por la adición de otro monómero es referido como propagación cruzada (1.10 y 1.11).

El monómero M_1 desaparece de las reacciones 1.9 y 1.11, mientras que el monómero M_2 desaparece de las reacciones 1.10 y 1.12. Las velocidades de desaparición de ambos monómeros, sinónimo de sus velocidades de adición al copolímero están dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \qquad (1.13)$$
$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] \qquad (1.14)$$

Dividiendo la ecuación 1.13 entre la 1.14, se obtiene la ecuación de composición del copolímero, la cual relaciona la velocidad de consumo instantánea de los dos monómeros $(dM_1 \ y \ dM_2)$ con sus concentraciones de alimentación $[M_1] \ y \ [M_2]$:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]}$$
(1.15)

Con el propósito de eliminar los términos correspondientes a las concentraciones de M_1 y de M_2 , se considera un estado cuasi-estacionario, donde las concentraciones de estas especies permanecen constantes y la velocidad de adición de M_2 a M_1 , es decir

$$k_{21}[M_2 \cdot][M_1] = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] \qquad (1.16)$$

Combinando la ecuación 1.15 con la ecuación 1.16, se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2 \cdot][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]}{k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]}$$
(1.17)

Si la parte superior e inferior de la ecuación anterior se divide entre $k_{21}[M_2 \cdot][M_1]$ y se combinan los resultados con los parámetros r_1 y r_2 definidos por:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$
 y $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ (1.18)

finalmente se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$
(1.19)

La cual se conoce como ecuación de copolimerización o ecuación de la composición del copolímero.

1.7.2 Relaciones de reactividad

Las relaciones de reactividad monomérica son importantes valores cuantitativos para predecir la composición de copolímeros para alguna alimentación inicial en reactores batch, semi-batch o continuos y para conocer la cinética y aspectos mecanísticos de la copolimerización.

La composición del copolímero $d[M_1]/[M_2]$, representa la cantidad molar de las dos unidades monoméricas en el copolímero. La expresión $d[M_1]/[M_2]$ presentada en la ecuación 1.19, relaciona las concentraciones de los dos monómeros alimentados, $[M_1]$ y $[M_2]$, y los parámetros r_1 y r_2 representan las relaciones de reactividad de cada monómero. Cada r definida en la ecuación 1.18, es la relación de la constante de velocidad para una especie en propagación entre ella misma sobre la constante de velocidad para la adición de otro monómero.

Dependiendo de los valores de r_1 y r_2 que presentan M_1 y M_2 respectivamente, será la forma en que dichas especies podrán incorporarse a la cadena del copolímero.¹²⁴ Cuando se tiene que $r_1 = r_2 = 1$, se originarán copolímeros al azar ya que ambos monómeros muestran reactividades iguales hacia ambas especies en propagación. En el caso donde $r_1 = r_2 = 0$, se formarán copolímeros alternados como resultado de la incompatibilidad que presentan ambas especies en crecimiento hacia la homopropagación. Si se tiene que r_1 y r_2 son <1, se obtendrán copolímeros con tendencia hacia la alternancia ya que el radical en crecimiento reaccionará preferentemente con el otro monómero en vez de homopropagarse. Cuando r_1 y r_2 son >1, resultarán copolímeros en bloques o mezcla de homopolímeros, debido a que cada radical en crecimiento preferirá homopropagarse a reaccionar con la otra especie monomérica. Cuando $r_1 >> r_2$ (por ejemplo, $r_1 >> 1$ y $r_2 <<1$), ambos tipos de especies en propagación preferirán adicionarse a M_1 . En este caso la tendencia es hacia la

homopolimerización consecutiva de ambos monómeros, donde primero lo hará M_1 y posteriormente reaccionará M_2 .^[125]

Dependiendo de los valores de las relaciones de reactividad monomérica pueden observarse diferentes tipos de comportamiento en la copolimerización. La copolimerización puede clasificarse en tres tipos basados en el producto de las dos relaciones de reactividad monomérica, si r_1r_2 es la unidad, menos de la unidad o más grande que la unidad. Se le llama composición ideal (al azar), cuando $r_1r_2 = 1$, alternante cuando $r_1r_2 = 0$ y en bloques cuando $r_1r_2 > 1$.

Desde hace algunas décadas, una gran cantidad de datos en relaciones de reactividad se han acumulado en la literatura para copolímeros, especialmente el copolímero PS-*co*-PBA. Los resultados obtenidos para éste mismo copolímero por diferentes métodos o por diferentes investigadores son usualmente inconsistentes con los otros. *Las relaciones de reactividad son determinadas generalmente a bajas conversiones. Sin embargo hay algunos trabajos en copolimerización a conversiones altas que revelan evidencia experimental que las relaciones de reactividad se relacionan con la conversión bajo ciertas condiciones matemáticas.*^[126, 127]

El cambio en el medio de reacción con la conversión afecta los valores de las relaciones de reactividad. Existen diversos procedimientos para determinar las relaciones de reactividad, el método de Mayo-Lewis (ML), Finemman-Ross (FR), Finemman-Ross invertido (IFR), Kelen-Tudós (KT), Kelen-Tudós extendido (EKT), Tidwell-Mortimer (TM), Mao-Huglin (MH) y Volker Jaacks que son apropiados para bajas conversiones. Los métodos EKT y MH consideran la tendencia del comonómero y la composición del copolímero con la conversión. Por lo tanto éstos son los más útiles para la manipulación de datos a conversiones altas.^[128]

1.7.3.1 Cálculo de r_1 y r_2 mediante el método de Kelen-Tudós Extendido ^[129]

Las relaciones de reactividad se calculan usualmente de la forma diferencial de la ecuación de copolimerización convencional (ecuación 1.19)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{1 + r_1 [M_1]/[M_2]}{r_2 + [M_1]/[M_2]}$$
(1.19)

donde r_1 y r_2 son las relaciones de reactividad monómerica.

El método EKT proporciona una aproximación altamente confiable y fácilmente realizable para el cálculo de los valores exactos de *r* sin técnicas complejas de cómputo. Este mantiene la aplicabilidad de la forma simple diferencial de la (ecuación 1.19) usando $dm_1/dm_2 = y$ y asignando el valor promedio (\overline{X}) para m_1/m_2 . Siguiendo lo establecido por Walling y Briggs^[130] se asume que *z* se define por la (ecuación 1.20) como una constante:

$$\frac{1+r_1[M_1]/[M_2]}{r_2+[M_1]/[M_2]} = z \qquad (1.20)$$

Integrándola se obtiene la ecuación (1.20):

$$z = \frac{\log(1 - \zeta_1)}{\log(1 - \zeta_2)}$$
 (1.21)

donde ζ_1 y ζ_2 son las conversiones de monómero molares parciales:

$$\zeta_1 = 1 - \frac{[M_1]}{[M_1^o]} \quad y \quad \zeta_2 = 1 - \frac{[M_2]}{[M_2^o]}$$
(1.22)

Sustituyendo el promedio y para dm_1/dm_2 y un valor promedio dependiente de la conversión z para $(1 + r_1 m_1/m_2)/(r_2 + m_1/m_2)$ en la ecuación 1.19, se obtiene el promedio buscado \overline{X} para m_1/m_2 :

$$\overline{X} = \frac{y}{z}$$
(1.23)

Como se mencionó antes, la ecuación diferencial (1.19) puede usarse linealizada para la ecuación de KT:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\zeta - \frac{r_2}{\alpha} \quad (1.24)$$

donde

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{y} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (1.25)$$

En esas expresiones,

$$F = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{dM_1/dM_2} \quad \text{y} \quad G = \frac{[M_1]/[M_2]}{dM_1/dM_2} (dM_1/dM_2 - 1) (1.26)$$

Para bajas conversiones F y G están calculados sin importar datos de la conversión, no obstante para altas conversiones es incorrecto el procedimiento, es decir, se necesita una composición promedio tanto de la composición de alimentación como de la composición obtenida experimentalmente $\overline{X} = y/z$. Entonces tenemos

$$F = \frac{y}{z^2}$$
 y $G = \frac{y-1}{z}$ (1.27)

El parámetro α , el cual sirve para distribuir uniformemente y simétricamente los puntos experimentales entre 0 y 1

$$\alpha = \sqrt{F_m \cdot F_M} \quad (1.28)$$

Donde F_M y F_m son el valor mas alto y mas bajo de F calculados de los datos experimentales por la ecuación 1.27.

Para propósitos prácticos, se requiere $\zeta_{1 y} \zeta_{2}$ para calcular *z* (ecuación 1.21) éstos se obtienen por

$$\zeta_2 = w \frac{\mu + x_0}{\mu + y}$$
 y $\zeta_1 = \zeta_2 \frac{y}{x_0}$ (1.29)

Donde *w* es la conversión en peso de la copolimerización y $\mu = \mu_2/\mu_1$ es para la relación en peso molecular de monómeros ($\mu_1 y \mu_2$ son los pesos moleculares de los monómeros 1 y 2, respectivamente).

Las intersecciones del grafico η contra ξ da r_1 a $\xi = 1$ y r_2/α a $\xi = 0$.

1.7.3.2 Cálculo de r_1 y r_2 mediante el método de Volker Jaacks^[131]

La determinación de las relaciones de reactividad se simplifica usando un exceso de un monómero (M_1) a tiempos suficientemente largos hasta que los copolímeros tengan un contenido muy pequeño del otro monómero (M_2). En este caso la propagación de cadena tiene lugar casi exclusivamente por adición a los radicales poliméricos con una unidad terminal M_{1+} (P_1^*) y el consumo del monómero por la propagación de P_2^* puede despreciarse. Una relación de reactividad (r_1) se obtiene de la conversión de monómero por medio de una simple ecuación integrada la cual es valida a altas conversiones. Un cálculo es propuesto para tomar en cuenta la propagación despreciada vía P_2^* . La otra relación de reactividad (r_2) se obtiene de la copolimerización con exceso de M_2 .

Como este método usa una forma integrada de la ecuación de Mayo, éste permite la determinación de conversión de monómero directamente por cromatografía de gases de los monómeros sin reaccionar.

La determinación de las relaciones de reactividad ($r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{12}$) por el método bien conocido de Mayo-Lewis^[132], Alfrey-Goldfinger^[133] y Wall^[134] es complicado por el hecho de la competencia entre los dos monómeros M_1 y M_2 que tiene lugar simultáneamente a dos tipos diferentes de centros activos, P_1^* y P_2^* . El problema debería simplificarse considerablemente si en una copolimerización binaria existiera un sólo centro activo a un tiempo, por ejemplo, sólo P_1^* (esto significaría que las cadenas poliméricas tendrían M_1 como unidad terminal al final de la cadena propagante). En este caso tendríamos solo dos de las cuatro constantes de velocidad con k_{11} y k_{12} .

Para lograr esta simplificación en realidad es bastante trivial el uso de un gran exceso de M_1 en las copolimerizaciones. El exceso debería ser suficientemente grande para formar casi puro poli- M_1 , conteniendo sólo pocas unidades de M_2 -aisladas, las cuales se pueden ignorar en una primera aproximación el consumo del monómero por propagación de las cadenas- P_2^* finales. Unas cinéticas sencillas de segundo orden aplican para las velocidades de consumo del monómero por adición de los dos monómeros a P_1^* .

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][P_1^*]$$
(1.30)

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_2][P_1^*]$$
(1.31)

Por división se obtiene

$$\frac{-d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1]}{k_{12}[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$
(1.32)

Esta ecuación simple puede derivarse también de la ecuación general (1.33) de Mayo y Lewis.^[132]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1}$$
(1.33)

Bajo las siguientes dos condiciones, la ecuación (1.33) es aproximada satisfactoriamente por (1.32):

$$r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} > 1$$
 (1.34)

$$r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} < 1$$
 (1.35)

 $(r_1 = [M_1]/[M_2]) + 1$, es el promedio de longitud de block l_1 de unidades M_1 y el correspondiente $l_2 = (r_2 = [M_2]/[M_1]) + 1$. Las condiciones (1.34) y (1.35), por consiguiente señalan que la longitud del bloque de M_1 debería ser muy alta y que M_2 debería acercarse a la unidad. Solo en casos desfavorables la

sustitución de la ecuación (1.32) por la ecuación (1.33) puede causar perdidas de hasta 5% de error en r_1 si $l_1 \ge 20$ y $l_2 \le 1.05$. Si, no obstante, $r_1 \cdot r_2 \approx 1$, lo cual significa que estaremos contando con una copolimerización aproximadamente "ideal",^[134] se pueden obtener valores precisos de *r* aplicando condiciones menos rigurosas para l_1 y l_2 .

El exceso de M_1 sobre M_2 en la mezcla de monómeros la cual es necesaria para obtener la longitud del bloque requerida por las condiciones (1.34) y (1.35) dependiendo del tamaño de ambas relaciones de reactividad r_1 y r_2 . Si M_1 es comparativamente no reactivo, lo cual significa que si r_1 es muy pequeña o si r_2 es bastante grande, el exceso debería ser particularmente grande. Como usualmente las relaciones de reactividad y el exceso necesario de M_1 no pueden predecirse para un nuevo par de monómeros, pueden usarse experimentos preliminares en orden para determinar el orden de magnitud de r_1 y r_2 .

Por integración de la ecuación (1.32) obtenemos (1.36):

$$\ln \frac{[M_1]_0}{[M_1]_i} = r_1 \ln \frac{[M_2]_0}{[M_2]_i}$$
(1.36)

 $l[M_1]_0; [M_2]_0 = \text{Concentraciones iniciales de monómeros (moles/kg)}$ $l[M_1]_t; [M_2]_t = \text{Concentración de monómeros sin reaccionar después de la polimerización (moles/kg)}$

La ecuación integrada (1.36) tiene validez ilimitada hasta altas conversiones siempre que se mantenga el exceso de M_1 sobre M_2 y permaneciendo suficientemente grande a través de la copolimerización. Esto proveerá una ventaja decisiva en la aplicación práctica del método.

La primera relación de reactividad (r_1) se obtiene de la conversión de monómero por medio de la ecuación (1.36). A conversiones suficientemente pequeñas (1.32) puede usarse también para calcular r_1 . En principio un simple experimento de copolimerización es suficiente para determinar r_1 . Esto puede

ser seguro y recomendable, sin embargo, se puede correr esta copolimerización a varias conversiones o llevar a cabo diversas copolimerizaciones con diferentes relaciones de monómero iniciales.

El grado entre diferentes determinaciones experimentales puede demostrarse graficando $\ln [M_1]_0 / [M_1]_r$ esto es el logaritmo de la fracción mol de M_1 sin convertir contra $\ln [M_2]_0 / [M_2]_r$. Los puntos para varias conversiones de monómeros están en línea recta pasando a través de cero. La pendiente de la línea es igual a r_1 .

La otra relación de reactividad, r_2 , se obtiene en analogía usando un exceso suficiente de M_2 .

<u>CAPÍTULO 2</u>

JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

2.1 JUSTIFICACIÓN

En la polimerización controlada de diferentes monómeros vinílicos por ATRP, los sistemas catalíticos a base de Cu (I), son los que se han reportado mas ampliamente en la literatura internacional demostrando ser muy eficientes. Sin embargo, otros sistemas catalíticos a base de Ru,^[135,136] Fe,^[137] Pd^[33] y Mo,^[138] también han mostrado ser catalizadores eficientes, principalmente los de estructuras medio sándwich conteniendo Ru (II),^[135,136] Fe (II)^[137] y Mo (II).^[138]

En estudios anteriores realizados en nuestro grupo de investigación en el campo de ATRP, se encontró que el compuesto Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (**3**) promueve la polimerización radicálica controlada de estireno a 90°C,^[139,140] logrando obtener polidispersidades de hasta 1.04, igualando o mejorando la actividad de catalizadores de Cu (I)^[44] y de los mejores de Ru (II).^[5] Una característica estructural importante del catalizador **3** es la de contener un ligante π coordinado que puede ser sustituido fácilmente por otros ligantes donadores σ , como las aminas, que son excelentes aditivos o cocatalizadores para incrementar la actividad catalítica en ATRP de los catalizadores de inicio. De igual manera, los estudios realizados respecto a su acción catalítica en la polimerización de MMA, han mostrado alta actividad, obteniendo PMMA con un 80 % de conversión a 80°C después de 7 hrs.

La motivación en el presente trabajo, fue continuar el estudio de la actividad catalítica del complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (**3**), ahora aplicado a la síntesis controlada de copolímeros del tipo al azar, alternados o en gradientes partiendo de las mezclas binarias de comonómeros tales como: PSco-PMMA; PS-co-PBA. También se tiene el interés de explorar la síntesis de copolímeros en bloques del tipo AB, tales como: PS-b-PEEMA, PS-b-PAMA y PS-b-PMMA.

2.2 HIPÓTESIS

En base a lo anterior, se supone que el sistema catalítico formado por el complejo organometálico, Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (**3**), el 2-bromo propionato de etilo (EtBrPr) y la Bu₂NH, será capaz de iniciar y controlar las reacciones de copolimerización de estireno con diferentes monómeros de tipo acrilato y metacrilato, mediante copolimerización radicálica controlada por transferencia de átomo, ya que posee la estructura tipo medio sándwich que caracteriza a este tipo de catalizadores activos, cuyas buenas actividades catalíticas han sido reportadas para complejos análogos por diferentes grupos de investigación en el mundo.^[5, 64]

2.3 OBJETIVOS

En este proyecto de investigación doctoral se tiene como objetivo general el estudio de la actividad catalítica del complejo organometálico Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (**3**) en la copolimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) de estireno con: metacrilato de metilo, acrilato de butilo y metacrilato de etoxietilo.

2.3.1 Objetivos particulares.

1. Síntetizar el complejo 3.

2. Síntesis de poliestireno (PS) α , ω -funcionalizado, vía ATRP con el complejo **3** como catalizador, para ser usado como macroiniciador en las síntesis de copolímeros en bloques.

3. Estudiar la cinética de polimerización de acrilato de butilo, para evaluar el proceso controlado de la polimerización.

4. Estudiar las reacciones de copolimerización vía ATRP con los pares de comonómeros; estireno/MMA; estireno/BA, con el fin de comprobar la versatilidad del complejo **3** como catalizador.

5. Estudiar la composición y la estructura de los copolímeros obtenidos, es decir, determinar si se tratan de copolímeros al azar, alternados o en gradiente.

6. Realizar la síntesis de copolímeros en bloque tipo AB entre los pares de comonómeros; estireno/EEMA; estireno/Acido Metacrílico (AMA) y estireno/MMA, partiendo de la síntesis de poliestireno ω-Br funcionalizado como macroiniciador.

<u>CAPÍTULO 3</u>

PARTE EXPERIMENTAL

La metodología experimental se diseñó tomando en cuenta la sensibilidad del complejo de rutenio. En general, estas son especies reactivas al contacto con el aire y con la humedad presente en el ambiente, sobre todo cuando se encuentra en solución, por esto es necesario realizar el trabajo de manera cuidadosa en presencia de argón que proporciona la atmósfera inerte necesaria para la síntesis de los copolímeros, una vez obtenidos estos se pueden manipular al aire.

3.1 Materiales y reactivos:

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos en Aldrich Co. y en J.T. Baker. Los reactivos utilizados fueron: ácido sulfúrico (H₂SO₄), alúmina neutra, benzofenona, sodio metálico (Na), magnesio (Mg), yodo (I₂), cloruro de calcio anhidro (CaCl₂), carbonato de calcio (CaCO₄), hidruro de calcio (CaH₂), óxido de calcio (CaO), trifenilfosfina (PPh₃), 2-bromopropianato de etilo (EtBrPr), dibutilamina (Bu₂NH), tricloruro de rutenio hidratado (RuCl₃·nH₂O), pentóxido de fósforo (P₂O₅). Estos fueron utilizados como se recibieron. Los disolventes empleados fueron: cloroformo (J.T. Baker), éter, etanol, hexano (J.T. Baker), metanol grado industrial, y tetrahidrofurano (THF) grado HPLC, THF y tolueno (J.T. Baker). Los disolventes deuterados que se utilizaron para los estudios de resonancia magnética nuclear (RMN), fueron adquiridos en Aldrich, Co., utilizados como se recibieron: benceno (C₆D₆), cloroformo (CDCl₃), acetona (C₃D₆O) y agua (D₂O).

Para purificar por GPC preparativo se empleo una columna empacada con BIO BEADS S-X (perlas porosas de estireno divinilbenceno). La columna tenía 50 cm de altura y se usó tolueno como eluente (fase móvil), los límites del rango de exclusión de peso molecular fueron de 400 a 14,000. La velocidad de flujo es la que da la gravedad. Estas perlas se adquirieron en BIO-RAD Life science research products.

3.2 Purificación de disolventes:

Etanol, se llevó a reflujo durante 6h sobre CaO seguido de una destilación, para nuevamente ser llevado a reflujo sobre Mg/I durante 3h y finalmente ser destilado.

Éter etílico, se llevó a reflujo durante 6h sobre el complejo sodio metálico /benzofenona, seguido de una bi-destilación. El éter fue almacenado sobre el complejo sodio/benzofenona, evitando ser expuesto a la luz.

Tetrahidrofurano (THF), se purificó de igual manera que el éter etílico, tomando en cuenta las mismas condiciones de almacenamiento.

Tolueno, fue lavado con H_2SO_4 al 10%, a temperatura ambiente, seguido de algunos lavados con una solución de CaCO₃ al 10%, hasta ser neutralizado, se adición de CaCl₂ dejándose reposar por 12h, posteriormente se filtró y se le añadió sodio metálico para ser destilado.

3.3 Purificación de monómeros:

Estireno (Aldrich, Co), fue bidestilado a vacío y con atmósfera controlada de Argón, la primera destilada fue con CaH₂, seguido de otra destilación con Na metálico.

Metacrilato de metilo (MMA) y Acrilato de butilo (BA) (Aldrich, Co): fueron purificados de manera similar al St.

Metacrilato de etoxietilo (EEMA) fue destilado a vacío con fenotiazina como inhibidor.

Todos los monómeros se purgaron por 10 minutos en vacío/Ar y se usaron hasta con una semana de almacenamiento bajo atmósfera de argón a –10°C en la oscuridad.

3.4 Técnicas instrumentales de análisis y métodos de caracterización

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de ¹H, ¹³C y ³¹P-RMN fueron realizados en un equipo marca Jeol modelo Eclipse 300 de 7.07 teslas de intensidad de campo magnético en tubos de 5mm. Los desplazamientos químicos fueron medidos en partes por millón (ppm).

Se utilizó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna para los espectros de ¹H y ¹³C y para los desplazamientos en ³¹ P son reportados relativos a la señal del ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio en número (\overline{M}_n) y promedio en peso (\overline{M}_w) e índices de polidispersidad (IPD= $\overline{M}_w/\overline{M}_n$) fueron obtenidos en un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) HPLC 1100 Hewlett Packard con columnas en serie PLGel (1000 a 4 000 000) para PS y columnas en serie PLGel (620 a 1 520 000) para MMA y detector de índice de refracción, utilizando THF grado HPLC como eluente; con velocidad de flujo de 1 mL/ min a 40 °C.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los análisis de DSC fueron realizados con un calorímetro TA instrument MDSC 2920, utilizando una velocidad de calentamiento de 20ºC/min (primera y segunda corrida), con atmósfera de N₂ y un flujo de 50 mL/min.

Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

El espectrofotómetro utilizado fue un Thermo-Nicolet/Nexus 470. Las muestras fueron analizadas en forma de pastilla obtenidas mediante una mezcla con KBr, el intervalo de frecuencia de trabajo fue de 4000 a 500 cm⁻¹. Mediante esta técnica se analizaron las bandas de absorción presentes en los diversos compuestos obtenidos.

3.5 Síntesis del Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II), Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3).

La síntesis del catalizador comprende tres etapas sucesivas:

- La primera etapa: síntesis de oligo dicloro pentametilciclopentadienil rutenio (III) [Cp*RuCl₂]_n (1).^[141]
- La segunda etapa: síntesis de bis(trifenilfosfina) cloro pentametilciclopentadienil-rutenio(II) Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2).^[142]
- La tercera etapa: síntesis de Cloro η²-acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η²-CH₂=CHCN)(PPh₃)(II) (3).^[143]

3.5.1. Síntesis de oligo dicloro pentametilciclopentadienil rutenio (III) [Cp*RuCl₂]_n (1).

En un matraz de 100 mL provisto de un refrigerante y un burbujeador, bajo atmósfera inerte (Ar ó N₂) y agitación constante, se hizo reaccionar 1.56 g (6.5 mmol) de RuCl₃·H₂O con 2.34 mL (15 mmol) de 1,2,3,4,5pentametilciclopentadieno (C₅HMe₅) en 40 mL de etanol por 3h a reflujo. El crudo de reacción fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con éter etílico, después fue llevado a sequedad, obteniendo un polvo de color café

intenso con un rendimiento del 70%, el cual fue caracterizado por ¹H-RMN (CDCl₃; t.a; δ = ppm), 4.9 (s, ancha); los datos espectroscópicos concuerdan con los reportados en la literatura.^[141]

3.5.2. Síntesis de bis(trifenilfosfina) cloro pentametilciclopentadienilrutenio(II) Cp*RuCl(PPh₃)₂ (2).

En un matraz de 100 mL provisto de un refrigerante, y un burbujeador, bajo atmósfera inerte (Ar ó N₂) y agitación constante se hizo reaccionar 500 mg (1.62 mmol) de [Cp*RuCl₂]_n (1) con 4.3 g (16.3 mmol de trifenilfosina, PPh₃), en 40 mL de EtOH, por 24h a reflujo continuo. En un inicio el color de la reacción fue naranja tenue y a medida que transcurre el tiempo de reacción, la coloración va cambiando paulatinamente a café intenso y después a naranja intenso, color característico del complejo (2). Posteriormente el crudo de reacción fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con éter etílico, después fue llevado a sequedad, obteniendo un polvo de color naranja intenso con un rendimiento del 90%, el cual fue caracterizado por ¹H-RMN (CDCl₃; t.a; δ = ppm): 1.02, (t, ⁴*J*=1.5Hz, 15H, Cp*); 6.9-7.5,(m, 30H, Ar); ³¹P-RMN (CDCl₃, t.a): 40.1(s), los datos espectroscópicos concuerdan con los reportados en la literatura.^[142]

3.5.3. Síntesis de Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II) Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3).

En un matraz balón de 100 mL, bajo atmósfera inerte (Ar ó N₂) y agitación constante se hizo reaccionar 500 mg (0.628 mmol) del complejo (**2**), con 165 μ L (2.512 mmol) de acrilonitrilo, en 30 mL de THF como medio de reacción. La reacción se lleva a cabo en 4h a temperatura ambiente, la coloración de la reacción fue en un inicio naranja y posteriormente cambio lentamente a un café claro. Transcurrido el tiempo de reacción se evaporo el THF del crudo de

reacción y se adicionaron 30 mL de éter etílico, precipitando el complejo (3) como un polvo amarillo. El crudo fue filtrado a vacío, seguido de una serie de lavados con éter etílico, obteniendo un rendimiento del 78%. El producto de reacción fue caracterizado por ¹H-RMN (C_6D_6 ; t.a.): 1.27 (d, ⁴_{JP}H=1.3Hz; 15H, Cp*), 2.22 (dd s, ³J_{HcHa}=10.7Hz, ³J_{HcHb}=1.37Hz, 1H, Hc), 2.51(ddd, ³J_{HbP}=14Hz, ³J_{HbHa}=8.4Hz, ³J_{HbHc}=1.4Hz; 1H, Hb), 2.89 (dd, ³J_{HaHb}=8.5Hz; ³J_{HaHc}=10.4Hz; 1H, Ha), 6.8-7.5(m, 15H, Ar), ³¹P-RMN (C_6D_6 ; t.a.): 49.8(s), ¹³C-RMN (C_6D_6 ; t.a.): 8.48 (s, Me-Cp*), 97.3 (s, C*i*-Cp*), 31.3(s, Ca), 42.1(d, J_{PC} =4Hz; Cβ), 126(s, CN), 129-136(m, Ar), los datos espectroscópicos concuerdan con los reportados en la literatura.^[143]

La asignación de las señales respectivas se muestra en la estructura de la Figura 3.1.



Figura 3.1 Cloro η^2 -acrilonitrilo pentametilciclopentadienil trifenilfosfina rutenio (II): Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃) (3).

3.6. Síntesis del monómero metacrilato de etoxietilo (EEMA)

En un matraz bola de 100 mL se mezclaron 38.3 mL (0.4 mol) de etil vinil éter y 66.67 mg (6.67x10⁻⁴ mol) de ácido fosfórico como catalizador, se enfrió la mezcla a 0 °C y posteriormente se le adicionaron lentamente 28.4 mL (0.33 mol) de ácido metacrílico. La mezcla fue agitada por 48 h a temperatura ambiente, al terminar se neutralizó el exceso del catalizador e inmediatamente después se evaporó el exceso de etil vinil éter a vacío. El producto fue destilado a vacío con fenotiazina como inhibidor. Se obtuvo un rendimiento de ~ 90%.

¹H-RMN (CDCl₃, t.a.): 1.21(t, 7Hz, 3H, -OCH₂CH₃); 1.43(d, 5Hz, 3H, -COOCH(CH₃)); 1.95(s, 3H, CH₂=C(CH₃)); 3.47-3.77(m, 2H, -OCH₂-); 5.59(s, 1H, CH₂=C(CH₃)-); 5.99(q, 5Hz, 1H, -COOCH(CH₃)); 6.15(s, 1H, CH₂=C(CH₃)-). ¹³C-RMN (CDCl₃, t.a.): 14.9(s,-OCH₂CH₃); 18.1(s, CH₂=C(CH₃)-); 20.8(s, -COOCH(CH₃)-); 64.5(s, -OCH₂-), 96.6(s, (-O)₂CH(CH₃)); 125.6(s, CH₂=C(CH₃)); 136.2(s, CH₂=C(CH₃)); 166.9[s, -COO-].

3.7. Procedimiento general para las reacciones de polimerización (técnica Schlenk) homopolimerización y copolimerización.

Todas las reacciones de polimerización, se realizaron siguiendo la misma metodología bajo condiciones de la técnica Schlenk. A continuación se describen detalladamente cuatro de los ejemplos de la reacción de homopolimerización del estireno y acrilato de butilo, copolimerización al azar del estireno con BA y copolimerización en bloques de estireno con EEMA en presencia de Bu₂NH como cocatalizador (aditivo).

3.7.1 Síntesis del homopolímero de estireno en solución vía ATRP.

En un Schlenk de llave de teflón se añadieron 60 mg (0.122 mmol) del complejo **3** y se dejó en vacío, mientras tanto en otro Schlenk de llave de vidrio con tapón de hule se agregaron 4.476 mL (40.88mmol) de estireno y 2.1 mL de tolueno; se desgasificó tres veces con ciclos de vacío/atmósfera inerte a temperatura ambiente, inmediatamente después se añadieron mediante jeringas 26.53 μ L (0.2044 mmol) 2-bromopropionato de etilo (EtBrPr) y 171.88 μ L (1.022 mmol) de la dibutilamina, luego se transfirieron al Schlenk de reacción, estando ambos en atmósfera de argón. Enseguida el tubo fue desgasificado por medio de tres ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de temperatura constante a 90°C. La polimerización fue interrumpida después de 11.5 h y se colocó inmediatamente en un baño de hielo. La conversión se determinó por ¹H-RMN a partir del crudo de reacción. El
crudo de reacción fue disuelto en CHCl₃ y el polímero precipitado adicionando la solución gota a gota a un vaso de precipitados conteniendo 90 mL de metanol industrial, para después ser recuperado en un filtro de vidrio sinterizado de poro de 4μ. El polímero obtenido fue secado a 40°C por 8 horas en una estufa de vacío. Una vez seco, se determinó nuevamente la conversión pero ahora por gravimetría y por último se analizó por GPC.

El polímero se obtuvo como un polvo blanco. El producto fue analizado por ¹H-RMN. (59%, 11.5h, \overline{M}_n = 10 600, IPD = 1.17).

También se realizó la homopolimerización de estireno con el iniciador 2cloro propionato de etilo (EtClPr), para emplearse como macroiniciador ω clorado, para lo cual se siguió un procedimiento similar al previamente descrito con el iniciador EtBrPr.

3.7.2 Cinética del homopolímero de BA en solución vía ATRP.

En un tubo Schlenk se adicionaron 4.975 mL (34 mmol) de acrilato de butilo, 22 µL (0.17 mmol) de 2-bromo propionato de etilo como iniciador, 143.5 µl (0.85 mmol) de dibutilamina como aditivo y 1.00 mL de tolueno. Inmediatamente después la solución fue desgasificada por medio de tres ciclos de vacío/argón. Separadamente, en cuatro tubos Schlenk y bajo atmósfera de argón se colocaron 10 mg (0.017 mmol) del complejo organometálico **3** seguidamente se adicionó a cada Schlenk y bajo atmósfera de argón 1.1 mL de la solución madre preparada anteriormente. Enseguida cada tubo fue desgasificado con tres ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente los tubos se colocaron en un baño de recirculación de aceite a temperatura constante de 85°C. La polimerización fue interrumpida a tiempos determinados sacando el Schlenk correspondiente, enfriándolo en un baño de hielo. El crudo de reacción fue disuelto en CHCl₃ y el polímero precipitado adicionando la solución gota a gota a un vaso de precipitados conteniendo 90 mL de metanol industrial, para después ser decantado. El polímero obtenido fue secado a temperatura ambiente por uno

o dos días. La conversión fue determinada por gravimetría. Se obtuvo material pegajoso que no se pudo raspar, de ahí se tomaron 3 alícuotas con la primera se sacó ¹H y ¹³C RMN, con la segunda un análisis por GPC y la tercera para DSC y TGA.

3.7.3 Síntesis del copolímero de PS-co-PBA en solución vía ATRP.

En un tubo Schlenk provisto con llave de teflón se añadieron 20 mg (0.034mmol) del complejo 3 como catalizador y se dejó en vacío; mientras tanto en otro Schlenk de llave de vidrio con tapón de hule se agregaron 0.372 mL (3.4 mmol) de estireno, 0.25 mL de tolueno y 0.4974 mL (3.4 mmol) de acrilato de butilo; esta solución se desgasificó tres veces con ciclos de vacío/atmósfera inerte a temperatura ambiente, inmediatamente después se añadieron mediante jeringas 8.84 μ L (0.068 mmol) de 2-bromopropionato de etilo y 57.2 μ L (0.34 mmol) de dibutilamina, luego se transfirieron al Schlenk de reacción, estando ambos en atmósfera de argón. Enseguida el tubo fue desgasificado por medio de tres ciclos de congelación/vacío/descongelación y finalmente el Schlenk se colocó en un baño de recirculación de aceite a temperatura constante a 90ºC. La polimerización fue interrumpida a las 48 h sacando el Schlenk del baño y enfriándolo a temperatura ambiente. El crudo de reacción fue disuelto en CHCla y el copolímero precipitado en metanol industrial, para después ser decantado. El polímero obtenido fue secado a temperatura ambiente por 24 h. La conversión fue determinada por gravimetría. El copolímero se obtuvo como una película semitransparente. El producto fue analizado por: ¹H y ¹³C-RMN, GPC, DSC.

Un procedimiento análogo fue empleado para la síntesis del copolímero de PS-*co*-PMMA.

3.7.4 Cinética de copolimerización de PS-*co*-PBA (75/25) en solución vía ATRP.

En un tubo Schlenk se adicionaron 3.35 mL (5.1mmol) de estireno, 1.49 mL (0.34 mmol) de BA como comonómeros, 1.75 mL de tolueno como disolvente, 44.11 µL (0.068 mmol) de EtBrPr como iniciador y 285.99 µL (0.34mmol) de Bu₂NH como cocatalizador. Una vez adicionados todos estos reactivos (solución madre), se procedió a desgasificar con ciclos de congelaciónvacío- descongelamiento. La relación entre las concentraciones molares en la solución madre fue de: [Estireno]₀/[BA]₀/[EtBrPr]₀/[Bu₂NH]₀/[Ru]₀ 4.2/1.4/0.056/0.28/0.028 M. Por otra parte en cinco tubos Schlenks, y bajo atmósfera de Ar se colocaron 20 mg (0.034 mmol) de complejo 3 en cada tubo, enseguida se adicionaron a cada Schlenk y bajo atmósfera de Ar, 1.2 mL de la solución madre. Inmediatamente después cada tubo Schlenk fue desgasificado con tres ciclos de congelamiento-vacío- descongelamiento, finalmente los tubos se colocaron en un baño de recirculación con glicerina a temperatura constante de 90°C. La polimerización fue interrumpida a determinados tiempos sacando los tubos del baño y colocándolos inmediatamente en un baño de hielo. Posteriormente se determinó la conversión de los monómeros por ¹H-RMN, tomando las señales respectivas de los monómeros residuales y comparando sus integrales con las de las señales de los polímeros. El crudo de polimerización fue disuelto en THF ó CHCl₃, seguido de la precipitación en MeOH grado industrial. Una vez precipitado el copolímero fue recuperado a través de un filtro con vidrio sinterizado de poro de 4µ, los copolímeros obtenidos fueron secados por 24h en la estufa de vacío a 40°C. Secos los copolímeros se determinaron nuevamente la conversión pero ahora por gravimetría, por último los copolímeros fueron preparados para sus respectivas mediciones por GPC.

También se realizaron las cinéticas de PS-co-PBA 25/75[Estireno]_/[BA]_/[EtBrPr]_/[Bu_2NH]_/[Ru]_0 = 1.5/4.5/0.060/0.30/0.030 M, PS-co-PMMA 75/25[Estireno]_/[MMA]_/[EtBrPr]_/[Bu_2NH]_/[Ru]_0 = 1.5/4.5/0.060/0.30/0.030 M, PS-co-PMMA 75/25

70.

1.5/4.5/0.060/0.30/0.030 M. =4.68/1.56/0.062/0.312/0.0312 M. y 25/75 [Estireno]₀/[MMA]₀/[EtBrPr]₀/[Bu₂NH]₀/[Ru]₀ = 1.66/4.97/0.066/0.331/0.0331 M; de manera similar a la mencionada anteriormente.

3.7.5 Síntesis de los copolímeros en bloques PS-*b*-PEEMA y PS-*b*-PAMA en solución vía ATRP.

En un Schlenk de llave de teflón se añadieron 6 mg (0.01022 mmol) del complejo 3 como catalizador y 218 mg (0.02044 mmol) de homopolímero de estireno sintetizado previamente y que se encuentra funcionalizado con bromo en la posición omega de las cadenas y que fungirá como macroiniciador (M_{a} experimental de 10 650 g/mol y un IPD = 1.17). Mientras tanto, en otro tubo Schlenk de llave de vidrio con tapón de hule, se agregaron 0.1 mL de tolueno y 0.3350 mL (2.044 mmol) de EEMA después se desgasificó la solución tres veces con ciclos de vacío/atmósfera inerte a temperatura ambiente, inmediatamente después se añadió mediante una jeringa, 17.18 µL (0.1022 mmol) de dibutilamina, luego se transfirieron al Schlenk de reacción que contenía al PS macroiniciador, estando ambos en atmósfera de argón. Enseguida el tubo fue desgasificado por medio de tres ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de recirculación de aceite a temperatura constante a 50ºC. La polimerización fue interrumpida a las 48 h sacando el Schlenk del baño y enfriándolo a temperatura ambiente. El crudo de reacción fue disuelto en CHCla y el polímero precipitado adicionando la solución gota a gota a un vaso de precipitados conteniendo 90 mL de metanol industrial, para después ser filtrado. El polímero obtenido fue secado a 40°C por una noche. La conversión \approx 40% fue determinada por gravimetría y por RMN. El copolímero obtenido fue un polvo de color crema. El producto fue analizado por IR, ¹H-RMN y GPC.

Posteriormente el PS-*b*-PEEMA fue sometido a calentamiento a 160°C por 3h para la eliminación del grupo protector hemiacetal y obtener el copolímero

71 ...

PS-*b*-PAMA. El producto final quedó como un polvo café claro insoluble en acetona y cloroformo, soluble en metanol caliente y DMSO. Se caracterizó por GPC, IR y ¹H-RMN.

Un procedimiento análogo fue empleado para la síntesis del copolímero de PS-*b*-PMMA.

<u>CAPÍTULO 4</u>

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Polimerización radicálica controlada de estireno en presencia del complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(3) como catalizador. Síntesis del macroiniciador.

La polimerización de estireno en tolueno empleando el complejo 3 como catalizador se realizó bajo las condiciones mostradas en la Figura 4.1



Figura 4.1. Condiciones de reacción de polimerización de estireno vía ATRP.

De acuerdo al mecanismo de polimerización vía ATRP, los polímeros obtenidos deben poseer un halógeno al final de la cadena polimérica (en la posición ω a la cadena), que puede convertirse en otro grupo funcional mediante una transformación química adecuada,^[144] o bien este tipo de polímeros pueden servir como macroiniciadores útiles para la formación de copolímeros en bloques.^[6]

Uno de los objetivos de este trabajo fue la síntesis de copolímeros en bloques, mediante la obtención de un macroiniciador sintetizado por ATRP, para ello se debió primero asegurar la reproducibilidad y el escalamiento en la síntesis del macroiniciador PS-Br. Así se realizaron diferentes experimentos donde se variaron, el tipo de halógeno del iniciador, tiempos de reacción y las cantidades utilizadas de: monómero, iniciador y catalizador. En la **Tabla 4.1** se resumen los resultados obtenidos.

En los experimentos A, B y C se variaron los tiempos de polimerización observando que la conversión aumenta con el tiempo y la eficiencia de iniciación mejora alcanzando el valor de 1, observándose un aumento ligero del IPD. Esto

indica que las polimerizaciones pueden llevarse hasta 55% sin que se presenten reacciones de terminación bimolecular, ya que cuando se alcanzan altas conversiones se tiene el riesgo de incrementar las reacciones de terminación bimolecular. Los experimentos C, D, E y F, se realizaron escalando (1:3) las cantidades de los diferentes elementos de la polimerización manteniendo constante la concentración inicial del monómero a 6 M y la relación molar de los demás reactivos, esto para obtener una mayor cantidad de macroiniciador necesaria para la síntesis de copolímeros en bloques. Se puede observar la reproducibilidad de la síntesis al comparar las conversiones y las eficiencias de iniciación en los experimentos C, E y F, lo que da confiabilidad al método de síntesis. El experimento D fue realizado utilizando el 2-Cloro propionato de etilo (EtCIPr) como iniciador, con el objeto de estudiar el efecto del intercambio del átomo de halógeno en la eficiencia de iniciación y en la conversión.

Experimento	Tiempo (h)	Conversión _(RMN) (%)	Funcionalidad (%)	$\overline{M}_{n (\text{GPC})}^{a}$	$\overline{M}_{n \text{ (th)}}^{\mathbf{b}}$	$\overline{M}_{\pi (RMN)}^{c}$	IPD ^ª	f°
A	9	34	97.5	10500	7200	7800	1.15	0.68
В	12.5	38	95	12900	10000	11500	1.15	0.77
С	14.5	55	88.5	16900	16900	11600	1.19	1.00
Dď	14.5	41	98.5	10600	8700	11400	1.25	0.82
E	14.5	58	87	11600	11800	13500	1.27	1.01
F	14.5	54	90	12600	11400	14500	1.29	0.905

Tabla 4.1. Diferentes síntesis del PS macroiniciado

a) $\overline{M}_{n}_{(GPC)}$ y $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$ determinados por GPC. b) Calculado de acuerdo a $\overline{M}_{n}_{(th)} = ([Estireno]_{0} x (M_{w}estireno) x conversión)/ [Inc]_{0} c)$ Determinados por RMN d) 2-cloro propionato de etilo (EtCIPr) como iniciador e) f = $\overline{M}_{n}_{(th)}/\overline{M}_{n}_{(GPC)}$

De la literatura se sabe que la reacción de intercambio de halógeno en las polimerizaciones por ATRP, por ejemplo un iniciador R-Br con catalizador Mt-Cl, favorece que la polimerización sea más rápida y también a que exista mejor eficiencia de iniciación y control.^[145] En el experimento D se observa que la velocidad de polimerización disminuyó, así como la eficiencia de iniciación, respecto a los experimentos C, E y F que tienen tiempos de reacción similares, pero con el iniciador bromado EtBrPr, la razón de este efecto es debido a que la

fuerza de enlace C-Br es menor que la de C-Cl, por lo que la k_{act} es mayor y en consecuencia hay una mejor iniciación y propagación con el iniciador EtBrPr.^[145]

La funcionalidad de los extremos de cadena de los PS's obtenidos se determinó por medio de ¹H-RMN, lo cual además permitió determinar los pesos moleculares por RMN y compararlos con los $\overline{M}_{n_{(GPC)}}$.



Figura 4.2. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a.) del PS ($\overline{M}_n = 10\,600$, IPD = 1.25) obtenido vía ATRP (experimento D).

En la **Figura 4.2** se muestra el espectro ¹H-RMN del PS obtenido al 41% de conversión ($\overline{M}_n = 10600$, IPD = 1.25), la asignación fue la siguiente: el protón localizado en el carbono α al CI en 4.51 ppm (a), las señales en 3.95 ppm fueron asignadas a los OCH₂ del grupo etoxi del iniciador (b), las señales anchas centradas en 1.15 y 0.95 ppm se asignaron a los CH₃ del fragmento del iniciador, uno β al oxígeno del éster (c) y el otro en la posición terminal (d). La relación entre el pico de ¹H-RMN para el protón próximo al extremo de cadena

bromado y el pico para los protones metilenoxi fue de 1/2.03, estos valores indican que un 98.5% de cadenas están funcionalizadas y existe una pequeña proporción de cadenas muertas, en el experimento D (clorado) se alcanzó una funcionalidad más alta que en C, E y F (bromados), ya que se ha observado que al aumentar la conversión se pierde funcionalidad (**Tabla 4.1**). Los macroradicales pueden recombinar o desproporcionar, pero la recombinación domina en radicales libres de estireno, aún asi se puede alcanzar el 95% de funcionalidad.^[146,147] El grado de polimerización (DPn) fue calculado por la relación de las integrales del protón α al CI (a) con respecto a la de los protones aromáticos.

En la **Figura 4.3** se muestran las curvas de GPC de los polímeros correspondientes de los experimentos A, B y C (**Tabla 4.1**), donde se aprecia que las curvas son unimodales y casi simétricas, lo que refleja la homogeneidad de las cadenas logradas por el control de la polimerización.



Figura 4.3 Curvas de GPC normalizadas de algunos polímeros de estireno, Tabla 4.1.

Al comparar los \overline{M}_n 's_(GPC) con los \overline{M}_n 's_(th), se observó que la mayoría coinciden en buena medida, excepto el experimento A que tiene una baja

conversión **(Tabla 4.1)**. El hecho de que los \overline{M}_n 's_(exp) (por GPC y RMN) coincidan bien con los M_n 's_(th) indican que la mayoría de las moléculas de iniciador (EtBrPr) fueron activadas eficientemente por la especie catalítica e iniciaron simultáneamente las cadenas propagantes.

4.2 Polimerización radicálica controlada de BA en presencia del complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(3) como catalizador.

Como la homopolimerización del BA usando el sistema iniciante EtBrPr/(3) vía ATRP, no había sido realizada con anterioridad en nuestro grupo de trabajo, se procedió a realizar está reacción de polimerización para determinar la efectividad del complejo 3 en la polimerización controlada de un acrilato. Además, los polímeros de BA así obtenidos fueron de utilidad para obtener los datos de DSC y TGA que se requerían para compararlos con los de los copolímeros PS-*co*-PBA obtenidos en las reacciones de copolimerización. La relación molar de los componentes fue de monómero/ iniciador/ catalizador/ aditivo; 200/1/0.5/5.

Experimento	Tiempo (h)	Conversión _(RMN) (%)	$\overline{M}_{n (\text{GPC})}^{\mathbf{a}}$	$\overline{M}_{n \text{ (th)}}^{b}$	IPD ^a	f ^c
G	3	33.3	4300	7100	1.46	1.65
Н	6	41	11100	8700	1.20	0.78
1	12	61	12300 .	12900	1.37	1.05
J	28	86.6	33600	18200	2.03	0.54

Tabla 4.2. Cinética de polimerización del PBA.

a) $\overline{M}_{n (GPC)}$ y $\overline{M}_{w} / \overline{M}_{n}$ determinados por GPC. b) Calculado de acuerdo a $\overline{M}_{n (th)} = ([BA]_{0} \times (M_{w}BA) \times \text{conversión}) / [Inc]_{0} \text{ c}) f = \overline{M}_{n (th)} / \overline{M}_{n (GPC)}$

Como se describió en la parte experimental, la reacción se llevo a cabo en tolueno a 85°C. En la **Figura 4.4** se muestra la gráfica de conversión contra tiempo donde se observa que la conversión máxima alcanzada fue de 86.6% después de 28 h.



Figura 4.4. Dependencia de la conversión del monómero respecto al tiempo en la polimerización de BA por ATRP en tolueno a 85°C. $[BA]_0 = 6 \text{ M}$, $[EtBrPr]_0 = 30 \text{ mM}$, $[3]_0 = 15 \text{ mM}$, $[Bu_2NH]_0 = 154 \text{ mM}$.

Por su parte, en la gráfica de $ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo (donde $[M]_0$ es la concentración inicial de monómero y [M] la concentración instantánea de monómero al tiempo x), **Figura 4.5**, se observan que los puntos siguen una tendencia lineal indicando que la velocidad de la reacción es de primer orden respecto a la concentración de monómero y que la concentración de radicales permanece constante a lo largo de la polimerización.^[6]



Figura 4.5. Gráfica semilogarítmica de la cinética de polimerización de BA por ATRP en tolueno a 85°C. $[BA]_0 = 6 \text{ M}$, $[EtBrPr]_0 = 30 \text{ mM}$, $[3]_0 = 15 \text{ mM}$, $[Bu_2NH]_0 = 154 \text{ mM}$.

Respecto al comportamiento de los pesos moleculares promedio en número, en la **Figura 4.6** se muestra el gráfico de los \overline{M}_n 's _(GPC) en función de la conversión de monómero, observándose que éstos crecen con la conversión de monómero. Los \overline{M}_n experimentales de los primeros tres puntos son muy próximos a los \overline{M}_n (th) (línea continua) lo que sugiere una eficiente iniciación (f). El cuarto y último punto tiene un \overline{M}_n mayor al esperado, tal vez por la presencia de reacciones de terminación bimolecular, pues el \overline{M}_n (GPC) es cercano al doble del \overline{M}_n (th), posiblemente, como consecuencia por la destrucción del sistema catalítico.



Figura 4.6 Dependencia del $M_{n \text{ (exp)}}$ y del IPD en función de la conversión de monómero en la polimerización de BA por ATRP en tolueno a 85°C. [BA]₀ = 6 M, [EtBrPr]₀ = 30 mM, [**3**]₀ = 15 mM, [Bu₂NH]₀ = 154mM

Por su parte los IPD's tienen un valor que están dentro del intervalo considerado en CRP, que es de 1.01 a 1.50 (**Tabla 4.2**), a excepción del cuarto punto cuyo valor es mayor de 2 y que apoya la propuesta mencionada anteriormente sobre la destrucción del sistema catalítico.^[6]

Los resultados de este estudio no fueron del todo satisfactorios en términos del control de la polimerización, sin embargo como se comentó antes, se tenía el interés de obtener los homopolímeros de acrilato de butilo para realizar los estudios de DSC y TGA que sirvieran para la comparación de los estudios calorimétricos de los copolímeros PS-*co*-PBA, por lo que no se realizaron más estudios de la homopolimerización de BA.

4.3 Reacciones de copolimerización estireno-acrilato de butilo en presencia del complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(3) como catalizador.

En el presente apartado se presentan los resultados de los estudios de copolimerización entre estireno y otros monómeros vinílicos. Los copolimeros

PS-*co*-PBA fueron sintetizados según la estequiometría mostrada en la **Figura 4.7** variando únicamente las relaciones molares de alimentación de los comonómeros.



Figura 4.7: Esquema de reacción de copolimerización del PS-co-PBA.

En la **Tabla 4.3** se resumen los resultados obtenidos de los diferentes ensayos de copolimerización de estireno-BA. Para efectos de comparación también se muestran resultados reportados en la literatura para la copolimerización del mismo par de monómeros obtenidos por ATRP con un catalizador de Cu (I) y por radicálica convencional con AIBN como iniciador.

Tabla 4.3. Datos de la	copolimerización	de estireno-acrilato	de butilo	bajo
condiciones de ATRP.				

	Composición de alimentación (St/BA)	Catalizador	Tiempo (h)	Conv (%)	Comp. RMN St/BA	$\overline{M}_{n \; ({ m ih})}^{ m d}$	\overline{M} , (GPC) ^e	IPD ^e
1	75/25 ^a	(3)	48	87.6	74/26	19400	8900	1.18
2	50/50 ^a	(3)	48	70.7	59/41	16500	10300	1.25
3	50/50 ^a	(3)	48	68.8	56/44	15900	7300	1.47
4	50/50 [₽]	CuBr	24		51/49		12000	1.13 ^[102]
5	50/50 [°]		24	35	57/43		23000	1 .62 ^[102]
6	25/75 ^a	(3)	48	75.6	32/68	17500	10200	1.20
7	25/75 °	(3)	48	50.3	22/78	11700	7900	1.44

Las copolimerizaciones fueron ensayadas en tolueno a 90°C. a) 2-bromo propionato de etilo (EtBrPr) como iniciador. b) 2-bromo propionato de metilo (MeBrPr) como iniciador (60°C). c) AIBN como iniciador. d) Calculado de acuerdo a $\overline{M}_{n \text{ (th)}} = \{([\text{Estireno}]_0 + [BA]_0) \times (M_w \text{estireno} + M_w BA) \times \text{conversión}\}/ [Inc]_0\}$. e) $\overline{M}_{n \text{ (GPC)}} \times \overline{M}_w / \overline{M}_n$ determinados por GPC.

Analizando los resultados mostrados en la **Tabla 4.3** se observa lo siguiente; cada sistema catalítico (CuBr y **3**) presenta diferentes grados de actividad y control, en términos de mayor conversión en menor tiempo, menor temperatura y mejor control de \overline{M}_n 's, con valores estrechos de IPD's y composiciones experimentales cercanas a las de alimentación.

En los experimentos realizados por el grupo de Matyjaszewski^[102] (4 y 5) se reportó la copolimerización controlada mediante ATRP con Cu (I) como catalizador, obteniendo una composición final 51/49 muy cercana a la de alimentación 50/50. Por otro lado, la copolimerización por radicálica convencional, experimento 5 realizado por el grupo de Matyjaszewski como se mencionó antes, demuestra que la composición final de 57/43 se aleja un poco de la de alimentación, así como un \overline{M}_n e IPD de valores mayores comparados con los obtenidos con los procesos controlados. ^[102]

En una polimerización con rápida iniciación y sin transferencia de cadena, todas las cadenas inician su crecimiento simultáneamente y su número de cadenas en crecimiento debe mantenerse constante durante la polimerización. Como puede observarse de la **Tabla 4.3**, los copolímeros obtenidos con el catalizador **3** (experimentos 1, 2, 3, 6 y 7) tienen valores de \overline{M}_n bajos e índices de polidispersidad ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) relativamente estrechos (de 1.18 a 1.47), en comparación con los valores de una copolimerización radicálica convencional, lo que indica que la copolimerización procede bajo un régimen controlado, demostrando la eficiencia del complejo **3** como catalizador del proceso.

La diferencia existente entre los pesos moleculares teóricos (\overline{M}_{n} (th)) con los pesos moleculares experimentales (\overline{M}_{n} (GPC)) puede atribuirse a la oxidación irreversible de la especie catalítica lo que daría la terminación de las cadenas en crecimiento. En apoyo a esta explicación se ha encontrado que la homopolimerización de estireno por ATRP catalizada por el complejo Cp*RuCl[P(4-CF₃-C₆H₄)₃]₂ presenta un crecimiento de M_{n's} respecto a la conversión por debajo de los M_{n's}(th) debido a la oxidación irreversible gradual del

complejo de rutenio antes mencionado, que fue demostrado mediante estudios de ³¹P-RMN.^[148]

En la **Figura 4.8** se muestran las curvas de GPC, las cuales son unimodales, aunque se observan pequeños hombros en la zona de bajos pesos moleculares que dan evidencia de cadenas muertas, generadas posiblemente por la presencia de reacciones de transferencia en pequeña proporción.



Figura 4.8. Curvas de GPC de los copolímeros PS-co-PBA, normalizadas (detector de IR).

La determinación de la composición y de la estructura de los copolímeros PS-*co*-PBA se realizó por RMN de ¹H y ¹³C.

La composición molar en un copolímero es un importante elemento puesto que puede usarse para obtener información de la quimioselectividad de sitios activos que consumen el monómero durante la polimerización. Para calcular la composición por ¹H-RMN se usó la ecuación 4.1

$$F_S = \frac{A_S}{A_S + A_{BA}}$$
(4.1)

Donde F_S es la composición del estireno en el copolimero; $A_{S(BA)}$ es el área de la señal de un pico caracteristico de estireno(BA) dividido por el número de protones contribuyentes para esta señal.



Figura 4.9. Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a.) del copolímero PS-*co*-PBA ($\overline{M}_{n (GPC)}$ = 10,300, IPD = 1.25) obtenido vía ATRP.

Para el caso de los copolímeros PS-*co*-PBA, (**Figura 4.9**) las integrales que se tomaron fueron; la región aromática localizada entre 6.2-7.3 ppm (anillo del fenilo), para el estireno (A_S), la señal ancha localizada entre 4.0-3.3 ppm (- CO_2CH_2 -) para acrilato de *n*-butilo (A_{BA}) y los resultados del cálculo de la composición se reportan en la **Tabla 4.3**.

A continuación se presenta la caracterización por RMN de ¹H y ¹³C. En la **Figura 4.10** se muestran dos espectros de ¹H-RMN, uno del homopolímero de BA, obtenido por ATRP, apartado 4.2 ($\overline{M}_n = 12,300$ y un IPD = 1.37) y otro del copolímero PS-*co*-PBA correspondiente al experimento 1 ($\overline{M}_n = 8,900$ y un IPD = 1.18).



Figura 4.10. Espectros de ¹H RMN del homopolímero BA ($\overline{M}_n = 11,100$ y un IPD = 1.20) y del copolímero PS-*co*-PBA (1) de la **Tabla 4.3**.

La asignación de las señales en el espectro del PBA se realizó con un espectro de correlación H-H COSY (No se muestra). Del análisis comparativo de estos espectros se puede concluir que la muestra obtenida en el experimento 1 se trata en realidad de un copolímero y no de una mezcla de homopolímeros, ya que la señal asignada al grupo OCH₂ en 4.0 ppm en el PBA se desplaza un poco a frecuencias bajas en el espectro del copolímero PS-*co*-PBA. Además el ensanchamiento en todas las señales sugiere la presencia de una estructura más complicada que la del homopolímero.^[149]

En el análisis comparativo de los espectros de ¹³C-RMN, **Figura 4.11**, de los copolímeros simultáneos PS-*co*-PBA (ver **Tabla 4.3**) con el PBA (Mn=11,100; IPD=1.20) la señal en alrededor de 174.5 ppm asignada al carbonilo del grupo éster se utiliza como una señal caracteristica que es sensible al cambio en la microestructura (en este caso la distribución de las secuencias monoméricas) e indica el cambio en la composición de los copolímeros estudiados. Ésta señal es relativamente libre de efectos estereoquímicos los cuales pueden extenderse al nivel de pentadas.^[150] Cuando la cantidad de estireno es mayor, la señal se ensancha y se desplaza hacia frecuencias altas, esto debido al efecto electroatractor del anillo bencénico del estireno.^[102]



Figura 4.11. Zona del grupo carbonilo en los espectros de ¹³C-RMN de los copolímeros PS-*co*-BA de la **Tabla 4.2.** y del homopolímero PBA (Mn=11,100; IPD=1.20)

4.3.1 Determinación de las relaciones de reactividad por el método Kelen-Tudós Extendido.

Las relaciones de reactividad de un par de monómeros es un parámetro muy importante con el cual se puede estimar la composición del copolímero. Se realizaron experimentos complementarios (del 8 al 16), los cuales se presentan en la **Tabla 4.4**, para determinar las relaciones de reactividad empleando el método teórico de Kelen-Tudós extendido para altas conversiones. Con los datos de conversión, composición de alimentación y composición experimental se determinaron las relaciones de reactividad del PS y del PBA, por el método mencionado anteriormente.

Tabla 4.4 Composición de alimentación y composición obtenida en los copolímeros PS-*co*-PBA, así como los parámetros de las ecuaciones empleadas por el método Kelen-Tudós Extendido.

Compos		ición de	Composi	ción del	a	parámet	ros EKT
Experimento	alimen M ₁	tación M₂	copolí m ₁	mero m ₂	Conversion (%)	paráme η=G/(α+F) -0.5587 -0.5631 -0.5202 -0.2729 -0.1934 -0.1869 0.0560 0.0919	ξ=F/(α+F)
8	75	25	74	26	55.6	-0.5587	0.2788
9	75	25	74	26	30.7	-0.5631	0.2862
10	75	25	73.2	26.8	61.8	-0.5202	0.2555
11	50	50	63	37	15.0	-0.2729	0.7065
12	50	50	59	41	32.4	-0.1934	0.6859
13	50	50	59	41	51.4	-0.1869	0.7212
14	25	75	38.9	61.1	65.6	0.0560	0.9882
15	25	75	41.5	58.5	42.8	0.0919	0.9418
16	25	75	37.9	62.6	67.2	0.0708	0.9847

 M_1 es la relación molar para estireno en la alimentación, M_2 es la relación molar para BA en la alimentación; m_1 es la relación molar del estireno en el copolímero; m_2 es la relación molar del BA en el copolímero; La conversión fue determinada gravimetricamente; $\alpha = (F_{min} * F_{max})^{1/2} = 0.7714$

En la **Tabla 4.4** se presentan los parámetros que se emplearon para el método EKT y en la **Figura 4.12** se muestra el gráfico (de η vs ξ) obtenido de estos datos, del cual se determinan las relaciones de reactividad por intersección de la línea recta con los ejes en X y Y, como se muestra a continuación.



Figura 4.12 Gráfico obtenido a partir de los datos de la ecuación de Kelen-Tudós para la copolimerización PS-*co*-PBA (+) resultados experimentales, (- - -) regresión lineal.

La causa más importante de discrepancias en las relaciones de reactividad observadas en ATRP son las diferencias en metodologías de las relaciones de reactividad que se miden en polimerizaciones radicálicas controladas y convencionales. En un proceso convencional, las relaciones de reactividad de los monómeros se deben medir a conversiones bajas con diversas alimentaciones de los monómeros. Sin embargo, en ATRP no se forma inmediatamente un polímero de alto peso molecular. El medirlos a bajas conversiones podría afectarse por la estructura del iniciador, el cual preferentemente reaccionará con un comonómero. Por esta razón, es necesario medir la composición acumulativa del copolímero a conversiones más altas que las que deberían estudiarse en un proceso convencional⁷. Sin embargo, como la composición acumulativa de un copolímero siempre será igual a la alimentación del monómero al 100% de conversión, si la reacción se acercara al 100% de conversión, podría obtenerse información menos precisa de las relaciones de reactividad. Entonces, el intervalo de conversión de ~15 a ~50% podría ser el más apropiado.^[129] Del gráfico mostrado en la Figura 4.12 se obtienen las relaciones de reactividad, de tal forma que la intersección a $\xi=0$ y $\xi=1$ de la gráfica de η vs ξ , da r_{BA}/α y r_{S}

Las relaciones de reactividad que se obtuvieron fueron $r_{\rm S}$ =0.0737 y $r_{\rm BA}$ =0.615 Para este mismo copolímero sintetizado por ATRP (CuBr/dHbpy a 110°C), Klumperman y Chambard^[151] reportaron, relaciones de reactividad para estireno r_1 =0.11 y para acrilato de butilo r_2 =0.87. Las diferencias al comparar estos resultados con los de este trabajo pueden deberse a las diferentes condiciones experimentales usadas, tales como temperatura, disolvente, iniciador y sistema catalítico.^[152,153,154]

4.3.2 Determinación de las relaciones de reactividad por el método de Volker Jaacks

Se determinaron las relaciones de reactividad del sistema estireno/acrilato de butilo a 90°C en tolueno vía ATRP de acuerdo a lo propuesto por el método Volker Jaacks el cual permite el cálculo de las relaciones de reactividad a altas y bajas conversiones de acuerdo a datos cinéticos. Primero se realizó la cinética de copolimerización con un exceso de estireno y bajo contenido de BA con EtBrPr como iniciador, es decir con una relación de alimentación 75/25/1 respectivamente. Las muestras fueron tomadas desde conversiones bajas hasta conversiones altas, las cuales se determinaron por ¹H-RMN.

Tabla 4.5 Calculo de la *r*_S por el método de Jaacks en la copolimerización PS*co*-PBA (75/25).

Tiempo de polimerización (h)	Conversión total de estireno	Conversión total de BA	$-\ln\frac{[S]_0}{[S]_t}$	$-\ln\frac{[BA]_0}{[BA]_i}$
0	0	0	0	0
8	0.513	0.363	0.719491	0.450985
19	0.619	0.60	0.964955	0.916290
27.5	0.708	0.659	1.231001	1.075872
34	0.805	0.697	1.634755	1.194022
48	0.870	0.833	2.040221	1.789761

Copolimerización en tolueno a 90°C. [Estireno]₀= 4.2 M, [BA]₀ = 1.4M, [EtBrPr]₀= 0.056 M, $[Bu_2NH]_0= 0.28 M$, $[Ru]_0= 0.028 M$

La Tabla 4.5 muestra las concentraciones de monómeros determinadas a varios tiempos de reacción y los correspondientes valores de $-\ln([S]_0/[S]_r)$. Los valores de r_S para cada experimento se obtienen aplicando la ecuación 1.36 y la r_S final resulta de la pendiente de la recta obtenida graficando $-\ln([S]_0/[S]_r)$ contra $-\ln([BA]_0/[BA]_r)$ como se muestra en la **Figura 4.13**

Por división de acuerdo a la ecuación (1.36) se obtiene la relación de reactividad $r_{\rm S}$ en la última columna.

$$\ln \frac{[M_1]_0}{[M_1]_t} = r_1 \ln \frac{[M_2]_0}{[M_2]_t}$$
(1.36)

90

Donde M₁ es estireno y M₂ es BA

Para la determinación de la segunda relación de reactividad, *r*_{BA}, las soluciones monoméricas con alto contenido de BA, fueron copolimerizadas a varias conversiones las cuales fueron obtenidas a partir de los espectros de ¹H-RMN.

Tabla 4.6 Calculo de la *r*_{BA} por el método de Jaacks en la copolimerización PS*co*-BA (25/75).

Tiempo de polimerización (h)	Conversión de BA	Conversión de estireno	$-\ln\frac{[BA]_0}{[BA]_t}$	$-\ln\frac{[S]_0}{[S]_t}$
0	0	0	0	0
8	0.248	0.638	0.285019	1.016111
21.5	0.444	0.839	0.586987	1.826351
28	0.571	0.935	0.846298	2.733368
36	0.598	0.947	0.911303	2.937463
52	0.688	0.980	1.164752	3.912023

Copolimerización de St con un exceso de BA a 90°C en tolueno. [Estireno]₀= 1.50 M [BA]₀ = 4.50 M, [EtBrPr]₀= 0.060 M, [Bu₂NH]₀= 0.300 M, [Ru]₀ = 0.030 M

Las pendientes de las líneas rectas en las **Figuras 4.13** (a y b) representan las relaciones de reactividad de estireno y BA respectivamente.



Figura 4.13. Gráfico de Jaacks de la copolimerización de estireno/BA por ATRP. Alimentación: (a) [Estireno]₀/[BA]₀/[EtBrPr]₀/[Bu₂NH]₀/[Ru])₀= 4.2/1.4/0.056/0.28/0.028 M. (b) [Estireno]₀/[BA]₀/[EtBrPr]₀/[Bu₂NH]₀/[Ru]₀=1.5/4.5/0.060/0.30/0.030 M.

Las relaciones de reactividad obtenidas por los métodos Kelen-Tudós y Volker Jaacks en este estudio se resumen en la **Tabla 4.7** y se comparan con algunos valores de la literatura. La comparación es relativa puesto que las

relaciones de reactividad entre los sistemas de polimerización realizados dependen de diversas condiciones (temperatura, disolvente, concentración, catalizador, etc).

Método de polimerización	Método de cálculo	disolvente	temp. °C	r _s	r _{BA}	r _s ,r _{ba}	referencia
ATRP	ЕКТ	Tolueno	90	0.0737	0.615	0.0453	Este trabajo
ATRP	Jaacks	Tolueno	90	1.130	0.304	0.3435	Este trabajo
ATRP	ТМ	Xileno	110	0.11	0.87	0.0957	[151]
Radicales libres ^c	EKT	Tolueno	80	1.058	0.239	0.2528	[128]
Radicales libres ^d	KT	Tolueno	80	0.883	0.207	0.1827	[128]
ATRP ^e	SS space	1,4 di- metoxi benceno	110	0.68- 0.82	0.22- 0.26	0.1419- 0.2132	[102]
SFRP	EKT		125	0.83	0.20	0.1660	[155]
Radicales libres				0.82	0.21	0.1722	[155]

Tabla 4.7 Comparación de relaciones	de reactividad para	la copolimerización de
estireno (M1) con BA (M2)		-

Las relaciones de reactividad $r_{\rm S} = 1.13$ y $r_{\rm BA} = 0.304$ obtenidas por el método de Jaacks difieren marcadamente de las obtenidas por el método EKT $r_{\rm S} = 0.0737$ y $r_{\rm BA} = 0.615$, lo cual se atribuye a que el método EKT es recomendado para copolimerizaciones donde las conversiones estén alrededor del 50% como máximo, y en el presente estudio algunas conversiones estuvieron arriba del 50% (**Tabla 4.4**). Se considera que el método de Jaacks para el cálculo de las relaciones de reactividad $r_{\rm S}$ y $r_{\rm BA}$ es mas confiable que el método EKT, ya que los valores $r_{\rm S} = 1.13$ y $r_{\rm BA} = 0.304$ obtenidos en este estudio indican la formación de un copolímero al azar, como los copolímeros reportados en la literatura.

Para la obtención de un copolímero al azar ideal la multiplicación de las relaciones de reactividad es la unidad. $(r_s \cdot r_{BA}) = 1$. Como indica la **Tabla 4.7** la mayoría de los valores $(r_s \cdot r_{BA})$ van de 0.14 a 0.34, que son mucho menores a 1 y sugeriría una composición predominantemente alternante, sin embargo

muchos autores^[102] toman el criterio de que valores de 0.14 en adelante tienden a una copolimerización predominantemente al azar.

4.3.3 Análisis térmico de los copolímeros PS-co-PBA.

Los termogramas de los copolímeros PS-*co*-PBA (**Figura 4.14, Tabla 4.8**) muestran que la temperatura de descomposición se incrementa con la disminución de la concentración de *n*-BA. La temperatura de descomposición para la primera etapa comienza a 250°C cuando la concentración de estireno es cero, y alcanza 350°C cuando la relación estireno/BA es de 56/44. Las temperaturas correspondientes para estos sistemas en la segunda etapa son 350 y 450°C, respectivamente.



Figura 4.14 Curvas del análisis termogravimétrico (TGA) del copolímero PS-co-PBA a diferentes composiciones.

Las temperaturas de descomposición se incrementan conforme aumenta la concentración de estireno en el copolímero, acercándose cada vez más a la temperatura de descomposición del PS y se dejan de observar las temperaturas de la primera etapa, presentes en el PBA. Esto indica que el PS es más estable térmicamente y conforme aumenta el contenido de PS en el copolímero se incrementa la estabilidad.

Experimento (composición estireno/BA)	Temp. de descomp.(ºC) TGA	% Pérdida en peso	\overline{M}_{n} (GPC)
PBA (100)	344.7 y 415.9	~7.0 y 99.0	12300
3 (56/44)	415.9	99.6	7300
11 (63/37)	417.1	98.9	5700
1 (74/26)	418.4	99.9	8900
PS (100)	430.8	99.7	14500

Tabla 4.8. Datos del análisis termogravimétrico para el sistema PS-co-PBA.

En los termogramas de la **Figura 4.15**, obtenidos por DSC, se muestra que el PBA tiene una $T_g = -46.14^{\circ}C$ y el PS $T_g = 100.36^{\circ}C$ y los valores de T_g de los copolímeros formados presentan un valor de T_g intermedio, demostrando la formación de un copolímero al azar o alternado. El copolímero **3** de composición 56/44 presenta la temperatura mas baja, $T_g = 22$, que hasta cierto punto es un valor intermedio entre las dos temperaturas de transición de los homopolímeros, este comportamiento lo presentan tanto los copolímeros al azar como los alternados, que existe como un sistema de una fase, ya que la presencia de los anillos aromáticos del PS le proporcionaron mayor rigidez al copolímero aumentando su T_g en comparación con la T_g del PBA, a su vez la presencia de los grupos éster del PBA proporcionan una T_g menor a la que tiene el PS.^[21]

La combinación de la temperatura de transición vítrea baja (T_g) del poliacrilato de butilo y la T_g alta del poliestireno confiere a estos copolímeros propiedades mecánicas interesantes. Este factor hace a este copolímero particularmente atractivo para perspectivas fundamentales y prácticas.^[156]



Figura 4.15. Termogramas de DSC de los copolímeros PS-co-PBA de diferentes composiciones, ver Tabla 4.8.

Como conclusión de este estudio de copolimerización, se encontró que el sistema iniciante formado por complejo catalítico **3** y el iniciador EtBrPr, fue eficiente para iniciar y propagar la reacción de copolimerización entre estireno y BA vía ATRP, aunque los \overline{M}_n 's fueron mas bajos que los \overline{M}_n (th) debido posiblemente a la oxidación del sistema catalítico, los valores de \overline{M}_n son pequeños, los IPD's fueron estrechos (1.18 -1.47) y las composiciones experimentales cercanas a las de alimentación. Los copolímeros obtenidos tenderán a la composición alternada de acuerdo a los valores de las relaciones de reactividad determinados por el método EKT, los cuales son similares a los valores obtenidos por Klumperman y Chambard.^[151] Sin embargo, al determinar las relaciones de reactividad por el método de Jaacks los valores indican que se obtuvo un copolímero con tendencia al azar ya que el producto de la multiplicación de *r*_S y *r*_{BA} tiende a 1, que seria la copolimerización al azar ideal. Por otro lado, los termogramas, muestran Tg's intermedias a las Tg's obtenidas de los comonómeros que nos indican la presencia de un copolímero, sin

embargo, mediante el análisis térmico, no se puede diferenciar entre un copolímero al azar y un copolímero alternado.

4.4 Reacciones de copolimerización estireno-metacrilato de metilo en presencia del complejo Cp*RuCl(η^2 -CH₂=CHCN)(PPh₃)(3) como catalizador.

Estas copolimerizaciones fueron ensayadas según la estequiometría mostrada en la **Figura 4.16** variando únicamente las relaciones molares de alimentación de los comonómeros.



Figura 4.16: Esquema de reacción de copolimerización del PS-co-PMMA

La **Tabla 4.9** muestra los resultados obtenidos al copolimerizar estireno/MMA, junto con otro resultado del mismo copolímero reportado en la literatura para efectos de comparación.

Tabla 4.9.	Datos	de la	copolimerización	de	estireno-metacrilato	de	metilo	bajo
condicione	s de AT	FRP.						

Experimento	Comp. de alimentación Estireno/MMA	Comp. por RMN	Tiempo (h)	Conv (%)	$\overline{M}_{n \text{ (th)}}^{\mathbf{b}}$	\overline{M} $_{n}$ (GPC) ^c	IPD ^c
17	75/25	63/37	24	88.9	18100	14000	1.50
18	67/33	67/33	22	56.9	8700	9000	1.36
19	50/50	58/42	22	34.6	7100	8100	1.39
20	50/50ª	28/30	50	90.0		12900	1.42[100]
21	25/75	29/71	24	86.0	17500	14700	1.45

Las copolimerizaciones fueron ensayadas en tolueno con EtBrPr como iniciador a 85°C. a) bromuro de fenil-etilo como iniciador, $Cl_2Ru(PPh_3)_3$ como catalizador a 100°C (de la literatura) b) Calculado de acuerdo a $\overline{M}_{n \text{ (th)}} = \{([Estireno]_0 + [MMA]_0) \times (M_westireno + M_wMMA) \times conversión\}/ [Inic]_0\}$. c) $\overline{M}_{n \text{ (GPC)}} \times \overline{M}_w / \overline{M}_n$ determinados por GPC.

Del análisis de los pesos moleculares promedio en número experimentales $M_{n (GPC)}$ se observa que en general tienen valores cercanos a los teóricos. En los experimentos 18 y 19, los $\overline{M}_{n (GPC)}$ coinciden muy bien con los $M_{n (th)}$, lo que indica que la copolimerización procedió de manera controlada.

Los $\overline{M}_{n \text{ (GPC)}}$ de los experimentos 17 (ver Anexo) y 21 son menores a los $\overline{M}_{n \text{ (th)}}$ aún así no quedan muy alejados de los teóricos, debido probablemente a la oxidación del sistema catalítico.

Otro indicativo del control que existe en las copolimerizaciones ensayadas, son los valores de IPD que se encuentran por debajo de 1.5 (**Figura 4.17**), valor límite para considerar un proceso controlado según los criterios establecidos en la literatura. Se puede observar también en la **Tabla 4.9**, que éstos resultados de copolimerización con **3** como catalizador, son similares al obtenido por Sawamoto (experimento 20) con el sistema Cl₂Ru(PPh₃)₃ (100^oC por 50h).^[100]



Tiempo de elusión (min)



Del análisis correspondiente a la composición molar para los experimentos 18 y 21, las cuales se determinaron por ¹H-RMN (**Tabla 4.9**), se observa, que coinciden en buena medida con las composiciones iniciales de alimentación, lo que muestra que las cadenas crecieron uniformemente

manteniendo la composición de los comonómeros. Mientras que en los experimentos 17 y 19 las composiciones molares encontradas son diferentes a las correspondientes composiciones de alimentación.

El análisis de la microestructura (secuencia de distribución de los comonómeros), para copolímeros al azar y alternados de PS-*co*-PMMA obtenidos por radicálica convencional, han sido estudiados por ¹H y ¹³C-RMN por diversos grupos de investigación,^[157,158,159] estableciendo por ejemplo, que la señal asignada al grupo -OMe, se desdobla en un conjunto de tres señales (δ = 3.5 a 2.1 ppm), designadas como X, Y y Z, donde X corresponde a la fracción de la configuración MMM (homopolímero), Y a la MMS/SMM al azar y Z a la SMS alternada, a nivel de triadas(donde S = estireno y M = MMA).

A continuación se discute el espectro de ¹H-RMN (**Figura 4.19**) del copolímero PS-*co*-PMMA de composición 58/42 (exp. 19, **Tabla 4.9**). De acuerdo con la literatura ^[160] las señales comprendidas entre 3.7 y 2.1 ppm son asignadas a los protones del grupo OMe de los bloques de MMA en el copolímero. Este corrimiento a frecuencias bajas respecto a la señal en el homopolímero de PMMA es debida a los efectos de protección del o los grupos aromáticos vecinos (**Figura 4.18**).^[161]





Como este efecto se manifiesta a nivel de diadas, triadas, etc., entonces la configuración que adopten los grupos fenilo y metoxi en la cadena principal, serán quienes determinen las integrales de las señales según la asignación siguiente; de 3.7 a 3.2 ppm (X) asignada a la triada MMM (homopolímero), de 3.2 a 2.7 ppm (Y) las triadas MMS y SMM (al azar) y de 2.7 a 2.1 ppm (Z) a la triada SMS (alternada).



Figura 4.19. Espectros de ¹H-RMN del homopolímero PMMA (obtenido^[162] por ATRP con $\overline{M}_{n (GPC)} = 11900$ e $\overline{M}_{w} / \overline{M}_{n} = 1.06$) y del copolímero PS-*co*-PMMA correspondiente al experimento 19 **Tabla 4.8**.

En el espectro del copolímero (**Figura 4.19**), las señales de la cadena principal y de los grupos pendientes son más anchas y diferentes a las señales correspondientes en el homopolímero, demostrando que la estructura del material es marcadamente distinta a la de una posible mezcla de homopolímeros. Según la asignación de las señales correspondientes a las secuencias X, Y y Z se puede observar la presencia de las tres aunque en

mayor proporción las correspondientes al fragmento del homopolímero y al de la distribución al azar. Entonces, por el tipo de corrimiento de las señales del grupo –OMe y por la anchura de la señales en el copolímero PS-*co*-PMMA se concluye que la secuencia de distribución es predominantemente al azar.

4.4.1 Determinación de las relaciones de reactividad por el método Kelen-Tudós Extendido.

También se procedió a determinar las relaciones de reactividad de la copolimerización arriba mencionada para lo cual se realizaron experimentos complementarios (**Tabla 4.10**), empleando el método teórico de Kelen-Tudós extendido para altas conversiones. Con los datos de conversión, composición de alimentación y composición experimental mostrados en la **Tabla 4.10** se determinaron las relaciones de reactividad monomérica para el copolímero PS*co*-PMMA que fueron obtenidas por el método ya mencionado para la copolimerización viviente PS-*co*-PMMA con el sistema iniciante basado en el complejo **3**.

Tabla 4.10 Composición de alimentación y composición obtenida en los copolímeros PS-*co*-PMMA así como los parámetros de las ecuaciones empleadas por el método Kelen–Tudós Extendido.

Numero de	Composición de		Composición del copolímero		Conversión	parámetros EKT	
Experimento	alimentación				(%)	$n = G/(\alpha + F)$	^ε =Ε/(α+Ε)
	M ₁	M₂	m ₁	m ₂		1-6/(6/17	5-17 4117
22	75	25	74	26	15,9	-0.7110	0.1926
23	75	25	74	26	45.1	-0.7025	0.1902
24	75	25	75	25	54.6	-0.7733	0.1933
. 25	50	50	58	42	34.6	-0.3334	0.4376
26	50	50	57	43	52.8	-0.2946	0.4524
27	25	75	45	55	10.4	0.2534	0.6967
28	25	75	35.5	64.5	65.5	0.7282	0.8098

 M_1 es la relación molar para estireno en la alimentación, M_2 es la relación molar para MMA en la alimentación; m_1 es la relación molar del estireno en el copolímero; m_2 es la relación molar del MMA en l copolímero; La conversión fue determinada gravimetricamente; $\alpha = (F_{min} * F_{max})^{1/2} = 0.6954$

En la **Tabla 4.10** se presentan los parámetros que se emplearon para realizar los cálculos, y el gráfico obtenido de la regresión lineal de estos datos se presenta en la **Figura 4.20**. Del gráfico de η vs ξ , se desprende que la intersección a $\xi=0$ y $\xi=1$ da r_{MMA}/α y r_{S}

Resultando en los siguientes valores $r_{\rm S} = 0.9996$ y $r_{\rm MMA} = 0.8296$. Estos datos indican que el estireno fue más reactivo que el MMA con el sistema del catalizador **3** y EtBrPr como iniciador. Estos valores indican que la distribución de unidades a lo largo de los copolímeros es al azar ($r_{\rm S}$. $r_{\rm BA} = 0.8292$), como en el caso de la copolimerización por radicales libres. Esto pudo observarse en la síntesis de copolímeros al azar de estireno con MMA con pesos moleculares y composiciones controladas, en base a la naturaleza viviente de la copolimerización.^[100]



Figura 4.20 Gráfico obtenido a partir de los datos para la ecuación de Kelen-Tudós para el copolímero PS-*co*-PMMA (+) resultados experimentales, (- - -) regresión lineal.

4.4.2 Determinación de las relaciones de reactividad por el método de volker Jaacks

Se determinaron las relaciones de reactividad del sistema estireno/metacrilato de metilo a 85°C en tolueno vía ATRP utilizando el método Volker Jaacks. Primero se realizó la cinética de copolimerización con exceso de estireno y bajo % mol de MMA con EtBrPr como iniciador. Las muestras fueron tomadas desde conversiones bajas hasta conversiones altas, las cuales se determinaron por ¹H-RMN.

Tabla 4.11 Calculo	de la rs p	por el método	de Jaacks	en la copolime	rización PS-
<i>co</i> -PMMA (75/25)					

Tiempo de polimerización (h)	Conversión total de estireno	Conversión total de MMA	$-\ln\frac{[S]_0}{[S]_1}$	$-\ln\frac{[MMA]_{0}}{[MMA]_{i}}$
0	0	0	0	0
2	0.057	0.308	0.058265	0.368169
5	0.12	0.465	0.127834	0.625488
10	0.623	0.625	0.975510	0.980829
20	0.88	0.927	2.120263	2.617296
28	0.962	0.97	3.270169	3.506558

Copolimerización en tolueno a 85°C. [Estireno]₀= 4.68 M, [MMA]₀ = 1.56 M, [EtBrPr]₀= 0.062 M, [Bu₂NH]₀= 0.312 M, [Ru]₀ 0.0312 M

La **Tabla 4.11** muestra las concentraciones de monómeros determinadas a varios tiempos de reacción y los correspondientes valores de $-\ln([S]_0/[S]_t)$. Los valores de r_S para cada experimento se obtienen aplicando la ecuación 1.36 y la r_S final resulta de la pendiente de la recta obtenida graficando $-\ln([S]_0/[S]_t)$ contra $-\ln([MMA]_0/[MMA]_t)$ como se muestra en la **Figura 4.21**

Por división de acuerdo a la ecuación (1.36) se obtiene la relación de reactividad $r_{\rm S}$ en la última columna.

$$\ln \frac{[M_1]_0}{[M_1]_t} = r_1 \ln \frac{[M_2]_0}{[M_2]_t}$$
(1.36)

Donde M₁ es estireno y M₂ es MMA

Para la determinación de la segunda relación de reactividad, r_{MMA}, las soluciones monoméricas con alto contenido de MMA, fueron copolimerizadas a
varias conversiones las cuales fueron obtenidas a partir de los espectros de ¹H-RMN, **Tabla.4.12**.

Tabla 4.12 Cálculo de la *r*_{MMA} por el método de Jaacks en la copolimerización PS-*co*-PMMA (25/75).

Tiempo de polimerización (h)	Conversión de MMA	Conversión de estireno	$-\ln \frac{[MMA]_0}{[MMA]_i}$	$-\ln\frac{[S]_0}{[S]_r}$
0	0	0	0	0
2	0.32	0.724	0.385662	1.287354
5	0.541	0.767	0.778705	1.456716
7.5	0.583	0.808	0.874669	1.650259
10	0.78	0.953	1.514128	3.057607
12	0.804	0.973	1.629641	3.611918

Copolimerización de estireno con un exceso de MMA a 85° C en tolueno. [Estireno]₀= 1.66 M, [MMA]₀ = 4.97 M, [EtBrPr]₀= 0.066 M, [Bu₂NH]₀= 0.331 M, [Ru]₀ = 0.0331 M

Las pendientes de las líneas rectas en las **Figuras 4.21** (a y b) representan las relaciones de reactividad de estireno y MMA respectivamente.



Figura 4.21 Gráfico de Jaacks de la copolimerización de estireno/MMA por ATRP. Alimentación: (a) [Estireno]₀/[MMA]₀/[EtBrPr]₀/[Bu₂NH]₀/[Ru])₀ = 4.68/1.56/0.062/0.312/0.0312 M. (b) [Estireno]₀/[MMA]₀/[EtBrPr]₀/[Bu₂NH]₀/[Ru]₀ = 1.66/4.97/0.066/0.331/0.0331 M

Las relaciones de reactividad obtenidas por los métodos Kelen-Tudós y Volker Jaacks en este estudio se resumen en la **Tabla 4.13** y se comparan con algunos valores de la literatura. Al igual que en la copolimerización Estireno/BA, la comparación es relativa puesto que las relaciones de reactividad entre los sistemas de polimerización realizados dependen de diversas condiciones (temperatura, disolvente, concentración, catalizador, etc.).

Método de polimerización	método de cálculo	disolvente	Temp. °C	rs	r _{мма}	r _s .r _{mma}	referencia
ATRP	EKT	Tolueno	85	0.9996	0.8296	0.8292	este trabajo
ATRP	Jaacks	Tolueno	85	0.9512	0.4747	0.4515	este trabajo
SFRP (TEMPO, BPO)	EKT		125	0.74	0.25	0.185	[155]
radicales libres			60	0.52	0.46	0.2392	[163]
radicales libres			131	0.59	0.54	0.3186	[163]
ATRP	Fineman- Ross	Tolueno	100	0.70	0.72	0.504	[100]

Tabla 4.13. Comparación de relaciones de reactividad para la copolimerización de estireno (M_1) con MMA (M_2)

Las relaciones de reactividad $r_{\rm S} = 0.9512$ y $r_{\rm MMA} = 0.4747$ obtenidas por el método de Jaacks difieren de las obtenidas por el método EKT $r_{\rm S} = 0.9996$ y $r_{\rm MMA}$ = 0.8296, sobre todo en cuanto a la $r_{\rm MMA}$, lo cual se puede atribuir, como en el caso de la copolimerización estireno/BA, a que el método EKT es recomendado para copolimerizaciones donde las conversiones estén alrededor del 50% como máximo, y en el presente estudio algunas conversiones estuvieron arriba del 50% (**Tabla 4.9**). En este caso las $r_{\rm S}$ y $r_{\rm MMA}$ obtenidas por el método de Jaacks no son muy parecidas a la reportadas en la literatura para las polimerizaciones por SFRP y por radicales libres. Como antes se comentó, esta comparación es relativa y depende mucho de las características de cada sistema.

Para la obtención de un copolímero al azar ideal la multiplicación de las relaciones de reactividad es la unidad. $(r_s \cdot r_{MMA}) = 1$. Como indica la **Tabla 4.13** la mayoría de los valores $(r_s \cdot r_{MMA})$ van desde 0.1850 a 0.8292 y sugeriría una composición predominantemente alternada, sin embargo muchos autores toman el criterio de que valores de 0.14 en adelante tienden a una copolimerización predominantemente al azar.

4.4.3 Análisis térmico de los copolímeros PS-co-PMMA.

La degradación térmica para el PMMA, PS y los copolímeros PS-*co*-PMMA se monitoreó por TGA y el comportamiento se muestra en la **Figura 4.24**. Hirata y col.^[164] reportaron que durante la degradación de PMMA tienen lugar dos etapas de descomposición principales en atmósfera de nitrógeno. La primera etapa, la cual puede dividirse en dos pasos, representa la descomposición de los enlaces débiles cabeza-cabeza e impurezas para el rango entre 160 y 240°C, y la descomposición de los extremos de la cadena de PMMA a alrededor de 290°C. La segunda etapa, entre 300 y 400°C representa el rompimiento al azar de las cadenas del polímero.

Por otro lado, Borman y col.^[165] realizaron un estudio por espectroscopía de masas MALDI-CID (Matrix-assisted laser desorption/ionisation-collision induced dissociation) y ¹³C-RMN para determinar el mecanismo de descomposición del PMMA ω-halogenado, observando la pérdida de un halogenuro (bromuro o cloruro) de metilo (CH₃X) y la formación de un grupo final lactona cuando la muestra de polímero se calentó a 150°C.



Figura 4.22 Esquema de fragmentación propuesto para el PMMA ω-clorado.⁽¹⁶⁵⁾

Las descomposiciones que observaron son las mostradas en el esquema de la **Figura 4.22**, que al hacer la analogía con el PMMA puro empleado en el estudio comparativo con los copolímeros se puede decir que la degradación esperada para éste es muy similar, la única diferencia es que el iniciador tiene un grupo metoxi en posición *para* con respecto al sulfonilo. Sin embargo para los

copolímeros analizados en este estudio se empleó un iniciador bromado, el cual se descompone de forma similar generando el CH₃Br y la lactona correspondiente en el extremo de la cadena (**Figura 4.23**).



Figura 4.23 Esquema de reacción propuesto para la disociación observada cuando el PMMA ωbromado fue calentado a 150°C.

En la **Figura 4.24**, el PMMA puro muestra las dos etapas de reacción mencionadas por Hirata, la primera temperatura de descomposición (240°C) representa la pérdida de impurezas, solvente y los extremos de cadena (quizá la pérdida del CH₃Cl y la formación de lactona) en un 36%, la segunda (296°C) también está involucrada la degradación de las cadenas cercanas a los finales de la cadena con un 21% de pérdida en peso y la temperatura máxima observada en 393°C con un 43% de pérdida y que indica la descomposición por rompimiento al azar de las cadenas.





En el caso de los copolímeros se observa una curva muy pequeña en la primera etapa con un porciento de pérdida menor al 10% y en la segunda etapa asignada a la descomposición al azar de las cadenas va desde 418 a 423°C, mostrando una mejor estabilidad térmica cuando son comparados con el PMMA puro, pero valores más bajos que el PS puro (**Figura 4.22, Tabla 4.14**), ya que éste es más estable^[166] y solo muestra el rompimiento al azar de cadenas en 430°C.

Experimento (composición estireno/MMA)	Temp de descomp.(ºC) TGA	% Perdida en Peso	\overline{M} // (GPC)	
PMMA* (100)	240, 296 y 393	35.7, 57.1, y 99.8	11900	
21 (29/71))	260 y 418	15.0 y 99.8	14700	
19 (58/42)	277 y 420	8.1 y 99.9	8100	
18 (67/33)	421	99.7	9000	
22 (74/26)	423	96.8	10150	
PS (100)	430	99.7	14450	

Tabla 4.14. Datos del análisis termogravimétrico para el sistema PS-co-PMMA.

El DTGA indica un aumento de 25 a 30°C en la temperatura de descomposición para los copolímeros preparados por ATRP en comparación con el PMMA. (ver anexo 2)

En DSC, (**Figura 4.25**) se vio que el PMMA tiene una $T_g = 120^{\circ}$ C, lo que nos indica que se trata de un polímero sindiotáctico de acuerdo a la literatura , donde reportan una $T_g = 123^{\circ}$ C para el PMMA sindiotáctico y una $T_g = 105^{\circ}$ C para el atáctico^[167]. Por otro lado el PS muestra una $T_g = 100.36^{\circ}$ C y los valores de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros formados tienen valores desde 102 a 104 °C, se puede observar que la T_g de estos son hasta cierto punto intermedias entre la T_g de poliestireno y la T_g de PMMA reportada para un copolímero atáctico e indicaría que existe el copolímero al azar como un sistema de una fase.



Figura 4.25. Espectros de DSC del PS-co-PMMA de diferentes composiciones.

Como conclusión de este estudio de copolimerización, se encontró que el sistema iniciante formado por complejo catalítico 3 y el iniciador EtBrPr, fue eficiente para iniciar y propagar la reacción de copolimerización entre estireno y MMA vía ATRP, pues los \overline{M}_n 's fueron bajos (cercanos a los \overline{M}_n (th)), los IPD's fueron relativamente estrechos (1.36 - 1.50) y las composiciones experimentales no tan alejadas a las de alimentación. De acuerdo al análisis por ¹H-RMN de las señales correspondientes a las secuencias de distribución del área localizada entre 2.1 a 3.7 ppm puede decirse que se tiene un copolímero predominantemente al azar. También por las relaciones de reactividad obtenidas se puede decir que el copolímero tiene una distribución al azar a lo largo de la cadena. Este resultado es similar al que se observó en un trabajo reportado por Sawamoto.^[100] aunque los valores reportados fueron diferentes. el comportamiento fue el mismo. El estudio por TGA solo indica que a mayor composición de estireno en el copolímero la temperatura de descomposición aumenta. Por otro lado, los termogramas obtenidos muestran Tg's intermedias a las Tg's obtenidas de los comonómeros los cuales indican la presencia del copolímero al azar.

4.5 Copolímero en bloques PS-b-PEEMA ω-Bromado

Parte de nuestro interés al probar la efectividad del complejo catalítico **3** en la síntesis de copolímeros en bloques, fue la de utilizar un monómero polar, como es el ácido metacrílico (AMA), como constituyente del segundo bloque. Sin embargo, es conocido y se ha documentado en la literatura,^[123] que la homopolimerización y copolimerización de monómeros polares por ATRP, desactivan al catalizador inhibiendo la polimerización. Una alternativa a este problema, es la transformación de éstos grupos polares (el grupo ácido en el caso del AMA) a otros que no interactúen con el centro metálico, pero que además, después de la polimerización, puedan regenerarse el grupo funcional original.

Se recurrió a la formación de un hemiacetal por reacción de AMA y etil vinil éter (como se describió en la parte experimental), obteniéndose el

compuesto metacrilato de etoxietilo, el cual fue utilizado como monómero para la polimerización del segundo bloque en la síntesis del copolímero PS-*b*-PEEMA. Esta reacción se realizó con la estequiometría que se muestra en la **Figura 4.26**



Figura 4.26. Estequiometría de la reacción de copolimerización en bloques entre PS y EEMA.

Al final del tiempo de reacción (48 h) el copolímero fue aislado por precipitación en metanol, después se sometió a una purificación por reprecipitación en CHCl₃/metanol y secado a vacío determinando un 74.22% de conversión por gravimetría, para después adquirir el espectro de ¹H-RMN para su caracterización, **Figura 4.27**.



Figura 4.27 Espectro de ¹H-RMN del copolímero PS-*b*-PEEMA (en acetona-d6, t.a.).

En base a este análisis se propone que la cadena de PEEMA creció a partir de la función bromo presente en el extremo ω de la cadena de PS (95% de funcionalidad), mediante la activación del enlace C-Br por el complejo catalítico, como se establece en la teoría de ATRP.^[6]

La asignación de las señales respectivas a la estructura química del copolímero fue la siguiente: las unidades aromáticas para el bloque de poliestireno se localizan entre 6.4-7.2 ppm y las correspondientes a los fragmentos de CH y CH₂ de la cadena principal, quedan traslapadas con las correspondientes al bloque PEEMA entre 0.8 y 2.1 ppm. Las señales características del grupo lateral del bloque de PEEMA se encuentran entre 3.4-3.9 ppm como un par de señales anchas asignadas al metileno α al oxígeno del éter, los cuales son diasterotópicos y una señal centrada en 5.8 ppm asignada al metino del éster hemiacetal.

La composición molar del copolímero se determinó por la relación de integración de la señal del metino del éster hemiacetal respecto a la señal de los

hidrógenos aromáticos del fragmento poliestireno, que fue de 43(PS)/57(PEEMA).

Para el análisis del peso molecular del copolímero PS-*b*-PEEMA, se usaron los detectores de UV e IR (Indice de refracción) en GPC, ambos detectores muestran resultados parecidos a pesar de que las curvas no son homogeneas; $\overline{M}_{n (GPC)UV}$ =22,100 y $M_{n (GPC)IR}$ =29,400, presentando un valor de IPD de 1.57 con UV y 1.69 con IR con estándares de PS, **Figura 4.28**.

Los M_n 's por UV e IR demuestran que efectivamente se tiene un copolímero en bloques, sin embargo, está presente algún contaminante que no permite que las curvas sean similares. La determinación de $M_{n(GPC)}$, empleando detector de UV proporciona información acerca de los grupos cromóforos que están presentes en el polímero en este caso el bloque de PS, si en un momento dado no existiría este bloque de PS el detector no daría señal, sin embargo toma en cuenta toda la molécula para determinar su M_n y empleando el detector de IR (índice de refracción), se considera toda la molécula.



Figura 4.28 Curvas de GPC normalizadas del copolímero PS-*b*-PEEMA con sus respectivos valores de $\overline{M}_{n \text{ (GPC)}}$, y \overline{M}_{w} / \overline{M}_{n} , usando los detectores UV e IR.

Cuando las cadenas del PS macroiniciador (curva monomodal y estrecha) son nuevamente activadas por el complejo catalitico para iniciar la formación del segundo bloque de EEMA, se observa un ensanchamiento de la curva y por ende del índice de polidispersidad (PDI = 1.15 del macroiniciador a 1.99 del copolímero), esta última curva se aprecia que es ancha y bimodal ya que muestra un desplazamiento a menores tiempos de elusión (Figura 4.29 a), lo que indica que el copolímero en bloques está mezclado posiblemente con macroiniciador y con el dímero del macroiniciador, como lo muestra la deconvolución (realizada con Pick Fit v4) de la curva del copolímero Figura 4.29 b).





El copolímero PS-*b*-PEEMA (impuro como se concluyó en el análisis del GPC) fue analizado por DSC obteniendo el termograma que se muestra en la **Figura 4.30.** Como se esperaba, el copolímero en bloques muestra dos distintas transiciones vítreas correspondientes a la T_g del poliestireno (T_g = 102.82°C) ligeramente desplazada con respecto a la T_g del homopolímero (T_g = 100.36°C) y la del polimetacrilato de etoxietilo (T_g = 65°C). Esto indica que el copolímero en bloques se formó.





El copolímero también fue estudiado por espectroscopia infrarroja, la preparación de la muestra se describió en la sección **3.4.** En la **Figura 4.31** se ilustra el espectro de IR del copolímero PS-*b*-PEEMA en el cual se observan las señales características de la parte aromática del PS y del carbonilo del bloque PEEMA, así por ejemplo, el estiramiento C=C-H del anillo aromático en 3075 cm⁻¹, el estiramiento C=C en 1600 cm⁻¹, los sobretonos del anillo aromático en 1800-1900 cm⁻¹ apenas visibles como dos pequeñas bandas anchas, el estiramiento C=O del grupo éster del EEMA a 1735 cm⁻¹ y a 1138 cm⁻¹ una banda ancha que corresponde al alargamiento del enlace *C-O-C* del éster.



Figura 4.31 Espectro FTIR (KBr) del copolímero PS-b-PEEMA obtenido por ATRP.

Se concluye que con el sistema iniciante 3/EtBrPr/Bu₂NH y con el PS macroiniciador w-bromado se obtuvo el copolímero en bloques PS-b-PEEMA, con un $\overline{M}_{n_{1B}}$ = 29,400 y un IPD_{IR} = 1.69, la curva se observa ancha y bimodal como una clara muestra de que el copolímero se obtuvo contaminado muy probablemente con residuos de macroiniciador o con el dímero del ¹H-RMN macroiniciador. Mediante el se determinó la composición 43(PS)/57(PEEMA) y con el estudio calorimétrico por DSC se encontraron dos Tg's como se esperaba para copolímeros en bloques. Al analizar el espectro de IR del copolímero PS-b-PEEMA se observan las señales características de la parte aromática del PS y del carbonilo del bloque PEEMA. Sin embargo de todo este estudio se concluye principalmente que es necesario purificar.

4.6. Copolímero en bloques PS-b-PAMA

El copolímero PS-*b*-PAMA (PAMA = poliácido metacrílico) fue sintetizado usando como precursor el PS-*b*-PEEMA (Mn = 29,400 e IPD = 1.99, PS/PEEMA 43/57). El grupo ester hemiacetal sirve como grupo protector del ácido que al someterlo a calentamiento de 160° C por 3h, se elimina como etil vinil éter, y da lugar al copolímero PS-*b*-PAMA. Después de la desprotección, el copolímero queda como un polvo café insoluble en cloroformo y acetona, soluble en metanol caliente y en DMSO.



Figura 4.32 Espectro de ¹H-RMN del copolímero PS-*b*-PEEMA (en acetona-d6) y del PS-*b*-PAMA obtenido después de calentar a 160 °C por 3h. (DMSO-d6).

En los espectros de ¹H-RMN (**Figura 4.32**) se confirma la desprotección parcial, por la disminución de las señales características para el PEEMA a 3.4-3.9 y 5.6-5.8 (en acetona-d6), asignados a las moléculas de éster hemiacetal en la cadena lateral y la aparición de la señal característica del ácido metacrílico a 12.4 ppm del PAMA (en DMSO-d6, ver **Figura 4.32**). La composición molar del copolímero determinada por relación de las integrales de las señales respectivas en el espectro de la **Figura 4.32** fue de 26 % de PS y 74 % de PAMA, esta disminución del estireno en la composición nos indica que el copolímero protegido tiene menor contenido de PS y el espectro de ¹H-RMN en realidad muestra una mezcla del copolímero con el PS. También se observa que las señales características del PEEMA, como el singulete ancho en 5.8 ppm y las que se encuentran entre 3.2 y 3.8 ppm, (esta última ligeramente traslapada con la señal del agua), todavía están presentes, lo que indica que la desprotección se llevó a cabo sólo en un 76% y por lo tanto se tiene mezcla de los copolímeros PS-*b*-PEEMA y PS-*b*-PAMA.

Los valores de IPD y \overline{M}_n para el copolímero desprotegido usando ambos detectores fueron \overline{M}_n (GPC)UV =22,600 y \overline{M}_n (GPC)IR =20,400, presentando además IPD =2.43 con UV y 2.15 con IR, **Figura 4.33**. En este caso las curvas son homogeneas, lo que indica la formación del copolímero PS-*b*-PAMA.



Tiempo de elusión (min)



En la **Figura 4.34 a** se comparan las curvas de GPC de los copolímeros PS-*b*-PEEMA, PS-*b*-PAMA y PS (macroiniciador), es evidente la anchura y la polimodalidad en las curvas de los copolímeros.



Figura 4.34 a) Curvas de GPC del PS macroiniciador y del copolímero PS-*b*-PEEMA y del copolímero PS-*b*-PAMA normalizadas, con sus respectivos valores de $\bar{M}_{n (GPC)}$, y M_w/M_n . (Detector IR). **b**) Deconvolución de la curva de GPC del PS-*b*-PAMA.

En la curva del copolímero PS-*b*-PAMA se observa la disminución de la zona de altos pesos moleculares debido a la pérdida del grupo etil vinil éter correspondiente al copolímero protegido. A esta curva también se le hizo una deconvolución con el programa Pick Fit v4 (**Figura 4.34 b**), en la cual se observa que es bimodal, como consecuencia de arrastrar el macroiniciador, el dimero así como por la presencia del copolímero PS-*b*-PEEMA sin desproteger, siendo necesario realizar procedimientos de purificación como en el caso del copolímero PS-*b*-PEEMA. La calorimetría diferencial de barrido fue usada para evaluar las temperaturas de transición para el copolímero en bloques **Figura 4.35**.



Figura 4.35 Termograma del copolímero PS-b-PAMA obtenido por ATRP.

El termograma del copolímero PS-*b*-PAMA, muestra las mismas dos transiciones $T_g = 65$ y $T_g = 102^{\circ}$ C que en el copolímero PS-*b*-PEEMA, además de la $T_g = 181^{\circ}$ C asignada al bloque de PAMA. Sin embargo, se sigue presentando la T_g cercana a 65°C del bloque protegido ya que la desprotección no fue al 100%, (como se evidencia también en el espectro de ¹H-RMN).

El correspondiente espectro de IR del copolímero PS-*b*-PAMA se muestra en la **Figura 4.36**, observándose las siguientes señales: una señal ancha localizada entre 3400-2400 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento *O-H* del ácido carboxílico, a 3075 cm⁻¹ aparece el estiramiento *C=C-H* del anillo aromático del PS, la presencia del anillo aromático se confirma con la presencia de los sobretonos que aparecen en 1800-1900 cm⁻¹ y con la señal que aparece a 1600 cm⁻¹ aproximadamente que corresponde al estiramiento *C=C*, la cual no se observa muy bien debido a que se traslapa con la señal ancha proveniente de enlace C=O del ácido que aparece a 1723 cm⁻¹ y a 1175 cm⁻¹ la señal del estiramiento C-O correspondiente al ácido.



Figura 4.36 Espectro FTIR (KBr) del copolímero PS-b-PAMA obtenido por ATRP.

Es importante comentar que estos estiramientos se encuentran desplazados a números de onda diferentes respecto a los del ester hemiacetal del copolímero PS-*b*-PEEMA. Estos resultados confirman la formación del ácido y la desaparición del etil vinil éter debido al proceso de desprotección.

4.7 Sintesis y purificación del copolimero PS-*b*-PEEMA empleando PS ω -Cl como macroiniciador

El copolímero PS-*b*-PEEMA se intentó purificar mediante ensayos como extracción con disolventes de baja a alta polaridad o la precipitación selectiva, pero al final, siempre se observó la misma mezcla.

Una alternativa que se consideró interesante probar fue la de intentar la síntesis del copolímero PS-*b*-PEEMA partiendo de un PS-Cl (98.5% de funcionalidad) como macroiniciador, pensando que evitando el cruzamiento de halógeno (bromo del macroinicador y cloro en el catalizador **3**), favorecería el obtener el copolímero en bloques más puro o más fácil de purificar. En la síntesis del copolímero PS-*b*-PEEMA discutida en la sección 4.5, se utilizó PS- ω Br macroiniciador, y como el catalizador **3** posee un átomo de cloro, el intercambio de halógeno ocasiona que el copolímero resultante contenga átomos de cloro o de bromo en el extremo omega de las cadenas. El PS- ω Cl macroiniciador, fue preparado de manera análoga al PS- ω Br (sección 4.1), utilizando en este caso 2-cloro propionato de etilo. Después de caracterizar el macroiniciador PS- ω Cl por GPC, ¹H y ¹³C-RMN ($\overline{M}_n = 10,600$ y un IPD = 1.25), se utilizó en la copolimerización como se describió en la **Figura 4.26.**

La reacción de copolimerización se detuvo después de 107 horas, el producto de reacción fue precipitado en MeOH industrial, determinando un 61.5 % de conversión de monómero por ¹H-RMN. Como puede verse, la conversión en la polimerización fue menor con el macroiniciador con la funcionalidad cloro que con el PS macroiniciador funcionalizado con el átomo de bromo.

La composición molar del copolímero se determinó por ¹H-RMN, en la **Figura 4.37** se muestra el espectro de ¹H-RMN correspondiente, obteniendo un 68% de PS y 32% de PEEMA.



Figura 4.37 Espectro de ¹H-RMN del copolímero PS-b-PEEMA (en acetona-d6, t.a.).

En el cromatograma de GPC del copolímero PS-*b*-PEEMA se observa un $\overline{M}_{n}_{(GPC)}$ = 15,400 con IPD= 1.31, calculado respecto a estándares de poliestireno y con un detector de índice de refracción. En la **Figura 4.38 a** se muestra la curva de distribución de pesos moleculares y se compara con la del PS ω -clorado.



Figura 4.38 a) Curvas de GPC normalizadas del PS- ω CI macroiniciador y del copolímero PS-*b*-PEEMA ω -clorado, con sus respectivos valores de $\overline{M}_{n \text{ (GPC)}}$, y $\overline{M}_{w} / \overline{M}_{n}$.(Detector IR) b) Deconvolución de la curva de GPC del PS-*b*-PEEMA.

A diferencia del compuesto sintetizado con el macroiniciador ω -bromado, en esta copolimerización la curva se observa unimodal y no tan amplia $(\overline{M}_w/\overline{M}_n) = 1.31$ y el peso molecular bajo $(\overline{M}_n)_{(GPC)} = 15,400$ después de 107 horas de reacción, esto demuestra que al no haber intercambio de halógeno ocasiona que la reacción sea mas lenta. Sin embargo, también está contaminado con el macroiniciador, como puede verse en la deconvolución de la curva del PS-*b*-PEEMA (**Figura 4.38 b**).

Otra técnica de purificación utilizada fue la cromatografía de permeación en gel a nivel preparativo. En el intento de purificación que se ensayó, se utilizó el copolímero PS-*b*-PEEMA (composición 68% mol PS 32% mol PEEMA) que se obtuvo con el macroiniciador PS-ωCl. La purificación por GPC fue mejor y consistió en lo siguiente: se utilizó una columna cromatografica de 50 cm de una altura empacada con BIO BEADS S-X (perlas porosas de copolímero estirenodivinilbenceno) en tolueno. Se recuperó una fracción eluída con tolueno la cual mostró ser el copolímero PS-*b*-PEEMA con una composición 57.2/42.8, según el espectro de ¹H-RMN, **Figura 4.39**. Como puede observarse en el espectro, mediante la cromatografía se logró eliminar una buena cantidad de poliestireno.



Figura 4.39 Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a.) del copolímero PS-*b*-PEEMA (57.2/42.8).

Desafortunadamente, el copolímero PS-*b*-PEEMA aislado se descompuso en la solución de CDCl₃, después de que se adquirió el espectro de protón y no se logró obtener el cromatograma por GPC. Los productos de descomposición que se lograron identificar fueron: un gel insoluble en CDCl₃ que se propone sea un anhídrido cíclico formado por la ciclación intramolecular de dos esteres hemiacetales vecinos,^[168] el alcohol hemiacetal **4** y acetaldehído, ver el esquema de la **Figura 4.40**.





Los productos de la descomposición del copolímero PS-*b*-PEEMA fueron identificados por ¹H-RMN como se muestra en la **Figura 4.41** y la asignación de las especies soportadas mediante un espectro de correlación H-H (COSY),



Figura 4.41 Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a.) de los productos de descomposición del copolímero PS-*b*-PEEMA después de 2 días en solución de CDCl₃.

Los alcoholes hemiacetales, por lo general son especies inestables,^[169] que descomponen a cetonas o aldehídos más el alcohol correspondiente, por lo que en este caso, el hecho de haber observado la señal cuadruple del aldehído en 9.8 ppm, soporta la propuesta de la descomposición del éster hemiacetal al anhídrido cíclico más el alcohol hemiacetal **4**.

4.8 Copolímero en bloques PS-b-PMMA.

Además de probar la efectividad del complejo catalítico **3** en la copolimerización simultánea de PS-*co*-PMMA, surgió el interés en probar la síntesis del copolímero en bloques PS-*b*-PMMA, con el sistema catalítico **3** y empleando un PS macroiniciador ω -bromado al cual, se le extendiera la cadena con MMA. La síntesis del copolímero PS-*b*-PMMA se realizó con la estequiometría que se muestra la **Figura 4.42**



Figura 4.42 Estequiometría de la reacción de copolimerización en bloques entre PS y MMA.

El PS usado como macroiniciador tenía un $\overline{M}_{n (GPC)} = 10,400$ e IPD =1.15 y un 97.5% de funcionalidad final, mientras que el peso molecular del copolímero en bloque PS-*b*-PMMA después de ser precipitado y secado, fue $\overline{M}_{n} = 26,500$ y el IPD = 1.8 (**Figura 4.43 a**), este valor de índice de polidispersidad ancho es debido a que muy probablemente el copolímero en bloques PS-*b*-PMMA se encuentre contaminado con el PS (macroiniciador y dimero), como se aprecia en la deconvolución de las curvas de GPC de la **Figura 4.43 b**, como se había mencionado en la síntesis del macroiniciador (Sección 4.1) los macroradicales pueden recombinar o desproporcionar, pero la recombinación domina en radicales libres de estireno.^[146,147] Por lo que al igual que en el caso del PS-*b*-PEEMA es necesario purificar este copolímero, para eliminar el macroiniciador y el dímero del PS. Este experimento se hizo por duplicado y los resultados fueron similares. La gran proporción de macroiniciador dimerizado en esta

copolimerización en bloques puede deberse a que el estireno presenta una relación de reactividad más alta que la del MMA, como fue determinada en los estudios de la copolimerización simultánea (Sección **4.4.1** y **4.4.2**, pags. 100-104)



Figura 4.43. Curvas de GPC del PS macroiniciador y del copolímero PS-*b*-PMMA normalizadas, con sus respectivas $M_{n (GPC)}$, y $\overline{M_w}/M_n$. **b**) Deconvolución de la curva de GPC del PS-*b*-PMMA.

La composición del copolímero en bloques PS-*b*-PMMA (25/75) fue determinada por espectroscopia de ¹H-RMN (**Figura 4.44**).



Figura 4.44 Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, t.a.) del copolímero PS-*b*-PMMA de composición experimental 25/75

Como se había mencionado anteriormente en la discusión de los espectros del copolímero al azar PS-*co*-PMMA, la integración de las señales en la región de 3.7 a 3.2 ppm (X) fue asignada a la triada (MMM) que nos indica que tenemos fragmentos de homopolímero de PMMA. En el caso del copolímero en bloque de PS-*b*-PMMA, sólo se observa una señal de OMe lo que indica la presencia del fragmento PMMA puro, sin la presencia fragmentos de estireno de manera alternada.

En el termograma de DSC (**Figura 4.45**), como se esperaba para el copolímero en bloques, se observaron dos distintas transiciones vítreas correspondientes a la T_g del poliestireno (T_g = 102 $^{\circ}$ C) y del polimetacrilato de metilo (T_g = 118 $^{\circ}$ C), estos valores indican que las dos diferentes cadenas fueron inmiscibles en el copolímero en bloques. Los homopolímeros presentan T_g's de 100°C y 120°C para el PS y PMMA respectivamente (reportadas en la sección de copolímeros simultáneos).



Figura 4.45 Termograma del copolímero PS-b-PMMA 25/75 obtenido por ATRP

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral permiten destacar las siguientes conclusiones:

Mediante ATRP con el sistema iniciante formado por el complejo catalítico $Cp*RuCl(\eta^2-CH_2=CHCN)(PPh_3)$ 3, el iniciador EtBrPr y la Bu₂NH como cocatalizador, se logró homopolimerizar los siguientes sistemas:

- Acrilato de butilo empleando la relación monómero/ iniciador/ catalizador/ aditivo; 200/1/0.5/5 obteniendo características vivientes ya que sigue una cinética de primer orden respecto a la concentración de monómero, además de que los IPD's van desde 1.2 a 1.46.
- Poliestireno en una escala mayor que la reportada para este mismo sistema por Saenz^[140b]. El polímero obtenido tiene un alto porcentaje de la omega funcionalización con átomos de bromo ó cloro (PS-ωBr y ωCl) ya que el porcentaje de funcionalidad oscila entre el 87 al 98.5 %. Los polímeros obtenidos en forma preparativa ofrecen la posibilidad de emplearlos como macroiniciadores para obtener los copolímeros en bloques.

y copolimerizar de manera controlada los siguientes sistemas:

 La copolimerización simultánea de estireno/BA, obteniendo valores estrechos de IPD (1.18 a 1.47). Se determinaron las relaciones de reactividad para este sistema de copolimerización por los métodos EKT y Jaacks. Encontrando que las reactividades determinadas por Jaacks (r_S =

1.13 y $r_{BA} = 0.304$) indican la formación de un copolímero al azar, este dato soportado por estudios de ¹³C-RMN, en donde el desplazamiento químico del carbono del grupo carbonilo muestra el incremento en función del contenido de estireno al desplazarse a frecuencias altas, concordando con lo reportado en la literatura para este mismo copolímero. Un dato adicional es el análisis de DSC en donde se encontró que las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros de diferente composición son intermedias a las Tg de los homopolímeros lo que indica la formación de un copolímero al azar o alternado. El análisis de TGA muestra que conforme se incrementa el contenido de PS, aumenta la estabilidad térmica.

- La copolimerización simultánea de estireno/MMA en donde se encontró una pequeña diferencia entre los Mn's experimentales y teóricos además de IPD's estrechos, Las relaciones de reactividad, determinadas por EKT y Jaacks (*r*_S = 0.9512 y *r*_{MMA} = 0.4747), sugieren la formación de un copolímero al azar, lo que concuerda con el análisis de ¹H-RMN y del estudio por DSC. Igual que en el PS-*co*-PBA, las temperaturas de descomposición se incrementan con el aumento del contenido de PS. Por otro lado, los termogramas obtenidos muestran Tg's intermedias a las Tg's obtenidas de los comonómeros los cuales indican la presencia del copolímero al azar.
- Copolímeros en bloques PS-*b*-PEEMA y PS-*b*-PAMA por ATRP utilizando el complejo 3 como catalizador y PS-ωBr funcionalizado (con 95% de funcionalidad) como macroiniciador. El copolímero PS-*b*-PEEMA se obtuvo con un rendimiento del 74.22%. La desprotección térmica del grupo hemiacetal en el PS-*b*-PEEMA llevó a la formación del PS-*b*-PAMA y la caracterización por GPC y por ¹H-RMN de PS-*b*-PEEMA y PS-*b*-PAMA permitió determinar los pesos moleculares, así como los índices de

polidispersidad y sus relaciones molares. En los termogramas de DSC se obtuvieron dos Tg's lo que evidenció la formación del copolímero en bloques.

 También se obtuvo el copolímero en bloques PS-b-PMMA por ATRP utilizando el complejo 3 como catalizador y PS-ωBr funcionalizado como macroiniciador.

PERSPECTIVAS DE TRABAJO

Para las copolimerizaciones mejor controladas variar las relaciones de comonómeros/iniciador. Por ejemplo, 500/1, 400/1 y 300/1, con el objeto de incrementar los pesos moleculares y estudiar la actividad límite de la concentración del catalizador.

En las copolimerizaciones en bloques de PS-*b*-PEEMA y PS-*b*-PMMA que emplean un macroiniciador ω -bromado convendría experimentar la copolimerización usando al estireno como comonómero en la extensión de cadena para proveer una eficiente iniciación.^[170] También en este tipo de copolimerizaciones es necesario realizar la cinética de los copolímeros mencionados arriba, para determinar la velocidad de copolimerización empleando el PS macroiniciador ω -clorado, pues como se vio en este trabajo la extensión de cadena es más lenta.

Copolimerización en bloques de estireno con BA, y AA, primero sintetizando y caracterizando, el homopolímero de estireno (macroinicador), para posteriormente adicionar el otro comónomero.

ANEXO

1.- Cromatograma del copolimero PS-co-PMMA 17 63/37

Polymer Laboratories PL GPC Software 14:22 Wed Aug 31 2005 Unknown AGO1102.011 Acquired : 14:22 Wed Aug 31 2005 5SME Operator GPC INDICE DE REFRACCION Concentration : Detector 40°C Temperature : Injection Volume : 1.000 THE GRADO HPLC Flow Rate : Solvent ; ESTANDARES DE POLIESTIRENO Column Set COLUMNAS PL GEL 1K-40K 10 3A*, 40K-4M 10 5A* Y 40M-400K 10 6A*. Standards : : Method 21 CURVA DE CALIBRACION PARA IND, DE REF. FLUJO 1ML/MIN, THF. 5 DE JULIO 2005 Comments : Sib Order Belanomiek C

Calibration Using :	Nation 21an	galoa		Cuive Used .	Jui Ologi F	orymonites
Calibration Limits :	15.47	to 28.89	Mins	Last Calibrated	Fri Jul	08 12:55:48 2005
Flow Rate Marker :		found at :	Not Found	In Standards at :	00,0	Mins

Mins

Broad Peak Start : 21.13 End : 26.22



 Mw =
 21472
 Mv =

 Polydispersity =
 1.533
 Peak Area =

a = 1548302



•

.

٠

.

•

.

.

0

•





.

.

.



٥

.

.

•



٠

.

.

a.

.

0

٠



.

•

.

.



.

٠

.

.

.

٠


,

BIBLIOGRAFIA

- ⁴ Otsu, T.; Yoshida, M.; Makromol. Chem., Rapid Commun., 1982, 3, 127-132.
- ⁵ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Chem. Rev., 2001, 101, 3689-3745.
- ⁶ Matyjaszewski, K.; Xia, J. Chem. Rev., **2001**, 101, 2921-2990.
- ⁷ Odian, G. Principles of Polymerization, 2004, 4 th ed; Wiley: New York, p.236.
- ⁸ Georges, M. K.; Veregin, R.P.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. Macromolecules, 1993, 26, 2987-2988.
- ⁹ Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. Macromolecules, 1982, 15, 909-914

¹⁰ Mayadunne, R.T.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. Macromolecules, 1999, 32, 6977-6980.

- ¹¹ Bednarek, D.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H., *Macromolecules*, **1988**, 21, 1522-1528.
- ¹² Wang J. S.; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614-5615.
- ¹³ Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules*, 1995, 28, 1721-1723.
 ¹⁴ Gu, B.; Sen A. *Macromolecules*, 2002, 35, 8913-8916.

¹⁵ Schulze, U.; Fonagy, T.; Komber H.; Pompe, G.; Pionteck, J.; Ivan, B. Macromolecules, 2003, 36, 4719-4726

¹⁶ Rebizant, V.; Abetz, V.; Tournilhac, F.; Court, F; Leibler, L. Macromolecules, 2003, 36, 9890-9896

¹⁷ Shinoda H.; Miller P.J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3186-3194.

- ¹⁸ Jankova, K.; Chen, X.; Kops, J.; Batsberg, W. Macromolecules, **1998**, 31, 538-541.
- ¹⁹ Matyjaszewski, K. Polymeric Materials: Sci., & Energineering, 2001, 84, 52-53.
- ²⁰ Deng, G.; Chen, Y. Macromolecules, 2004, 37, 18-26.

²¹ Matyjaszewski, K.; Ziegler, M; Arehart, S.; Greszta, D.; Pakula T. J. Phys. Org. Chem., 2000, 13, 775-786.

- ²² Lee, S. B.; Russell, A.; Matyjaszewski, K. *Biomolecules*, **2003**, *4*, 1386-1393.
- ²³ Marsh, A.; Khan, A.; Haddleton, D.; Hannon, M. Macromolecules, 1999, 32, 8725-8731.
 ²⁴ Coutrot, D.; Haddleton D.; Jarvis A.; Kelly, R.; European Polymer J., 2003, 39, 2243-2252.
- ²⁵ Qui J., Charleux B., Matyjaszewski K.; Prog. Polym Sci., 2001, 26, 2083-2134.
- ²⁶ Matyjaszewski K.; Macroml. Symp., 2000, 152, 29-42.
- ²⁷ Wang J. S.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1995, 28, 7572-7573.
- ²⁸ Grognec, E.L., Claverie, J. Poli. R.; J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 9513-9524.
- ²⁹ Kotani, Y. Kamigaito, M., Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2420-2424.
- ³⁰ Kotani Y., Kamigaito, M., Sawamoto M. Macromolecules, 1999, 32, 6877-6880.
- ³¹ Braunecker, A.; Itami, Y.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 2005, 38, 9402-9404.
- ³² Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda.; *Macromolecules*, 1996, 29, 3665-3668.

³³ Lecomte, I.; Drapier, L.; Dubois, P.; Teysseie, P.; Jerome, R. Macromolecules, 1997, 30, 7631-7633.

³⁴ Haddleton, D., Kukulj, D., Duncalf D., Heming, A., Shooter, A. Macromolecules, 1998, 31, 5201-5205.

- ³⁵ Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. Macromol Chem Phys., 2000, 201, 1625-1631.
- ³⁶ Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski K. In Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design; Boffa, L.

S. Novak, B. M. Eds.; ACS Symposium Series 760; American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Chapter 13, pp 207-223.

- Matyjaszewski, K.; Gobelt, B.; Paik, H.-j.; Horwitz, C. P. Macromolecules, 2001, 34, 430-440.
- ³⁸ Matyjaszewski, K.; Paik, H.-j.; Zhou, P.; Diamanti, S. J., Macromolecules, 2001, 34, 5125-5131.
- ³⁹ Patten, T. E.; Xia, J.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K.; Science, 1996, 272, 866-868.
- ⁴⁰ Collins, J. E.; Fraser, C. L. Macromolecules, 1998, 31, 6751-6717.
- ⁴¹ Pascual, S.; Coutin, B.; Tardi, M.; Polton, A.; Varion. J.-P. Macromolecules, 1999, 32, 1432-1437
- ⁴² Levy, A. T.; Olmstead, M. m.; Patten, T. E. Inorg. Chem. 2000, 39, 1628-1634.

Matyjaszewski, K.; Davis, T.; Handbook of Radical Polymerization, 2002, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap. 8, p 363-405.

Szwarc, M. Nature, 1956,178, 1168-1169,

³ Szwarc, M.; Levy, M., Milkovich, R. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 2656-2657.

41	'Levy, A.	T.; Patten,	T. E. In Trai	nsition Metal	Catalysis in	Macromole	ecular Design;	· Boffa, L	S. Novak,
B	. M. Eds.;	ACS Symp	osium Series	760; America	an Chemical	Society: W	ashington, DO	C, 2000 ; (Chapter 14,
р	p 224-235	5.							

⁴⁴ Kickelbick, G.; Reinohol, U.; Ertel, T. S.: Bertagnolli, H.; Matyjaszewski, K. In Controlled/Living Radical Polimerization; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 768; American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Chapter 15, pp 211-222.

⁴⁵ Pintauer, T.; Jascieczek, C. B.; Matyjaszewski, K. J. Mass Spectrom, 2000, 35, 1295-1299.

⁴⁶ Kickelbick, G.; Matyjaszewski K.; Macromol. Rapid Commun. 1999, 20, 341-346.

⁴⁷ Schubert, U. S.; Hochwimmer, G.; Spindler, C. E.; Nuyken, O. In Controlled/Living Radical

Polimerization; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 768; American Chemical Society: Washington, DC, 2000; Chapter 18, pp 248-262.

⁴⁸ Xia, J.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, **1999**, 32, 2434-2437.

⁴⁹ Johnson, R. M.; Ng, C.; Samson, C. C. C.; Fraser, C. L. *Macromolecules*, 2000, 33, 8618-8628.
 ⁵⁰ Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, 1997, 30, 7697-7700.

- ⁵¹ Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1999, 32, 4826-4831.
- ⁵² Xia, J.; Gaynor S. G.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 1998, 31, 5958-5959.
- ⁵³ Queffelec, J.; Gaynor S. G.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, 2000, 33, 8629-8639.
- ⁵⁴ Zeng, F.; Shen, Y.; Zhu, S.; Pelton, R. Macromolecules, 2000, 33, 1628-1635.
 ⁵⁵ Shen, Y.; Zhu, S.; Zeng, F.; Pelton, R. H.; Macromol. Chem. Phys. 2000, 201,1169-1175.
- ⁵⁶ Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 1999, 32, 6461-6465.
- 57 Simal, F.; Demonceau, A.; Noels, A. F. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 538.
- ⁵⁸ Simal, F.; Sebille, S. Hallet, L. Demonceau, A.; Noels, A. F. Macromol, Symp. 2000, 161, 73-85.
- ⁵⁹ Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3820-3823.
- ⁶⁰ Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, **2000**, 33, 5825-5829.
- ⁶¹ Tesis de Licenciatura; Estudio de la actividad catalítica del compuesto TpRuCl(PPh₃)₂ en la

polimerización radicálica controlada. Ing. Alemán Isaac R. CIQA-CINVESTAV, 2005.

- ⁶² Matyjaszewski, K.; Ed.; ASC Symposium series 768; Am. Chem. Soc., Washington, DC, 2000, chapter 16, p 223-233.
- ⁶³ Clercq, B.; Verpoort, F. Tetrahedron Lett., 2002, 43, 4687-4690.
- ⁶⁴ Kamigaito M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Polymer Preprints, 2002, 43 (2), 3-4.
- ⁶⁵ Simal, F.; Sebille, S.; Demonceau, A.; Noels, A. F; Nuñez, R.; Abad, M.; Teixidor, F.; Viñas, C.
- Tetrahedron, Lett., 2000, 41, 5347-5351.
- ⁶⁶ Fuji, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Polym. Prepr., Jpn **1999**, 48, 1123-1124.
- ⁶⁷ Del Río, I; Van Koten, G.; Lutz, J.; Spek, A.L. Organometallics, 2000, 19, 361-364.
 ⁶⁸ Matyjaszewski K. Patten T., Xia J.; J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 674-680.
 ⁶⁹ Hamasaki, s.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 2002, 35, 2934-2940.

- ⁷⁰ Kotani, Y.;Kato, M.; Kamigaito M.; Sawamoto M.; *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6979-6982.

⁷¹ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; Handbook of Radical Polymerization, 2002, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap.11, p 523. ⁷² Matyjaszewski, K., ACS Symp. Ser. 2000, 2, 768. ⁷³ Matyjaszewski, K.; Polymer Preprints, 2000, 41 (1), 411-412

- ⁷⁴ Fischer, H. Chem. Rev. 2001, 101, 3581-3610.
- ⁷⁵ Davis, K. A.; Paik, H-J.; Matyjaszewski, K., Macromolecules, **1999**, 32, 1767-1776.

 ⁷⁶ Wang, J.; Grimaud, T.; Matyjaszewski, K. Macromolecules, **1997**, 30, 6507-6512.
 ⁷⁷ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; Handbook of Radical Polymerization, **2002**, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap.11, p.617-662.

⁷⁸ Matyjaszewski, K.; Davis, T.; Handbook of Radical Polymerization, 2002, John Wiley and Sons., Inc. Canada, cap.11, p 525.

- ⁷⁹ Matyjaszewski, K.; Woodworth, B. Macromolecules, 1998, 31, 4718-4723.
- ⁸⁰ Studer, A. Chem. Eur. J. 2001, 7, No.6, 1159-1164.
- ⁸¹ Hey, D. H.; Perkins, G. H. Williams, Tetrahedron Lett., 1963, 4, 445-452.
- ⁸² Fischer, H. J. Am. Chem. Soc., **1986**, 108, 3925-3927.
- ⁸³ Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T. Macromolecules **1996**, 29, 3050
- ⁸⁴ Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymounth, R.M.; Hawker, C.J. Macromolecules 2000, 33, 363.

⁸⁵ Ziegler, M.J.; Matyjaszewski, K. Macromolecules 2001, 34, 415.

- ⁸⁷ Davis, K. A.; Matyjaszewski, K., Advances in Polymer Science 2002, 159, 2-166.
- ⁸⁸ Qin, S. et. al. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8969-8977.

- ⁹¹ Fuji, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.:Sawamoto, M. Polym. Prep. Jpn, **1999**, 48, 1123-1124.
- ⁹² Wang, X. S.; Armes, S. P. *Macromolecules*.2000,33,6640-6647.
 ⁹³ Chen, X.; Ivan, B.; Kops, J.; Batsberg, W., *Polym. Bull.* 1997, 39, 559.
- ⁹⁴ Jones, R.G.; Yoon, S.; Nagasaki, Y., *Polymer* **1999**, *40*, 2411.
- ⁹⁵ Seeno, M.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., Macromol. Symp. 2000, 157, 193.
- ⁹⁶ Matyjaszewski, K.; Coessens, V.; Nakagawa, Y.; Xia, J.; In Functional Polymers; Patil, A. M.; Schulz,
- D. N. Novak, B. M. Eds.; ACS Symposium Series 704; American Chemical Society; Washington, DC,

1998; Chapter 2, pp 16-27.

- ⁹⁷ Kirci, B.; Lutz, J-F.; Matyjaszewski, K., Macromolecules, 2002, 35, 2448
- ⁹⁸ Jiang, S.; Xia, P.; Liu, W.; Yan, D., J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 1203.
 ⁹⁹ Park, E.-S.; Kim, M.-N.; Lee, I.-M.; Lee, H.S.; Yoon, J.-S., J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 2239.
- ¹⁰⁰ Kotani Y.; Kamigaito M.: Sawamoto M.; *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5582-5587.
- ¹⁰¹ Moineau, G.: Minet, M.; Dubois, Ph.; Teyssić, Ph.; Senninger, T.; Jérome, R., Macromolecules 1999, 32, 27.
- ¹⁰² Arehart, S.V.; Matyjaszewski, K., Macromolecules 1999, 32, 2221-2231
- ¹⁰³ Lodge, T.P.; Macromol. Chem. Phys. 2003, 204, 265.
- ¹⁰⁴ Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M.A. Adv. Mater. 2003, 15, 1583.
- ¹⁰⁵ Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C., Chem. Rev. 2001, 101,3869.
 ¹⁰⁶ Vazaios, A.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. Macromolecules, 2005, 38, 5468.
- ¹⁰⁷ Kwon, Y.; Faust, R., Adv. Polym. Sci. 2004, 167, 107.
- ¹⁰⁸ Duda, A.; Libiszowski, J.; Mosnacek, J.; Penczek, S., *Macromol. Symp.* **2005**, 226, 109.
- ¹⁰⁹ Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Togrou, M., Macromolecules, 2003, 36, 3806.
- ¹¹⁰ Coates, G.W; Hustad, P.D.; Reinartz, S. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41 2236.
 ¹¹¹ Yoshihisa Inoue, Y.; and Matyjaszewski, K., J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed., 2004, 42, 496-504.
- ¹¹² Li, M., Jahed, N, M., Min, K., and Matyjaszewski, K., Macromolecules, 2004, 37, 2434.
- ¹¹³ Krzysztof Matyjaszewski, Polymer Int., 2003, 52, 1559.
- ¹¹⁴ Matyjaszewski, K.; Shipp, D. A.; McMurtry, G. P.; Gaynor, S. G.; Pakula, T., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2000, 38, 2023-2031
- ¹¹⁵ Riess, G.; Bahadur, P., Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G., eds.; Wiley, New York, 1989, p. 324.
- ¹¹⁶ Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffrey, J.; Le, T.P.; Mayadunne, R.T.; Meijs, G.F.;
- Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Macromolecules 1998, 31, 5559.
- ¹¹⁷ Paik, H-J.; Teodorescu, M.; Xia, J.; Mayjaszweski, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7023-7031.
 ¹¹⁸ Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7349-7353.
- ¹¹⁹ Coca, S.; Matyjaszewski, K.; Macromolecules, **1997**, 30, 2808-2810.
- ¹²⁰ Zhao, B.; Brittain, W. J.; Macromolecules, 2000, 33, 8813-8820.
- ¹²¹ Kajiwara, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3489-3493.
 ¹²² Xu, Y. Pan, C. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4750-4756.
- ¹²³ Du Prez, E. Van Camp, W. Bon, S.; *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6673-6675.
- ¹²⁴ M. S. M. Alger, "Polymer Science Dictionary, Elsevier Applied Science, New York 1990.
- ¹²⁵ Odian, G. Principles of Polymerization, 2004, 4 th ed; Wiley: New York, p.472-476.
- ¹²⁶ Johnson, M., Karmo, T.S.; Smith, R.R.; European Polymer Journal, 1978, 14, 409
- ¹²⁷ O'Discoll, K. F.; Dionisio, J.M.; Journal of Polymer Sience; Polymer Letters Edition, 1979, 17, 701.
- ¹²⁸ Nekoomanesh, M., Ziaee, F., Polymer, **1998**, 39, 203-207.
- ¹²⁹ Kelen, T.; Tudos, F.; Turcsanyi, B. Journal of Polymer Sci: Polymer Chemistry ed. 1977.15, 3047-3074

⁸⁶ Chen, G.-Q.; Wu, Z.-Q.; Wu, J.-R.; Li, Z.-C.; Li, F.-M. Macromolecules 2000, 33, 232.

⁸⁹ Greenley R. Z.;(1999)In. Brandrup, J. Immergut, E. H., Grulke E. A., (eds) Polvmer Handbook. Wilev. New York, p II.

⁹⁰ Matyjaszewski, K.; Beers, K. L.; Kern, A.; Gaynor, S. G. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998, 36,823.

¹³⁶ Simal, F.; Jan, D.; Delaude, L.; Demonceau, A.; Spirlet, M.; Noels, A. Can. J. Chem., 2001, 70,529-535.

¹³⁸ Stoffelbach, F.; Poli, R.; Richard, P. J. Organomet. Chem., 2000, 663, 269-276.

¹³⁹ Sáenz Galindo A.; Reyes Castañeda C.V.; Maldonado Textle H.; Torres Lubián J.R. "IX Simposio Latinoamericano de Polímeros VII Congreso Iberoamericano de Polímeros"; julio del **2004**, Valencia España.

¹⁴⁰. a). Sáenz Galindo Aidé, Tesis de Doctorado, CIQA, marzo, 2006. b). Saenz-Galindo, Aidé.; Maldonado Textle, Hortencia.; Rosales-Jasso, Alfredo; Torres-Lubián, José Román. J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem. 2006, 44, 676-680.

¹⁴¹ Oshima, N.; Suzuki, H.; Moro-Oka, Y. Chemistry Letters, 1984, 1161-1164.

¹⁴² Chinn, M.; Heinekey, M. J.Am. Chem. Soc., 1990, 112, 5166-5175.

¹⁴³ Yi, C.; Torres, R.; Lui, N. Organometallics, **1998**, 17, 1257-1259.

¹⁴⁴ Garamszegi, L.; Doncel, C.; Carrot, G.; Nguyen, T.; Hilborn, J. Reactive and Functional Polymers, 2002, 1-5

¹⁴⁵ Matyjaszewski, K.;Shipp, D. A.; Wang, J. L.; Grimaud, T.; Patten, T. E. *Macromolecules*, **1998**, 31, 6836-6840.

¹⁴⁶ Zammit, M. D.; Davis, T. P.; Haddleton, D. M.; Suddaby, K.G. Macromolecules 1997, 30, 1915-1920.

¹⁴⁷ Matyjaszewski, K.; Sarbu, T.; Lin, K. Y.; Ell, J.; Siegwart, D. J.; Spanswick, J.; *Macromolecules* 2004, 37, 3120-3127

¹⁴⁸ Villa-Hernández Alejandro Magno, Tesis de Maestría, CIQA, Agosto 2008.

¹⁴⁹ Roger N Ibbett, NMR Spectroscopy of Polymers, Chapman & Hall, 1993.

¹⁵⁰ Llauro-Darricades, M. F.; Pochot, C.; Guillot, J.; Ríos, L.; Cruz, M.A.; Guzman, C. Polymer 1986, 27, 889

¹⁵¹ Chambard, G.;Klumperman, B. ACS Symp. Ser., 2000, 768:197

¹⁵² Moineau, G.; Minet, M.; Jérome R., Macromolecules, 1999, 32, 27.

¹⁵³ Roos, S.G., Muller, H.E., Matyjaszewski, K., Macromolecules 1999, 32,8331.

¹⁵⁴ Fuente de la, J. L., Fernández-García M., Fernández-Sanz, M., Madruga, E. L., *Macromolecules*, **2001**,34, 5833.

¹⁵⁵ Yousi, Z.; Lizong, D.; Yihong, C.; Jiaming, Z.; Jiayan, C.; Jianying, H.; Journal of Applied Polymer Science, **2006**,100, 3531-3535

¹⁵⁶ Huang, J.; Jia, S.; Siegwart, D. J.; Kowaleski, T.; Matyjaszewski, K.: Macromolecular Chemistry and Physics, **2006**, 207, 801-811.

¹⁵⁷ Hirai, H.; Koinuma, H.; Tanabe, T.; Takeuchi, K. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979, 17, 1339.

¹⁵⁸ Koinuma, H.; Tanabe, T.; Hirai, H.; Makromol. Chem. 1980, 181, 383.

- ¹⁵⁹ Heffner, S.A.; Bovey, F.A.; Verge, L.A.; Mirau,, P.A.; Tornelli, A. E.; Macromolecules, 1986, 19, 1628.
- ¹⁶⁰ a) Ito, K.; Yamashita, Y. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1965, 3, 625. b) Hirai, H.; Tanabe, T.;
- Koinuma, H., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979, 17, 843.

¹⁶¹ Jenkins, A. D.; Progress in Polymers Science, Vol. 3, Cap. 1, Pergamon Press, 1971.

¹⁶² Alemán Figueroa, I. R., Tesis de Licenciatura, IPN, septiembre 2005.

¹⁶³ Lewis, I. M.; Walling, C; Cummings, W; Briggs, E; Mayo, F. J. Am. Chem. Soc. 1948,70,4277.

¹⁶⁴ Hirata T.; Kashiwagi, T.; Brown, J. Macromolecules, 1985, 18, 1410-1418

¹⁶⁵ a) Borman, C.D.; Jackson, A. T.; Bunn, A.; Cutter, A. L.; Irvine, D. J.; Polymer, 2000, 41, 6015-6020.

b) Jackson, A. T.; Bunn, A.; Priestnall, I. M.; Borman, C.D.; Irvine, D. J.; Polymer, 2006, 47, 1044-1054

¹⁶⁶ Wendlandt, W. Thermal Methods of Analysis, 1974, 2nd ed; Wiley: New York, p.123.

¹⁶⁷ Wunderlich B.; Buzin A. I.; Pyda M.; Costanzo P.; Matyjaszewski K. Polymer 2002, 43, 5563-5569.
 ¹⁶⁸ Brown, C.W; Taylor, G. A., J. Appl. Polymer Sci., 1969, 13, 629.

¹⁶⁹ Kenneth L. Williamson, Macroscale and Microscale Organic Experiments, Heath and Company, Ed,

¹⁷⁰ Muller L., Matyjaszewski, K., Jakubowski W., Tang, W.; Macromolecules, 2007, 40, 64-72

¹³⁰ Walling, Ch., Briggs, E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1774.

¹³¹ Jaacks, V. Makromol. Chem. 1972,161,161.

¹³² Mayo, F. R., Lewis, F. M., J.Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1594.

¹³³ Alfrey, T., Goldfinger, J. Chem. Phys. 1944,12,205.

¹³⁴ Wall, F. T., J. Am. Chem. Soc., **1944**, 66, 2050.

¹³⁵ Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Macromolecules, 2001, 34, 4370-4374.

¹³⁷ Louis, J.; Grubbs, R. Chem. Commun., 2000, 1479-1480.

^{1989,} pgs. 337-339. ISBN. 0-669-19429-8.