

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO FIRMA 

TITULO: Síntesis y Caracterización de Ditiolactonas y su Empleo como Agentes de Transferencia en la Polimerización RAFT.

ASESORES: Dr. Ramiro Guerrero Santos FIRMA: 

Dr. Eduardo Vivaldo Lima 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.

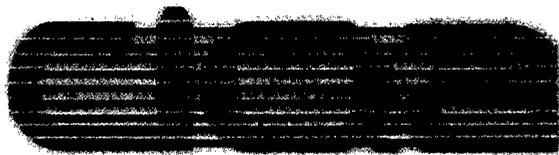
Saltillo, Coahuila, a 29 de febrero de 2008




Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA


CENTRO DE INFORMACIÓN
30 ENE 2008

RECIBIDO



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DITIOLACTONAS Y SU EMPLEO COMO
AGENTES DE TRANSFERENCIA EN LA POLIMERIZACIÓN RAFT**

PRESENTA:

I. Q. JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO

ASESORES:

DR. RAMIRO GUERRERO SANTOS

DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

CENTRO DE INFORMACIÓN

30 ENE 2008

RECIBIDO

Saltillo, Coahuila, Febrero de 2008

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

TESIS

**Síntesis y Caracterización de Ditiolactonas y su Empleo
como Agentes de Transferencia en la Polimerización RAFT**

Presentada por:

JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

DR. RAMIRO GUERRERO SANTOS
DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

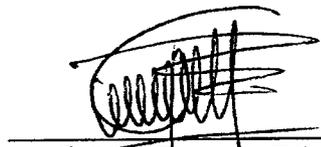
SINODALES



Dr. Raúl Guillermo López Campos
Presidente



Dr. José Román Torres Lubian
Secretario



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
1er. Vocal



Dr. Aide Saenz Galindo
2do. Vocal

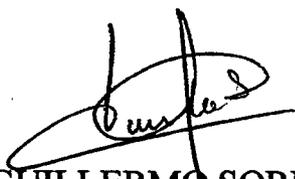


Dr. Angel Licea Claverie
3er. Vocal

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 29 de febrero de 2008



JESÚS GUILLERMO SORIANO MORO

Nombre y Firma

Agradecimientos

Al **Dr. Ramiro Guerrero Santos**, director de Tesis, por su paciencia e innumerable cantidad de conocimiento que compartió conmigo durante mi trabajo experimental, por su confianza en este viaje científico que emprendimos juntos. De igual forma mi agradecimiento al **Dr. Eduardo Vivaldo Lima** coasesor de este trabajo por su apoyo en la parte de modelado y por las gestiones que realizó ante la USAI para realizar los estudios por EPR, los cuales fueron fundamentales para la culminación exitosa de mi tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca (176099) otorgada para la realización de los estudios de posgrado y al Proyecto de Ciencia Básica C-01-46033.

A los Drs.: Aidé Sáenz Galindo, Raúl Guillermo López Campos, José Román Torres Lubian, Luis Ernesto Elizalde Herrera y Ángel Licea Claverie por aceptar formar parte del jurado y por sus contribuciones hechas al trabajo de tesis.

A la M.C. Hortensia Maldonado Textle por su invaluable ayuda en la realización de la parte experimental, pero sobretodo por su amistad. A los Drs. Daniel Ramírez Rosales (ESFM-IPN) y Alejandro Solano (USAI-FQ-UNAM) por sus apoyo en la caracterización por EPR.

Al personal académico y administrativo del Centro de Investigación en Química Aplicada (**CIQA**) por las facilidades otorgadas durante la realización del presente trabajo de tesis.

Dedicatorias

A mi amor Valeria porque hemos sido cómplices y perseguido sueños juntos. Ahora vemos materializado uno de ellos.... "Tus logros los hago míos y los míos te los dedico". Gracias por todo tu amor y paciencia.

A mi hija Moni, un regalo que Dios nos dio. Gracias por ser parte de la tripulación del viaje a Saltillo y hacerlo más divertido

A mis Papás el Sr. Francisco Soriano y la Sra. Carmen Moro por darme la vida y por ser pilares de ella. Gracias por dejar que volara del nido. A mi tía Susana Moro por todo el cariño que solo usted puede dar desinteresadamente..... A los tres mi eterna gratitud. A mis hermanos Paco y Rigo por alentarme en mis proyectos.

A la Sra. Evelia González por su cariño y apoyo a Vale y a mí en lograr nuestras metas

A mis compañeros laboratorio: Conchita, Horte, Javi, Julio Cesar, Carlo por aceptar a un poblano en sus filas. A Luis Alfonso, Aida, Lidia y Dr. Benavides por su amistad.

A Tania y José por su amistad, por tantos momentos juntos y por compartir de la felicidad que llego con Pepito

Índice

	Página
<i>Resumen</i>	i
<i>Capítulo I Antecedentes</i>	
1.1 Introducción	1
1.2 Polimerización Aniónica	2
1.3 Polimerización Radicálica Viviente/controlada	5
1.3.1 Polimerización radicálica controlada por radicales estables (SFRP)	9
1.3.2 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)	10
1.3.3 Polimerización radicálica controlada por transferencia de cadena mediante reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT)	12
1.3.3.1 Retardación en la Polimerización RAFT	16
1.3.3.2 Determinación de la constante de equilibrio del proceso RAFT	17
1.3.3.3 Estudios mecanísticos	18
1.3.4 Agentes RAFT	23
1.3.4.1 Factores que afectan la velocidad de adición	23
1.3.4.2 Factores que afectan la velocidad de fragmentación	25
1.3.4.3 Síntesis de Agentes RAFT	27
1.3.4.3.1 Síntesis a partir de reactivos de Grignard	27
1.3.4.3.2 Síntesis a partir de compuestos órganofosforados	28
1.3.5 Influencia de las condiciones experimentales sobre la polimerización RAFT	31
1.3.5.1 Efecto de la Temperatura	31
1.3.5.2 Efecto de la Presión	31
1.3.5.3 Efecto de la Iniciación	32
1.3.5.4 Efecto de la relación molar de $[RAFT]_0/[Iniciador]_0$	32

1.3.5.5 Efecto de la concentración del medio de polimerización	32
1.3.5.6 Efecto de las reacciones de transferencia irreversibles	33
1.3.6 Nuevos agentes de Transferencia	34
1.3.6.1 Tritiocarbonatos Cíclicos	34
1.3.6.2 Tiocetonas	35
1.3.7 Planteamiento del Problema	36

Capítulo II Desarrollo Experimental

2.1 Materiales: reactivos, monómeros y disolventes	38
2.2 Síntesis de ditiocompuestos	40
2.2.1 γ -fenil- γ -butiroditiolactona (DTL1)	40
2.2.2 γ -butiroditiolactona (DTL2)	41
2.2.3 ξ -ditiocaprolactona (DTL3)	41
2.2.4 ditiopropianato de bencilo (BPD)	42
2.3 Polimerizaciones	42
2.4 Copolimerizaciones	43
2.5 Reacciones de aminólisis y en presencia de una fuente de radicales	43
2.6 Seguimiento por RMN	44
2.7 Seguimiento por EPR	44
2.8 Instrumentación	45

Capítulo III Presentación y Discusión de Resultados: Síntesis y Caracterización de Ditiocompuestos

3.1 Introducción	47
3.1.1 Síntesis y Caracterización de ditiolactonas	47
3.1.2 Síntesis y Caracterización de ditioéster	55

Capítulo IV Presentación y Discusión de Resultados: Efecto de las Ditiolactonas en la Polimerización de Monómeros Vinílicos

4.1	Introducción	58
4.2	Polimerización en masa de estireno en presencia de ditiolactonas	58
4.2.1	Efecto del sustituyente y de la concentración en ditiolactonas de 5 miembros	58
4.2.2	Efecto del tamaño del ciclo de la ditiolactona	67
4.2.3	Efecto de la ciclización: comparación entre ditioésteres y ditiolactonas	69
4.3	Influencia de las ditiolactonas sobre las variables de reacción	73
4.3.1	Efecto de la temperatura (iniciación térmica)	73
4.3.2	Efecto del tipo de monómero	78
4.3.2.1	Polimerización en masa de metacrilato de metilo en presencia de ditiolactonas	78
4.3.2.2	Polimerización en masa de acetato de vinilo en presencia de ditiolactonas	84
4.4	Efecto del uso de mezclas de ditiocompuestos DTL1-BDP	86

Capítulo V Presentación y Discusión de Resultados: Estudio del Mecanismo de Reacción Involucrado en la Polimerización de Monómeros Vinílicos con Ditiolactonas

5.1	Introducción	91
5.2	Incorporación de ditiolactonas en las cadenas poliméricas	91
5.2.1	Caracterización de los polímeros sintetizados con ditiocompuestos	91
5.2.2	Reacciones de aminólisis y con fuente de radicales	94
5.2.3	Reacciones de copolimerización	96
5.2.4	Seguimiento in situ por RMN	99
5.2.5	Elucidación del mecanismo de reacción en la polimerización de estireno con ditiolactonas	103
5.2.6	Seguimiento cinético por EPR	103
5.2.7	Análisis por UV	108
5.2.8	Comparación entre la polimerización en presencia de tiocetonas y ditiolactonas	109

5.2.9 Simulación con PREDICI de sistemas con DTL's	110
<i>Capítulo VI Conclusiones</i>	114
<i>Referencias</i>	115
<i>Lista de Figuras</i>	124
<i>Lista de Tablas</i>	128
<i>Lista de Esquemas</i>	129

Resumen

Se sintetizaron ditiolactonas para ser probadas como agentes de control en la polimerización de monómeros vinílicos bajo el mecanismo de reacciones reversibles de adición-fragmentación. Si bien se encontró que algunos de los efectos que dichos compuestos cíclicos imparten a la polimerización de monómeros tales como estireno, metacrilato de metilo y acetato de vinilo son similares a los que se han encontrado para otros ditiocompuestos como ditioesteres, tritiocarbonatos y ditiocarbamatos -disminución de la velocidad de polimerización en función de la concentración de la ditiolactona- existen diferencias que hacen que las ditiolactonas sean un caso particular de estos sistemas controlantes. Es decir, se encontró que el peso molecular incrementa linealmente con el avance de la reacción pero desde un peso molecular que no inicia en el origen de un sistema coordinado, asimismo las distribuciones de pesos moleculares son polidispersas. Dicho comportamiento se ha denominado en la literatura como “hibrido” en términos de una combinación de los observados en la polimerización vía radicales libres convencional y controlada. Por diversos tratamientos químicos realizados a los polímeros sintetizados en presencia de ditiolactonas se encontró que no existía una incorporación química de la funcionalidad tiocarboniltio (-SC(S)-) dentro de la cadena polimérica como se proponía originalmente en la hipótesis del presente trabajo. Por el contrario, mediante estudios por RMN y EPR de las diversas especies participantes durante la reacción se propuso que la formación de una especie intermediaria (radical aducto) es el responsable de las características vivientes observadas. Tal propuesta de mecanismo fue validada con estudios de simulación de la cinética de polimerización, en los cuales se planteó solo la etapa de adición reversible por parte del radical en propagación sobre la ditiolactona para formar el radical aducto y viceversa. Por lo que, se acuñó el término de *Polimerización Mediada por Ditiolactonas* para este nuevo tipo de sistemas que proveen características vivientes a las reacciones de polimerización de monómeros vinílicos.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Introducción

La polimerización por radicales libres es un proceso comercial muy importante en la fabricación de polímeros de alto peso molecular. Actualmente cerca del 50% de la producción mundial de polímeros sintético se obtiene mediante este proceso.^[1] La principal ventaja de la polimerización por adición (comúnmente llamada polimerización radicalica) es la amplia gama de monómeros y condiciones de reacción que se emplean para la obtención de polímeros. Típicamente las reacciones pueden realizarse en masa, solución y en fase dispersa (suspensión, emulsión, miniemulsión, microemulsión, emulsión inversa) en un intervalo de temperatura muy amplio (que va desde los -100 °C hasta por encima de los 200 °C). No obstante, la principal desventaja de la polimerización radicalica es el bajo control sobre algunos parámetros estructurales, tales como: peso molecular, polidispersidad, funcionalidad, composición, etc. Esta limitación es inherente a la química que rige el mecanismo.^[2] Esto es, la velocidad a la cual un macroradical adiciona unidades de monómero a la cadena en crecimiento es menor ($k_p \approx 1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a la velocidad a la cual dicho radical reacciona con otro para formar una especie inactiva ($k_t \approx 1 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Es así, que en un intervalo corto de tiempo (del orden de segundos) se llevan a cabo las reacciones de iniciación, propagación y terminación de las cadenas, generando cadenas de polímero muerto con un grado de polimerización de alrededor de 10^3 - 10^4 .^[3] Las cadenas de polímero formadas se acumulan a lo largo de la polimerización y no participan más en reacciones de propagación. Esta desventaja inhabilita a la polimerización radicalica como ruta de síntesis para la obtención de polímeros de estructura específica, por ejemplo, materiales con arreglos de dos o

más monómeros en forma de bloques (copolímeros). En las tres últimas décadas ha existido un gran volumen de trabajos que tratan sobre el desarrollo y uso de diversos artificios que permiten controlar la reacción de terminación intercambiando dinámicamente especies propagantes por especies temporalmente inactivas.

Esto ha permitido acceder a copolímeros en bloque como se hace comúnmente en polimerizaciones vivientes de tipo aniónica. Antes de describir este tipo de polimerización radicalica con características vivientes, es necesario definir lo que es una polimerización viviente, en el sentido estricto.

1.2 Polimerización aniónica

En 1956 Szwarc^[4] reporto la obtención de copolímeros en bloque por adición secuencial de monómeros mediante una polimerización iniciada con un sistema sodio-naftaleno (polimerización aniónica), esta polimerización fue llamada *viviente*, debido a que las cadenas de polímero crecían sin experimentar reacciones de transferencia y/o terminación, lo que dio como resultado la uniformidad en el tamaño de las cadenas. El iniciador está constituido por un número determinado de aniones (\bullet^-) los cuales se adicionan a unidades de monómero (\circ) (Figura 1) para generar cadenas de polímero en crecimiento. El número de cadenas se mantiene constante a lo largo de la reacción y es igual al número de aniones derivados del iniciador. Al final de la reacción, todas las cadenas tienen la misma longitud debido a que cada una de ellas ha crecido con la misma velocidad en un periodo de tiempo muy corto. A conversión total, la longitud de la cadena está dada por la relación de monómero a iniciador ($DP_n = [M]/[I]$).

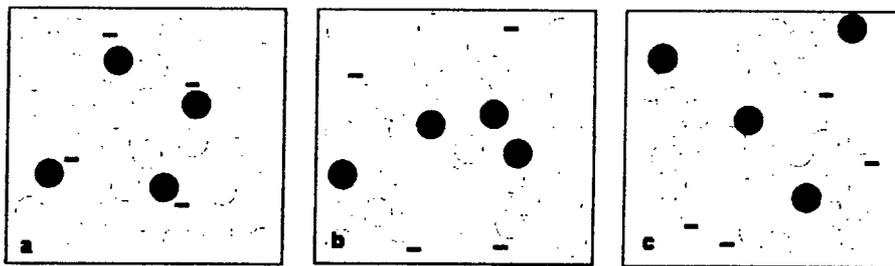


Figura 1 Representación esquemática de la polimerización aniónica viviente (a) al inicio de la reacción (b) a un tiempo determinado (c) al final de la reacción.

La aportación de Szwarc abrió las puertas a la síntesis y diseño macromolecular. No obstante, los sistemas iónicos tienen como gran desventaja la rigurosidad en la pureza de reactivos y disolventes empleados, así como, el uso de condiciones inertes para evitar la desactivación del iniciador. Así, el interés por ampliar la gama de polimerizaciones con características vivientes hizo que durante los años que siguieron al descubrimiento de Szwarc diversos grupos de investigación realizaran esfuerzos por mejorar y ampliar las condiciones de operación de los sistemas iónicos.^{[5-7]*} Sin embargo fue hasta los años 80's que se publicó el concepto revolucionario de *iniferter*^[8, 9] (compuestos que reúne el triple carácter de iniciador, agente de transferencia y terminador), según el cual, el uso de sustancias azufradas actuaban como terminadores efectivos de la propagación en la polimerización por radicales libres, pero la gran diferencia fue que esta terminación era reversible. Este concepto dio origen a lo que ahora se conoce como polimerización radicalica viviente/controlada (PRV/C) y aun cuando existen algunas controversias con respecto al nombre que debe recibir una polimerización radicalica con características vivientes,^[10] la realidad es que el desarrollo de esta área permitió obtener estructuras macromoleculares que nunca habían sido obtenidas por los métodos hasta entonces conocidos (Figura 2).

* En estas referencias se hace una revisión de los trabajos realizados en polimerización aniónica viviente, en el marco de los 50 años del descubrimiento de Szwarc

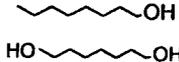
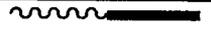
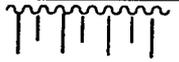
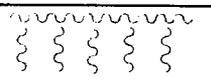
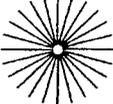
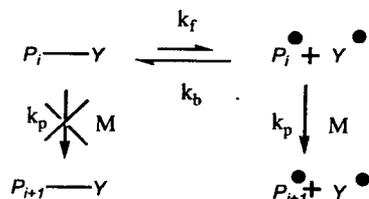
Polímero	Aplicación
 <p>Polímero monofuncionalizado y α,ω- difuncionalizados</p>	<p>Agentes dispersantes, extensión de cadena Síntesis de elastómeros y agentes de entrecruzamiento</p>
 <p>Copolímero en bloques AB</p>	<p>Agentes dispersantes y compatibilizadores para mezclas poliméricas.</p>
 <p>Copolímero en bloques ABA</p>	<p>Elastómeros termoplásticos.</p>
 <p>Copolímero Injertado</p>	<p>Elastómeros y adhesivos.</p>
 <p>Peine</p>	<p>Elastómeros y adhesivos.</p>
 <p>Estrella</p>	<p>Control reológico y agentes de reforzamiento</p>

Figura 2 Principales estructuras macromoleculares obtenidas mediante sistemas de polimerización vivientes

1.3 Polimerización Radicálica Viviente/Controlada (PRV/C)

Desde la publicación del trabajo de Otsu una vertiente de las investigaciones realizadas se dirigió hacia proveer de un mejor carácter viviente a la polimerización iniciada por radicales libres. Así en la década de los 90's se arribó con éxito al desarrollo de tres de las estrategias más empleadas, estas son: las controladas por radicales estables^[11, 12] (*SFRP*, *Stable Free Radical Polymerization*), transferencia de átomo^[13, 14] (*ATRP*, *Atom Transfer Radical Polymerization*) y transferencia degenerativa por compuestos de a) yodo,^[15] b) porfirinas de cobalto^[16, 17] o compuestos tiocarboníltio mediante reacciones reversibles de adición-fragmentación^[18, 19] (*RAFT*, *Reversible Addition- Fragmentation Transfer*). Estas metodologías se basan en la desactivación reversible del radical polimérico, convirtiéndolo en una especie *durmiente*^[20] (P_i-Y en Esquema 1) la cual experimenta crecimiento hasta que nuevamente se transforma en una especie propagante (P_i^\bullet). Este ciclo de reacciones de activación-desactivación es la característica central de la polimerización PRV/C con lo cual la cadena en propagación crece de una forma "intermitente". Desde el punto de vista de un intervalo largo de tiempo, las cadenas propagantes crecen lentamente. Así, el tiempo que existe entre la activación y la subsiguiente desactivación de una misma cadena es típicamente de 0.1 a 10 ms.^[3]



Esquema 1 Reacciones reversibles de activación-desactivación que experimenta el radical propagante P_i^\bullet en los sistemas de PRV/C

Debido a que en una PRV/C se reducen sustancialmente la reacción de terminación irreversible se espera que la concentración de radicales no varíe a lo largo de la reacción. Es así, que de acuerdo a la deducción presentada en el recuadro superior derecho de la Figura 3 la representación gráfica de la conversión de monómero (expresada como $\ln[M]_0/[M]$) con

respecto al tiempo sigue se ajusta a un comportamiento lineal, lo cual indica que la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de monómero y que la concentración de radicales $[M\bullet]$ permanece constante a lo largo de la reacción.^[21, 22] El valor de $\ln[M]_0/[M]$ se determina fácilmente a partir del valor de conversión experimental (p , ver recuadro inferior en la Figura 3). Una fuente de desviación de este comportamiento es la existencia de una iniciación lenta o de reacciones de terminación, las cuales modifican la concentración de radicales. En consecuencia, las reacciones de transferencia de cadena no modifican la concentración de radicales por lo que se mantiene el comportamiento lineal de la conversión.

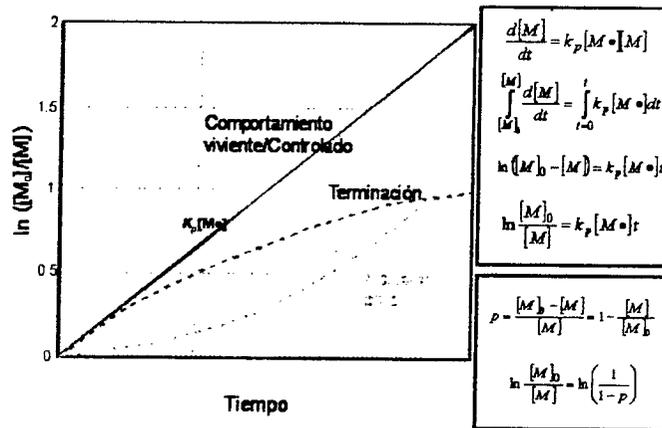


Figura 3 comportamiento lineal de la conversión con respecto al tiempo de reacción (línea continua)

La desactivación temporal de los radicales propagantes implica que el comportamiento del peso molecular (M_n) o del tamaño de la cadena (DP_n) a medida que avanza la conversión sea lineal (Figura 4). De forma general, esta tendencia se encuentra descrita por la relación molar inicial de monómero a agente de control ($[M]_0/[AC]$).^[21, 22] La desviación en el comportamiento lineal del peso molecular se debe a la presencia de reacciones de transferencia de cadena irreversibles, dichas reacciones generan cadenas de polímero con diverso peso molecular, por lo que el comportamiento obtenido es inferior al esperado para una PRV/C. Adicionalmente, una iniciación lenta de las cadenas también produce una desviación del comportamiento viviente/controlado de la polimerización, tal escenario se tiene cuando el agente controlante experimenta una lenta adición sobre el radical propagante, con lo cual la reacción se aproxima a una polimerización radicalica convencional.

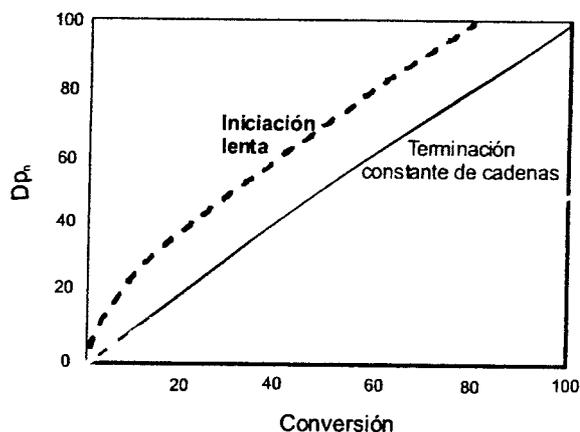


Figura 4 comportamiento del grado de polimerización (DP_n) con respecto a la conversión para el caso ideal de una polimerización viviente (línea continua) de una iniciación lenta y con reacciones de transferencia (líneas discontinuas)

Sí el control en el crecimiento de las cadenas es efectivo se espera que la distribución de peso molecular completa (DPM) sea estrecha, es decir, que se encuentre constituida por cadenas del mismo tamaño. Asimismo, como se muestra en la Figura 5a a medida que la conversión aumenta, la DPM se desplaza hacia valores de mayor peso molecular, lo que muestra el crecimiento homogéneo de las cadenas. No obstante, a conversiones bajas diferencias ligeras en el tamaño de las cadenas tiene un mayor impacto sobre la polidispersidad de la distribución, la cual se define como la razón que existe entre los promedios en peso y en número del peso molecular ($IDP = M_w/M_n$). Es así, que éste parámetro tiende a disminuir a valores cercanos a la unidad a medida que avanza la conversión. Por convención, se ha tomado el valor de 1.5 como límite superior para considerar a una polimerización radicalica como controlada. Finalmente, la funcionalización con el agente de control de al menos una de las extremidades de la cadena polimérica permite que en una etapa posterior sea posible una extensión de cadena o formación de un segundo bloque. Por lo que, la obtención de este tipo de estructuras macromoleculares permite también evaluar el carácter viviente/controlado de las PRV/C's. No obstante, el que alguno de las características descritas en los párrafos anteriores no se cumpla, no implica que una polimerización radicalica no llegue a tener características vivientes.

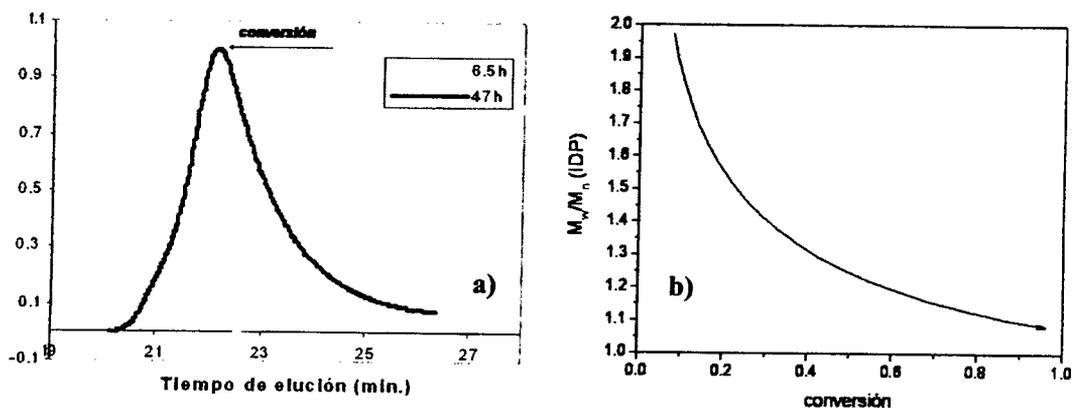


Figura 5 comportamiento de la distribución de peso molecular (DPM) (a) y del índice de polidispersidad (IDP) (b) con respecto a la conversión para una PRV/C

El gran auge que han tenido las PRV/C's se refleja en el número de reportes científicos publicados en revistas con arbitraje internacional (Figura 7). Estas publicaciones comprenden desde trabajos hechos en la síntesis de controladores, el entendimiento del mecanismo involucrado hasta la obtención de diversas arquitecturas macromoleculares. Aun cuando se tiene que el número de trabajos en ARTP supera en conjunto los reportes realizados en SFRP y RAFT, no significa que estas dos últimas técnicas sean menos efectivas en proveer características vivientes a la polimerización. De hecho, como se presentara a continuación cada técnica tiene ventajas y limitaciones que generan su desarrollo continuo. Actualmente en México, diversos grupos de investigación han dirigido sus trabajos hacia la síntesis de controladores,^[23-26] la obtención de copolímeros con estructuras definidas^[27, 28] o el modelado de la cinética de polimerización.^[29]

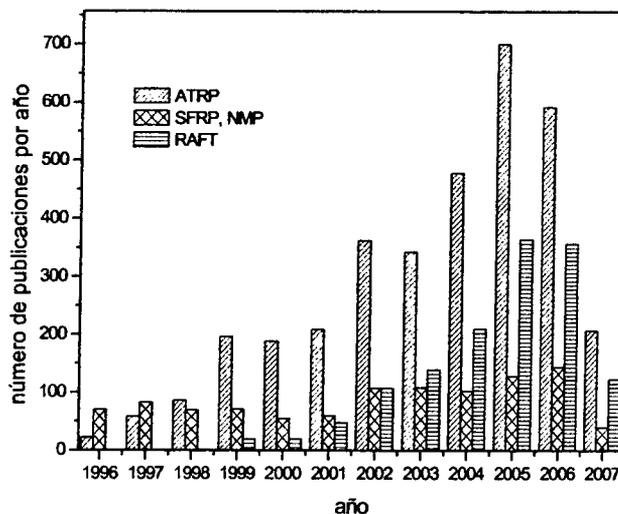
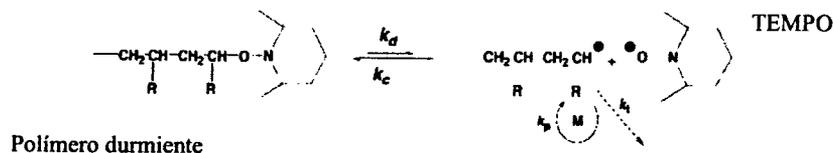


Figura 6 Record histórico de publicaciones de ATRP, SFRP-NMP y polimerización RAFT de acuerdo a ScieFinder Scholar al 070407

En la sección próxima se abordaran algunos aspectos importantes de las tres técnicas más desarrolladas en PCV/R, haciendo énfasis en el estado del arte que guarda la más reciente de ellas: el proceso RAFT y el uso de compuestos *tiocarboniltio* como agentes de control debido a que esta Tesis se encuentra inspirada en esta técnica de PRV/C.

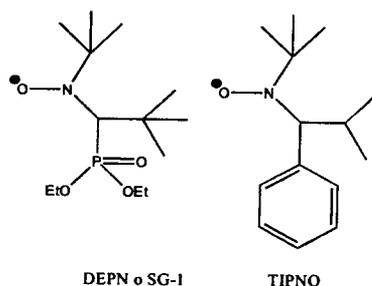
1.3.1 Polimerización radicalica controlada por radicales estables (SFRP)

Solomons y Rizzardo^[11] emplearon radicales estables de tipo nitroxilo como moderadores de la polimerización. Los nitroxidos por ejemplo el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil piperidina (*TEMPO*), se recombinan fácilmente con radicales efimeros mediante la formación de un enlace C-O. Así, en una reacción de polimerización convencional los radicales nitroxidos funcionan como un terminador (Esquema 2) que atrapa reversiblemente los macroradicales generando un polímero durmiente es decir, un polímero con una alcoxiamina como grupo final.



Esquema 2 Desactivación temporal del radical propagante por el radical estable TEMPO

La gran limitante de esta técnica es el reducido número de monómeros polimerizables, los cuales se restringe a estirenos sustituidos principalmente. Recientemente, el desarrollo de nuevos nitroxidos, por ejemplo los que se presentan en el Esquema 3,^[30-32] así como el uso de TEMPO con compuestos α -hidroxicarbonilos como aditivos^[33] han permitido el control de la polimerización de acrilato de butilo (BA). No obstante, a la fecha no se ha logrado controlar la polimerización de monómeros metacrílicos debido a efectos estéricos y a que los nitroxidos abstraen protones β en lugar de formar alcoxiaminas con los radicales propagantes.^[34]

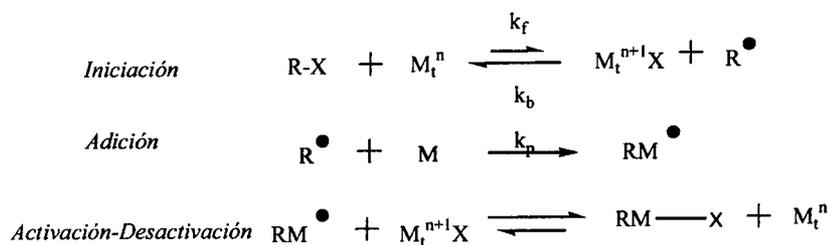


Esquema 3 Diversos Nitroxidos empleados en exitosamente como controladores en SFRP (4-oxo-TEMPO, N-tert-butil-dietil-fosfono-2,2-dimetil-propil N-oxido (DEPN o también conocido como SG-1)) o el 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano N-oxido (TIPNO)

1.3.2 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)

La técnica fue desarrollado independientemente por los grupos de Matyjaszewski^[13] y Sawamoto^[14] en 1995, ATRP se basa en un método de síntesis orgánica conocido como *ATRA* (adición a un radical por transferencia de átomo). El mecanismo (Esquema 4), implica que el enlace de un halogenuro se disocia homolíticamente con ayuda de metales de transición M_n' como *Ru (II)* o *Cu (I)*, coordinado con ligantes (*Lx*) apropiados. La iniciación es un proceso

redox en donde un haluro de alquilo (iniciador) “cede” el átomo de halógeno al complejo del metal de transición, el cual cambia de un estado de oxidación M_t^n a M_t^{n+1} , y se genera un radical primario $R\cdot$ (etapa 1) mediante la ruptura del enlace $C-X$ (donde X puede ser Cl o Br). El radical formado reacciona con el monómero para dar origen al radical $RM\cdot$ (etapa 2); éste a su vez “toma” el halogenuro del metal oxidado para dar lugar a la especie durmiente RMX y a la reducción del metal de M_t^{n+1} a M_t^n . La especie durmiente puede activarse de nueva cuenta mediante la reacción reversible para regenerar $RM\cdot$ y M_t^{n+1} (etapa 3); de esta manera, el monómero se adiciona a los radicales poliméricos como en una polimerización convencional por radicales libres, para posteriormente, desactivarse. Con la finalidad de minimizar la oxidación del catalizador y maximizar su desempeño se han desarrollado recientemente diferentes estrategias tales como: AGET, ICAR y ARGET.^[34] No obstante, la principal desventaja de ATRP es la necesidad de remover el complejo del metal de transición del polímero.



Esquema 4 Mecanismo de ATRP

1.3.3 Polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena mediante reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT)

En 1998, Rizzardo y col.^[18, 19] reportaron un nuevo tipo de polimerización radicalica controlada, la cual designaron con el nombre de proceso de transferencia de cadena por reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT). Esta técnica se fundamenta en la transferencia degenerativa y no en el efecto del radical persistente (PRE)^[35] como en el caso de *SFRP* y *ATRP*. La polimerización RAFT tiene sus orígenes en trabajos previos realizados con macromonómeros metacrílicos.^[36] Dichos macromonómeros actuaron como agentes de transferencia en reacciones de monómeros metacrílicos (Figura 9).

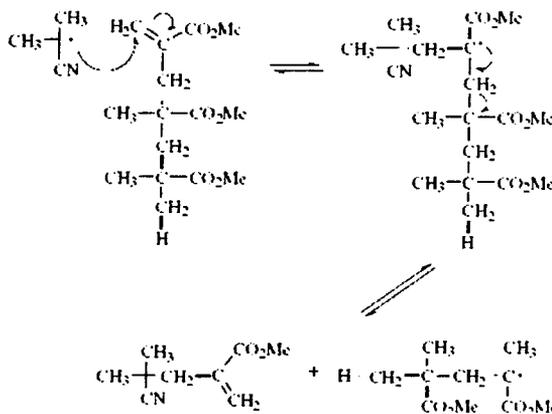
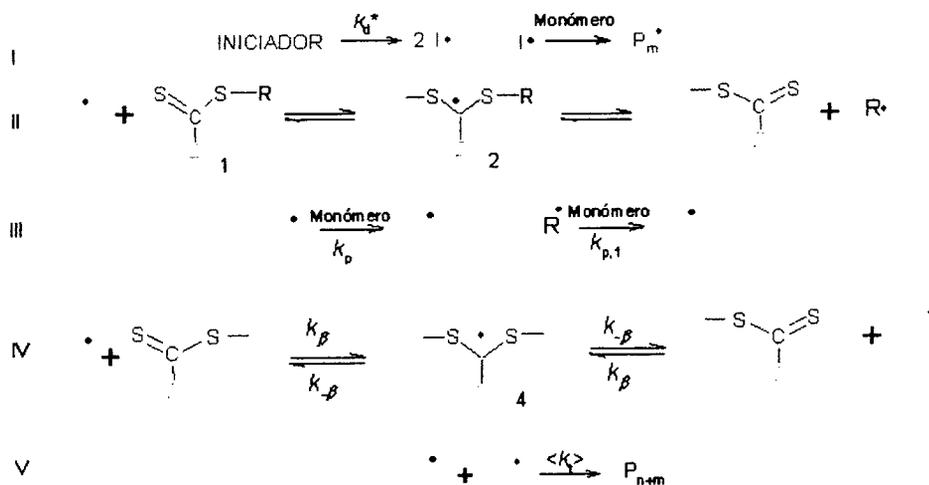


Figura 7 Mecanismo propuesto para macromonómeros de MMA como agentes de transferencia

Para hacer más eficiente la reacción de transferencia fue necesario desarrollar agentes más reactivos. El éxito de esta técnica arribó con el uso de compuestos tiocarboníltio como: *ditioesteres*, *ditiocarbamatos*, *xantatos* y *tritiocarbonatos* los cuales mostraron ser adecuados agentes de transferencia reversibles. La gran cantidad de reportes sobre esta invención muestran su aplicabilidad tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos en combinación con una amplia gama de monómeros bajo condiciones de reacción comúnmente empleadas. La característica común de los agentes RAFT es que cuentan con un doble enlace C=S, el cual es propenso a sufrir adición por parte de un radical propagante debido a su baja energía de enlace

comparada con la energía del enlace C=O y de un grupo R que se libera fácilmente en forma de un radical quien reinicia la polimerización.

En el Esquema 5 se presenta el mecanismo originalmente propuesto.^[19] La etapa (I) corresponde al proceso de iniciación, en el que se generan radicales libres que inician el crecimiento de cadenas macromoleculares P_m^\bullet . El pre-equilibrio RAFT mostrado en la etapa (II), se lleva a cabo a los primeros minutos de la reacción entre macrorradicales propagantes – generalmente oligoméricos- que se adicionan al doble enlace C=S del agente RAFT (1), resultando en un radical intermediario centrado sobre el carbono (2). En esta etapa la adición de los radicales primarios generados por la descomposición del iniciador (I^\bullet) sobre el agente RAFT inicial generalmente no se considera, sin embargo, puede llegar a tener un efecto importante en el caso de altas concentraciones de I^\bullet . El radical aducto (2) formado en el pre-equilibrio experimenta una ruptura β , ya sea en el sentido de los reactivos o liberando un radical re-iniciante R^\bullet . Concomitantemente se forma de un polímero funcionalizado con el grupo -SC(S)Z-. En la etapa IV ocurre una reacción similar. En este caso un macroradical reacciona con el agente RAFT polimérico, conocido como especie durmiente. Esto establece reacciones periódicas en equilibrio entre las cadenas “durmientes” y “vivas”, con coeficientes de reacción, k_β y $k_{-\beta}$.



Esquema 5 Mecanismo de reacción de la polimerización radicalica controlada tipo RAFT

Es claro que el esquema de reacción de la polimerización RAFT se sobrepone al de una polimerización radicalica convencional incluyendo la reacción de terminación (Etapa V). El efecto del agente RAFT es notorio cuando la constante de transferencia definida como $C_{tr}=k_p/k_{tr}$ es alta. En este caso el equilibrio dinámico entre cadenas propagantes y cadenas funcionalizadas con el grupo tiocarbonilto produce un crecimiento uniforme de cadenas.

Debido a que la polimerización RAFT se lleva a cabo, generalmente, con una gran cantidad de agente de transferencia con respecto a la cantidad de radicales primarios generados del iniciador, a una relación molar predeterminada, la relación de monómero a agente RAFT determina el peso molecular (M_n) dado que, durante la reacción cada cadena de polímero creada consume una molécula de agente RAFT. En otros términos, el número de cadenas de polímero corresponde a la suma de los radicales primarios, I^\bullet , y de los fragmentos de los radicales, R^\bullet generados por la reacción de fragmentación, que han sido eficientes en la reacción, es decir, que se han adicionado a unidades de monómero. Como consecuencia, el valor teórico de M_n se puede definir por la siguiente ecuación:^[37]

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &= \frac{\text{masa del monómero consumido}}{n_{\text{cadenas}}} + M_{\text{ext}} \\ &= \frac{n_m \times M_m \times \text{conversión}}{n_{\text{CTA}} + n_i - n_c} + \frac{n_{\text{CTA}} \times M_{\text{CTA}} + n_i \times M_i}{n_{\text{CTA}} + n_i - n_c} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde n_{cadenas} es el numero de moles de las cadenas de polímero formado, M_{ext} es el peso molecular de los grupos en los extremos de dichas cadenas, M_m y n_m corresponden al peso molecular y al número de moles del agente RAFT que han producido eficientemente un R^\bullet , respectivamente, M_i y n_i son el peso molecular y el numero de moles de los radicales primarios efectivos originados del iniciador, respectivamente, y n_c es el numero de moles de cadenas muertas originadas por eventos de acoplamiento cadena-cadena. Considerando un iniciador térmico que conduce a la formación de dos radicales primarios idénticos (por ejemplo el 2,2'-azoisobutironitrilo (AIBN)) y omitiendo, por simplificación, la posible reacción de terminación entre radicales intermediarios, se tiene que la ecuación del M_n teórico se puede describir como:

$$\bar{M}_n \text{ teórico} = \frac{\{[M]_0 M_m \text{ conversión}\} + \{f' [\text{RAFT}]_0 M_{\text{RAFT}} + 2 f [I]_0 (1 - e^{-k_d t}) M_i\}}{f' [\text{RAFT}]_0 + 2 f [I]_0 (1 - e^{-k_d t}) (1 - f_c / 2)}$$

Ecuación 2

En donde $[M]_0$ es la concentración inicial de monómero; $[\text{RAFT}]_0$ y f' son la concentración inicial y la eficiencia del agente RAFT, respectivamente, $[I]_0$, k_d y f corresponden a la concentración inicial, la constante de descomposición y la eficiencia del iniciador respectivamente, t es el tiempo de polimerización y f_c es la proporción de reacciones de acoplamiento cadena-cadena con respecto al total de reacciones de terminación. La eficiencia de iniciación del agente RAFT, f' , corresponde a la proporción del número de moles del agente RAFT inicial que en efecto ha permitido la formación de cadenas poliméricas, debido a que el agente RAFT puede no ser consumida totalmente a un tiempo t considerado, dependiendo de la constante de transferencia del agente RAFT y de posibles reacciones laterales.^[38, 39] En resumen, el numerador de la Ecuación 2 representa *el peso de la materia convertida en polímero* mientras que el denominador da cuenta *del número de cadenas que se generan en la reacción*. A la fecha no existe un estudio concerniente a la determinación de f , f' y f_c en sistemas RAFT. Por lo que se han hecho algunas consideraciones para simplificar la Ecuación 2. Así se considera que $f' = 1$, una alta relación de $[\text{RAFT}]_0/[I]_0$ hace que el producto $k_d \cdot t$ sea pequeño, debido a que el número de cadenas generadas por el iniciador es considerablemente menor que el número de cadenas generadas por el agente RAFT. Esta simplificación hace que los términos preponderantes en el numerador sean el correspondiente al consumo de monómero y al peso molecular del agente RAFT mientras que en el denominador la concentración de agente RAFT resulta ser el parámetro con relevancia. Por lo que, la Ecuación 2 se puede reorganizar para dar la Ecuación 3

$$M_n = \frac{[M]_0 \times M_m \times \text{conversión}}{[\text{RAFT}]_0} + M_{\text{RAFT}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Esta ecuación permite fácilmente diseñar polímeros con un peso molecular preestablecido a partir de las concentraciones iniciales de monómero y agente RAFT (relación molar).

1.3.3.1 Retardación en la Polimerización RAFT

Aun cuando la naturaleza del equilibrio central genera productos que son químicamente idénticos y la concentración de radicales propagantes permanece invariable, se ha encontrado que la adición del agente RAFT en una polimerización radicalica genera retardación e inhibición en la velocidad de reacción (Figura 8). Estos efectos se favorecen con el aumento en la concentración de agente RAFT.^[40] Esta situación ha despertado el interés de varios grupos de investigación por explicar tales efectos, los cuales puedan deberse a posibles reacciones no previstas en el mecanismo propuesto originalmente.^[19]

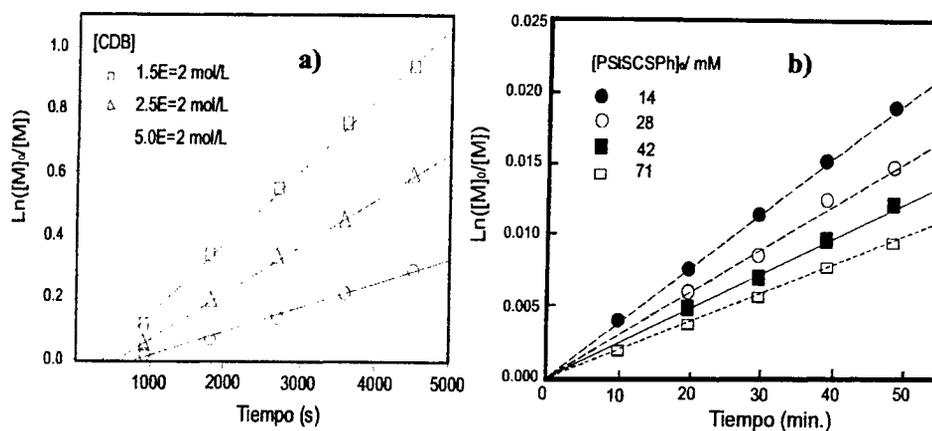
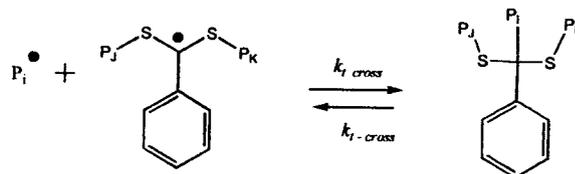


Figura 8 a) Efectos de Inhibición y retardación en la polimerización de acrilato de metilo (MA), AIBN y ditiobenzoato de cumilo (CDB) a 80° C Ref. ^[41] y b) Retardación en la polimerización de estireno con AIBN controlada por ditiobenzoato de poliestirilo a 60° C Ref. ^[42]

En los primeros trabajos sobre la retardación en sistemas RAFT, el efecto de inducción se atribuyó a una *re-iniciación lenta* por parte del grupo saliente R^\bullet , mientras que, la retardación fue atribuida a una *fragmentación lenta* de radical intermediario (2 en el Esquema 5).^[40] Por lo que se planteó que existía una acumulación de dicho radical hasta establecerse un equilibrio de adición-fragmentación. Durante este periodo, muchos de los radicales en propagación se encontrarían como radicales intermediarios, los cuales no propagarían dando como resultado la retardación de la reacción. Por otra parte, también se introdujo el concepto de una reacción de *terminación irreversible* entre el radical intermediario (2 y 4) y los radicales propagantes

que daría como resultado especies de 3 brazos (Esquema 6), a esta reacción se le denomina *terminación cruzada*.^[43]



Esquema 6 Reacción propuesta para la terminación cruzada entre radicales propagantes y radicales intermediarios

La introducción del término de terminación cruzada ajusta adecuadamente con las cuantificaciones de especies radicálicas realizadas experimentalmente.^[44] Sin embargo, aun cuando se ha demostrado que especies en forma de estrella de tres brazos son estables a temperaturas típicas de polimerización^[42, 45] no se han aislado productos derivados de este tipo de reacción de forma general en los sistemas que presentan retardación.^[46, 47] Por lo que, recientemente se ha sugerido el uso de un *modelo híbrido o compuesto* que combina ambas propuestas.^[48]

1.3.3.2 Determinación de la constante de equilibrio del proceso RAFT

Como se puede avizorar, el punto principal de controversia sobre el efecto de retardación reside en las reacciones en las que participa el radical intermediario 2 y 4 (Esquema 4) y cualquiera que sea el modelo para explicar la retardación, repercute directamente en el valor de la constante de equilibrio K de las reacciones de adición y fragmentación del pre-equilibrio II y del equilibrio IV (Esquema 1).

$$K = \frac{k_{\beta}}{k_{-\beta}}$$

Donde k_{β} y $k_{-\beta}$ son las constantes de adición y fragmentación, respectivamente

A continuación se abordan algunas estrategias que se han implementado para la obtención de los valores de dichas constantes.

Química teórica. Mediante cálculos de orbitales moleculares *ab initio*, se han realizado estudios para el cálculo de las constantes de las reacciones de adición k_{β} y fragmentación k_{β} de una gran variedad de agentes RAFT con diferentes grupos R y Z.^[49-54] Estos estudios consideran compuestos de bajo peso molecular, como los agentes RAFT que participan en el pre-equilibrio (Etapa II en Esquema 5), los cálculos sugieren que k_{β} y K dependen fuertemente de la naturaleza de R y Z, por ejemplo para Z= Ph la K para la reacción de $R^{\bullet} + S=C(Ph)SCH_3 \leftrightarrow RSC^{\bullet}(Ph)SCH_3$ fue de $7.3 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ (30° C) para R = cumilo,^[51] de $8.8 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ (60° C) para R = bencilo y de $1.5 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$ (60° C) para R = $CH_2(COOCH_3)$.^[50] Los valores calculados de K para reacciones donde participan especies pequeñas concuerda con lo esperado en el modelo de *fragmentación lenta* (típicamente, 10^6 a 10^7 L mol^{-1}).^[51, 55]

Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR o ESR). Mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR o ESR) es posible acceder a la observación directa así como a la cuantificación de radicales libres. Por lo que, esta técnica permite tener un mejor entendimiento de la cinética y del mecanismo que rigen a las reacciones de polimerización.^[56] De hecho, esta técnica ha sido aceptada como una herramienta para el cálculo de las constantes de velocidad de las reacciones de propagación y terminación de las reacciones de polimerización de varios monómeros.^[57] Bajo la suposición de estado de cuasiequilibrio -en una escala corta de tiempo- el valor de la constante de equilibrio K esta dado por

$$K = \frac{[RAFT]}{[RP][RI]}$$

En donde [RAFT] corresponde a concentración conocida de agente polimérico RAFT y [RP], [RI] son la concentración de radicales propagantes y de radicales intermediarios. Así, la concentración de los radicales propagantes puede conocerse a partir de la velocidad de polimerización en conjunción con valores independientemente obtenidos para k_p , mientras que la concentración de radicales intermediarios puede medirse directamente por ESR. Por ejemplo, en el caso de estireno/PStDB a 60° C se encontró que la concentración de radicales era estacionaria desde las etapas tempranas de la polimerización, esto es, el cuasiequilibrio de las reacciones de adición-fragmentación se alcanza rápidamente, estimándose un valor de K igual a 55 L mol^{-1} .^[58-60] Mediante el uso de un valor de k_{β} determinado independientemente se

encontró que el valor de k_{β} ($=k_{\beta}/K$) correspondía a $7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$.^[61] Este resultado sugiere que la fragmentación del radical debe ser rápida.

Para el caso de sistemas RAFT con acrilatos se encontró que la concentración de especies radicáticas se encontraba en un intervalo de 10^{-6} a $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.^[41, 44, 62] Estos valores son significativamente mayores al encontrado en el caso de estireno (bajo las mismas condiciones, $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).^[44, 58, 60] Este resultado implica que el valor de la constante de equilibrio K es mayor para acrilatos que para estireno. Sin embargo, en todas las mediciones reportadas hasta el momento se ha encontrado que la concentración de radicales es igual o menor a una concentración de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dichos valores se encuentran por debajo de los valores esperados por el modelo de fragmentación lenta (alrededor de 10^{-4} a $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).^[63] Por lo que, los estudios realizados por EPR fortalecen el modelo de *terminación irreversible*.

Modelado. Por otra parte los valores de k_{β} y de $k_{- \beta}$ han sido estimados por ajuste de parámetros de forma simultánea con datos experimentales de conversión y de DPM's simulaciones considerando alguno de los modelos propuesto para la retardación.^[41, 43, 51, 55, 64-66] La limitante obvia es que esta aproximación depende del modelo. Estas suposiciones han resultado en una diferencia de seis órdenes de magnitud en el valor de la constante de velocidad de fragmentación $k_{- \beta}$.^[67-69] Esto es, de 10^{-2} s^{-1} para el modelo de fragmentación lenta y de 10^4 s^{-1} para el modelo de terminación irreversible. Sin embargo estas diferencias estriban en el mecanismo y no en el método de modelado empleado.

En la literatura se encuentran reportes de algunos modelos de simulación de sistemas controlados por agentes RAFT en las cuales se ha desarrollado tanto la cinética como el cálculo de la DPM mediante diversos métodos tales como: Monte Carlo,^[41] Momentos^[70] o mediante el uso de un paquete comercial de simulación (PREDICI®).^[66, 71-75] Esta última estrategia ha permitido modelar la formación de polímeros en estrella a partir de un agente RAFT multifuncional con un grupo R como núcleo de la estrella.^[76] Adicionalmente, se ha realizado el modelado de sistemas heterogéneos.^[77] Sin embargo, las interacciones del agente RAFT con las diferentes sustancias involucradas en el medio de reacción ha complicado la implementación de estos sistemas en el modelado.

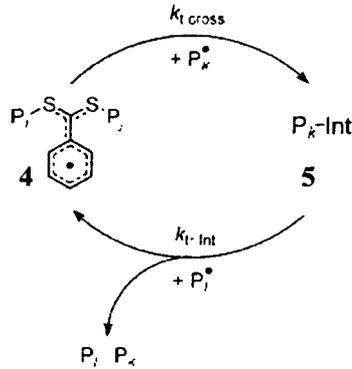
1.3.3.3 Estudios mecanísticos

Conjuntamente a las estimaciones de las constantes cinéticas involucradas en el proceso RAFT se han realizado diferentes estudios con la finalidad de evidenciar posibles productos de reacción generados durante la polimerización y que pueden ser los responsables del efecto de retardación.

Acumulación de radicales. Se ha reportado que una mezcla de monómero y agente RAFT expuesta a radiación γ a temperatura ambiente por un tiempo determinado y su posterior calentamiento, es capaz de “almacenar” especies radicáticas por un periodo de tiempo variable, lo que significa que se forman especies transientes pero relativamente estables que inducen la polimerización en una etapa posterior (sin una fuente de iniciación presente).^[45, 78] Por lo que, este experimento fortalece la propuesta de que existen especies de larga existencia en la polimerización RAFT.

ESI-MS, MALDI-TOF. La espectrometría de masas (MALDI-TOF y ESI-MS) se ha empleado para el análisis de polímeros.^[79] Particularmente, sobre la información de las especies formadas en la polimerización RAFT.^[42, 46, 47, 80-85] Por ejemplo, se ha encontrado que la mayor parte de las cadenas poliméricas de poliestireno sintetizado con un agente RAFT contienen un grupo activo tiocarbonilto -C(S)S- en una de sus extremidades, mientras que un número pequeño de cadenas contienen fragmentos derivados del iniciador. De mayor importancia resulta ser que se ha logrado detectar en muy bajas concentraciones los productos de la reacción de terminación cruzada en la polimerización de estireno con varios agentes RAFT.^[80] Por lo que, este resultado sugiere la viabilidad de un *modelo híbrido o compuesto* que agrupe tanto al *modelo de fragmentación lenta* como al *modelo de terminación cruzada*. No obstante, la ausencia de estos subproductos de reacción en otros sistemas, tales como en el caso de los acrilatos, no ha permitido generalizar este modelo híbrido.^[46, 47, 81, 86] Por lo que, recientemente se ha sugerido la formación transitoria de estos subproductos (especies de 3 brazos) a través de un ciclo de reacciones (Esquema 7), la cual explica la nula detección por espectrometría de masas de este tipo de productos de reacción.^[87] Esta propuesta ha recibido el nombre de la “*etapa faltante*” (*missing reaction step*) y se ha evaluado su viabilidad mediante

el modelado y el uso de teoría de funciones de densidad (DFT).^[88] La existencia de productos de 3 brazos en la polimerización de estireno con agentes RAFT.



Esquema 7 Ciclo de reacciones propuesto para la formación reversible de especies de 3 brazos (5) a partir de radicales propagantes de acrilato de butilo (P_k) y radicales intermediarios (4)^[87, 88]

Resonancia Magnética Nuclear (NMR). La resonancia magnética nuclear se ha empleado como una herramienta de caracterización así como un método en línea para monitorear los espectros de los productos generados en la reacción o seguir la concentración de especies específicas. Esta técnica espectroscópica se ha empleado para identificar productos en forma de estrella de 3 y 4 brazos bajo condiciones de reacción extremas, esto es, a altas concentraciones de agente RAFT.^[42, 89] Experimentos *in situ* de RMN se han empleado para estudiar el inicio de la polimerización RAFT,^[90, 91] con la finalidad de determinar la dependencia de los perfiles de concentración con respecto al tiempo de varias especies. Por ejemplo, la polimerización de estireno con CDB/AIBN, mostró tener una extrema selectividad para la formación del monoadducto cianoisopropil-estiril-ditiobenzoato (ASD en Figura 8).^[90] Estos experimentos se han realizado a altas concentraciones de agente RAFT resultando en una etapa de pre-equilibrio larga, lo que permite diferenciar entre reactivos y productos.

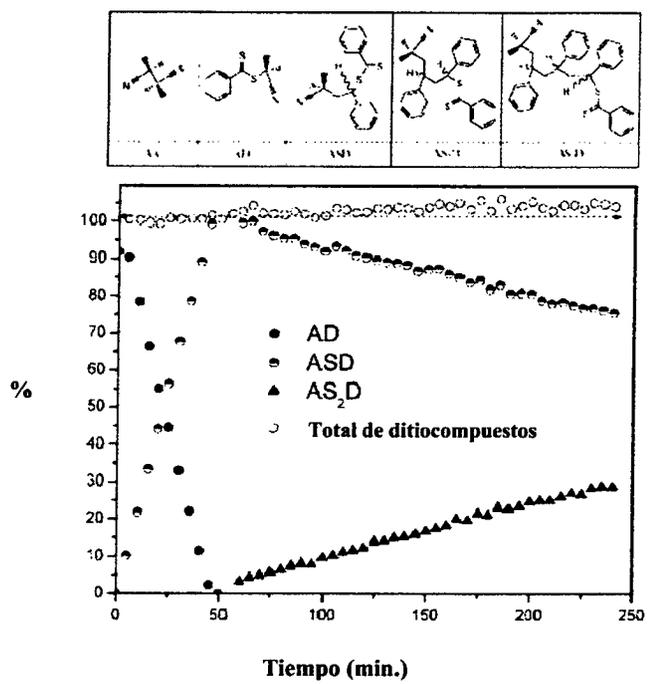


Figura 9 Perfil de concentraciones de las diversas especies de ditiocompuestos formadas in situ en la reacción de estireno/ditiobenzoato de cianopropilo/AIBN a 70 °C.^[90]

1.3.4 Agentes RAFT

La habilidad de un agente RAFT para controlar la polimerización está gobernada por dos grupos químicos conocidos como Z y R. El sustituyente Z determina en gran medida la velocidad de adición de los radicales a las especies durmientes, mientras que el grupo saliente R determina la velocidad de fragmentación del intermediario. La efectividad del agente RAFT en proveer el carácter viviente se atribuye a su muy alta constante de transferencia la cual garantiza una rápida velocidad de intercambio entre cadenas activas y durmientes.

1.3.4.1 Factores que afectan la velocidad de adición

En el caso de la polimerización RAFT, la reacción de adición involucra a un radical propagante y un agente RAFT que contiene un doble enlace C=S y conduce a la formación del radical intermediario. La constante de adición (k_{β}) depende de la reactividad del radical y del agente RAFT, lo que involucra efectos de resonancia, polares y estéricos. Debido a que los radicales se adicionan sobre el azufre del grupo tiocarbonilo, la velocidad de adición aumenta con la activación del doble enlace por los sustituyentes Z y R. De acuerdo a la literatura, los sustituyentes que contienen orbitales π (por ejemplo fenilo) inducen un aumento en el valor de k_{β} por resonancia, en comparación con sustituyentes que contienen un átomo con electrones libres (por ejemplo halógenos, -OR, -NR₂, -SR).^[92] Considerando efectos polares, los sustituyentes electroattractores (halógenos, -COOR, -CN) permiten un incremento en el valor de k_{β} , ya que los radicales atacantes son más nucleófilos.

La influencia que ejercen individualmente los efectos por resonancia, polares y estéricos sobre la activación del doble enlace es difícil de cuantificar debido a que estos efectos actúan simultáneamente y en algunos casos en forma antagónica. El sustituyente R, juega un papel limitado en la activación del doble enlace C=S. Por el contrario, el sustituyente Z exhibe un fuerte impacto, por lo que, de acuerdo a la naturaleza del grupo Z, se tienen hasta el momento cinco categorías de agentes RAFT (Tabla 1).

Tabla 1 Categorías de agentes RAFT de acuerdo a la naturaleza química de Z

<i>Categoría</i>	<i>Z</i>
Ditioesteres	R ₁ (alquil o aril)
Tritiocarbonatos	SR ₁
Ditiocarbamatos	NR ₁ R ₂
Ditiocarbonatos (Xantatos)	OR ₁

Así, los ditioesteres y en especial los ditiobenzoatos ($Z = \text{Ph}$) son a la fecha, los agentes RAFT mas empleados, debido a la alta activación del grupo tiocarbonilo por el sustituyente fenilo. Los ditioesteres exhiben una fuerte adición hacia radicales poco reactivos tales como los derivados metacrilatos y, muestran una mayor actividad que los tritiocarbonatos, xantatos y ditiocarbamatos. Sin embargo, padecen de algunas serias desventajas comparadas con otros agentes RAFT como son: su alta coloración (amarillo a rojo oscuro) y su mal olor.

Por su parte, los tritiocarbonatos se diseñaron como agentes RAFT para la síntesis de copolímeros en tribloques.^[93] Así, se requieren solo dos etapas de reacción para extender la cadena con este tipo de compuestos. Una mayor ventaja comparada es que existen tritiocarbonatos comerciales. Recientemente, Arkema¹ ha iniciado la producción y comercialización de algunos agentes RAFT del tipo tritiocarbonato a nivel planta piloto.^[94]

De forma general, los ditiocarbamatos no exhiben un adecuado control, esto se atribuye a un doble enlace menos reactivo causado por la deslocalización del par de electrones libres del átomo de nitrógeno sobre el grupo tiocarbonilo. Este hecho hace que se tengan menores velocidades de adición al átomo de azufre. Sin embargo, se ha obtenido que los ditiocarbamatos puedan llegar a ser efectivos agentes RAFT en los casos en donde el átomo de nitrógeno forma parte de un sistema aromático o se sustituye con grupos electroattractores.^[95, 96]

¹ Laurence.couvreur@arkemagroup.com

Los xantatos fueron patentados por Rhodia bajo el termino de *MADIX* (Macromolecular Designed vía Interchange of Xanthates),^[97] estos tipo de compuestos son más fáciles de sintetizar en comparación con los ditioesteres, debido a que existen comercialmente algunas sales xantogenas. Otra ventaja es que no poseen una gran coloración y tienen un menor olor. Sin embargo, su constante de transferencia es menor. No obstante, los agentes MADIX han permitido controlar las polimerizaciones de acetato de vinilo.^[98, 99] Debido a que el par de electrones libres del átomo de oxígeno adyacente al doble enlace C=S desestabiliza el radical intermediario. Por lo que, se favorezca la reacción de fragmentación. En la Figura 9 se presenta el intervalo de aplicación de cada tipo de agente RAFT.

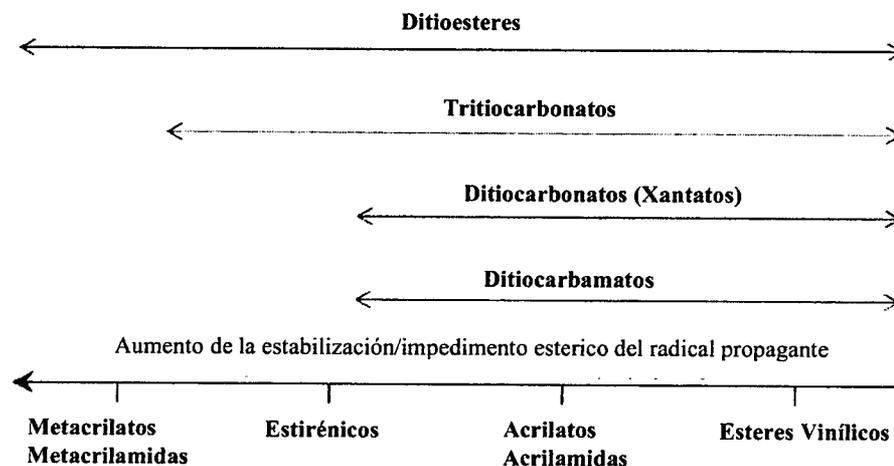


Figura 10 Intervalo de aplicación de los diferentes agentes RAFT^[37]

De forma general se tiene que la constante de transferencia de los agentes RAFT disminuye de la siguiente manera: ditiobenzoatos > tritiocarbonatos ~ ditiocarbonatos (xantanos) > ditiocarbamatos.^[100]

1.3.4.2 Factores que afectan la velocidad de fragmentación

Efecto cinético. La constante de fragmentación (k_{β}) depende tanto de la estabilización del radical intermediario como de la fragilidad del enlace S-C.

Efecto de selectividad. El camino de fragmentación preferencial resulta una vez mas de efectos estéricos, eléctricos y polares para los grupos R y P_n del radical intermediario. Como regla general, se considera un buen grupo saliente al radical que una vez liberado se estabiliza fácilmente y está impedido estericamente.^[64] La habilidad de fragmentación se relaciona al grado de sustitución del radical que se fragmenta y la naturaleza de sus sustituyentes. Incrementando de la siguiente manera: carbono primario < secundario < terciario, y con la presencia del sustituyente estabilizante (por efecto de resonancia o polares, por ejemplo -Ph, -CN).

Entre los grupos R más empleados están: cumilo (-C(Me)₂Ph), feniletilo (-CH(Me)Ph), bencilo (-CH₂Ph), cianoisopropilo (-C(Me)₂CN). En general, los grupos R menos sustituidos están restringidos a la polimerización de monómeros que generan radicales propagantes estabilizados y con menor impedimento estérico. En la Figura 10 se presenta el intervalo de aplicación de para cada tipo de grupo saliente R. De forma general la constante de transferencia para diversos grupos R disminuye de la siguiente manera: C(Me)(CH₂CH₂CH₂OH)CN > C(Me)₂CN ≈ C(Me)₂Ph > C(Me)₂CO₂Et > C(Me)₂CONH-alquilo > C(Me)₂CH₂C(Me)₃ ≥ CH(Me)Ph > C(Me)₃ ≈ CH₂Ph.^[64]

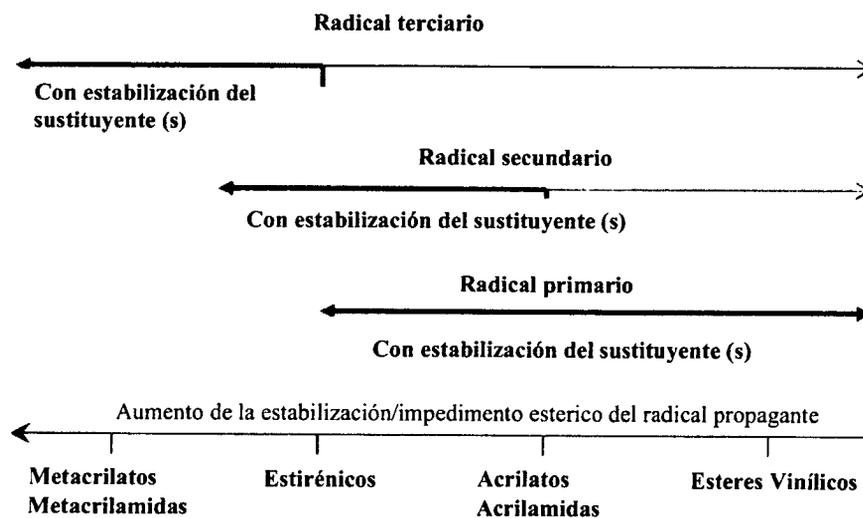


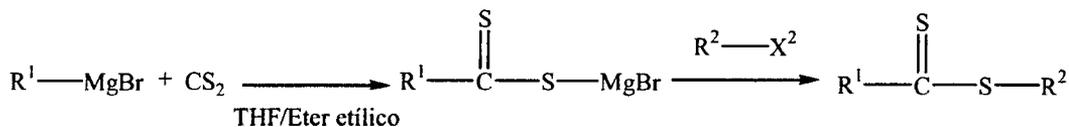
Figura 11 Intervalo de acción de los agentes RAFT de acuerdo a la naturaleza del grupo R (con igual o diferente grupo Z)^[37]

1.3.4.3 Síntesis de agentes RAFT

Los ditioesteres –entre otros compuestos azufrados- son muy usados como intermediarios para la preparación de pesticidas o como aditivos lubricantes y recientemente como agentes de control en la polimerización radicalica. Es por ello, que su síntesis ha recibido gran atención, reportándose diversas rutas para acceder a este tipo de compuestos^[101-109] Por ejemplo: (i) alquilación de las sales de ditioácidos preparados por la reacción del disulfuro de carbono con reactivos organometálicos o carbaniones nucleofílicos, o con compuestos aromáticos bajo condiciones Friedel-Crafts, (ii) tiohidrólisis de imidotiolatos, preparados a partir de precursores del nitrilo o de tioamidas, (iii) el uso de los reactivos de Lawesson, (iv) sulfuración oxidativa de haluros de bencilo o benzaldehidos con azufre bajo condiciones alcalinas, (v) transesterificación de ditioesteres con tioles. Brevemente se abordan a continuación dos de las metodologías mas empleadas en la obtención de compuestos tiocarbonilto.

1.3.4.3.1 Síntesis a partir de reactivos de Grignard

Una ruta de síntesis muy común es aquella en la que se emplean reactivos de Grignard (Esquema 9), este procedimiento consiste en la formación de una sal de ácido ditiocarboxilico mediante la interacción de un reactivo de Grignard con disulfuro de carbono (CS₂) empleando como disolvente éter etílico o tetrahidrofurano (THF) seco. Posteriormente, en una segunda etapa se realiza una reacción de alquilación. La literatura reporta rendimientos razonablemente altos para ditioesteres con grupos aromáticos y alifáticos obtenidos tanto con yoduros como con bromuros alquílicos (Tabla 2).^[18, 64, 100, 110]



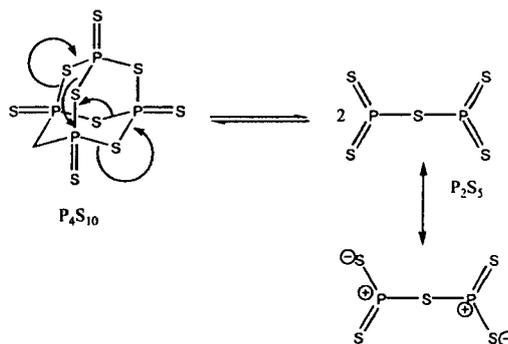
Esquema 8 Síntesis de ditioesteres mediante el uso de reactivos de Grignard

Tabla 2 Rendimientos de diversos ditioesteres obtenidos a partir de reactivos de Grignard

Z	R	Rendimiento %
Ph	C(CH ₃) ₂ CN	43 ^[40]
CH ₃	CH ₂ Ph	55 ^[64]
Ph	CH ₂ Ph	61.7 ^[100]
CH ₃	C(CH ₃) ₂ CN	45 ^[100]

1.3.4.3.2 Síntesis a partir de compuestos organofosforados

Otra ruta de síntesis empleada es a partir del uso de agentes donadores de azufre como son: el pentasulfuro de fósforo (P₂S₅),^[108, 111] los reactivos de Lawesson^[112] o de Davy.^[113] Estos reactivos muestran la ventaja de que existen comercialmente y han sido empleados en síntesis orgánica para sustituir el grupo carbonilo por el grupo tiocarbonilo bajo una amplia variedad de condiciones. Un procedimiento típico implica disolventes a reflujo (por ejemplo tolueno, xileno o piridina), esto para generar la especie P₂S₅ a partir de su dimero P₄S₁₀ (Esquema 10),^[114] normalmente se requieren de excesos del reactivo y de largos tiempos de reacción, con la obtención de rendimientos variables (Tabla 3).^[111] Recientemente se reportó que la conversión del grupo carbonilo a tiocarbonilo pueden llevarse a cabo a menores temperaturas en solventes polares, por ejemplo: acetonitrilo, tetrahydrofurano, en presencia de hexametildisiloxano como catalizador.^[115] También, mediante el uso de estos compuestos organofosforados (por ejemplo P₂S₅) también se han sintetizado ditioesteres cíclicos a partir de lactonas y tiolactonas.^[116]

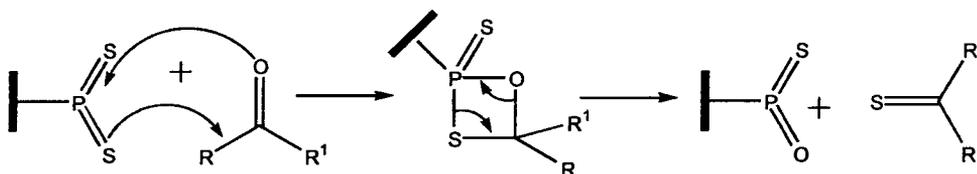


Esquema 9 Mecanismo de disociación de P₄S₁₀^[114]

Tabla 3 Rendimientos de diversos ditioésteres obtenidos a partir de P_2S_5 Ref. ^[111]

Z	R	Rendimiento %
Ph	CH ₂ Ph	96
<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₂ Ph	60
Ph	Ph	55
Ph	<i>t</i> -C ₄ H ₉	45

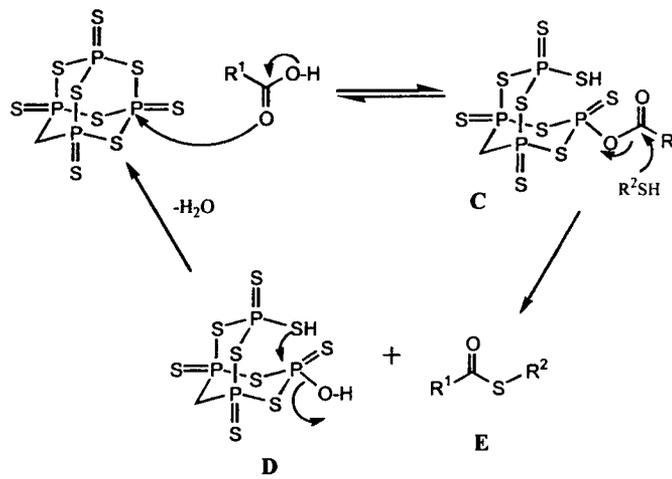
Si bien el uso de P_2S_5 ha sido extensamente usado en la conversión a grupos tiocarbonilo de compuestos con grupos carbonilo, existen especulaciones sobre el mecanismo involucrado con agentes tilantes (P_2S_5 y reactivos de Lawesson).^[112] Al respecto, un mecanismo propuesto en la tionación de cetonas se muestra en el Esquema 11, en donde P_2S_5 o agentes de Lawesson reaccionan con el grupo carbonilo para formar la especie cíclica de 4 miembros (A, en Esquema 9), la cual posteriormente genera el correspondiente tiocarbonilo y la especie B.^[114]



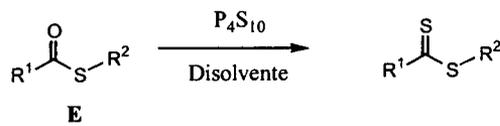
Esquema 10 Mecanismo de tionación para el caso de cetonas mediante P_2S_5 o reactivos de Lawesson^[114]

Recientemente se ha propuesto un mecanismo probable en la formación de ditioésteres a partir de ácidos carboxílicos con una variedad de tioles o alcoholes en presencia de P_4S_{10} .^[111] Dicho mecanismo involucra una reacción de sustitución-adición y consta de dos etapas (Esquema 12). En la primera etapa, el P_4S_{10} activa el grupo carboxilato a través del grupo tiosforilo del agente tionante para generar la especie C. La reacción entre la especie C con los tioles (especie nucleofílica) genera la especie D y E (S-éster tiocarboxílico). En la segunda etapa, el intermediario E experimenta tionación del grupo carbonilo con P_4S_{10} fácilmente para obtener el ditioéster correspondiente.

Etapa 1



Etapa 2



Esquema 11 Mecanismo propuesto en la síntesis de ditióesteres a partir de ácidos carboxílicos y tioles (o alcoholes) en presencia de P₄S₁₀^[111]

1.3.5 Influencia de las condiciones experimentales sobre la polimerización RAFT

Gran parte del trabajo desarrollado en el proceso RAFT se ha orientado en entender el efecto de retardación y su posible reducción mediante la manipulación química de la estructura de los agentes RAFT. Por tal motivo, en esta sección se abordan los efectos que ejercen las condiciones de reacción sobre la polimerización RAFT.^[117]

1.3.5.1 Efecto de la Temperatura

Un incremento en la temperatura generalmente induce un aumento en la reactividad de los radicales presentes en el medio de reacción. Además, de un aumento en el número de radicales en el caso de la descomposición térmica de iniciadores, lo cual permite un incremento en la velocidad de polimerización. Sin embargo, este aumento en la temperatura reduce la selectividad de la reacción y favorece todo tipo de reacciones de transferencia, debido a que tiene una alta energía de activación. Un incremento en la temperatura favorece la reacción de fragmentación en comparación con las reacciones intermoleculares.^[117] Consecuentemente, en el caso en el que el radical intermediario se encuentre bien estabilizado, se obtiene una reducción en la retardación y un aumento en el control del peso molecular.^[118]

1.3.5.2 Efecto de la Presión

El incremento en la presión ha mostrado favorecer tanto el aumento en la velocidad como en el control de la polimerización RAFT.^[119, 120] No obstante, el efecto de retardación ha permanecido como una característica típica. Al respecto se ha propuesto que la reacción de terminación entre radicales intermediarios es la responsable de la retardación observada en los sistemas a presiones elevadas.^[119] Sin embargo, la polimerización de monómeros que difícilmente polimerizan a presión atmosférica ha sido llevada a cabo exitosamente.^[121] Así como, la obtención de polímeros de alto peso molecular (hasta de un M_n de 1.25×10^6 gr·mol⁻¹).^[122]

1.3.5.3 Efecto de la iniciación

En una polimerización RAFT, la fuente de radicales no difiere de la empleada en polimerizaciones convencionales por radicales libres. No obstante, el número de cadenas está regulado por la cantidad de agente RAFT debido a la alta constante de transferencia de los agentes RAFT. Por lo que, un radical debe ser suficiente para obtener el número deseado de cadenas. Típicamente, las polimerizaciones RAFT son iniciadas por termoiniciadores como azo-compuestos (p. ej. AIBN). Sin embargo, iniciadores del tipo peróxidos también han sido empleados.^[19] No obstante, éste tipo de iniciadores pueden llegar a oxidar los compuestos tiocarboníltio.^[85, 109] También se ha empleado la autoiniciación térmica de los monómeros, lo cual permite un mejor control debido a que se genera un menor número de radicales. Aun cuando la radiación UV o gamma (γ) se han empleado como fuentes alternas de iniciación,^[123, 124] éste tipo de radiación es capaz de inducir el rompimiento homolítico del enlace S-C del agente RAFT,^[123, 125] por lo que, una posible degradación de las funcionalidades tiocarboníltio pueden afectar el adecuado control de la reacción.

1.3.5.4 Efecto de la relación molar de [RAFT]₀/[Iniciador]₀

De acuerdo al mecanismo de la polimerización RAFT, la disminución en la concentración de iniciador debe favorecer las reacciones de propagación, adición y fragmentación, en lugar de las reacciones de terminación bimolecular. Consecuentemente, se tiene un mejoramiento en el control de la polimerización.^[40, 64, 100, 126] No obstante, el incremento en la concentración de agente RAFT aumenta el efecto de retardación.^[55, 84]

1.3.5.5 Efecto de la concentración del medio de polimerización

La viscosidad del medio de reacción (relacionado con la concentración de monómero y la conversión) influencia tanto la cinética como el control de la DPM. En primer lugar, la velocidad de polimerización incrementa con la concentración de monómero. Por otra parte, la alta viscosidad induce la disminución de la velocidad de las reacciones controladas por difusión (como la terminación), lo cual acelera la polimerización. La dilución en contraparte,

favorece las reacciones intramoleculares, tales como la fragmentación y la transferencia al polímero (backbiting), además de transferencia al disolvente. La naturaleza del disolvente por si misma puede tener una influencia significativa sobre el proceso; no obstante, pocos estudios han abordado el efecto del disolvente en la polimerización RAFT.^[127, 128]

1.3.5.6 Efecto de las reacciones de transferencia irreversibles

El efecto de las reacciones de transferencia irreversibles (p. ej. a iniciador, monómero, polímero, disolvente, impurezas) sobre la polimerización RAFT ha sido escuetamente abordado. Sin embargo, este tipo de reacciones pueden tener un pequeño efecto sobre la cinética de polimerización pero un efecto significativo sobre el control de la DPM. La producción de nuevas cadenas a partir de las reacciones de transferencia generalmente resulta en una curvatura en el comportamiento del \bar{M}_n con respecto a la conversión. La transferencia a polímero no afecta la tendencia en una grafica de \bar{M}_n contra conversión en cuanto no se afecte el número total de cadenas. Sin embargo, genera polímeros ramificados. Tales ramificaciones pueden ser cortas o largas dependido del tipo de transferencia (intra o intermolecular).^[129]

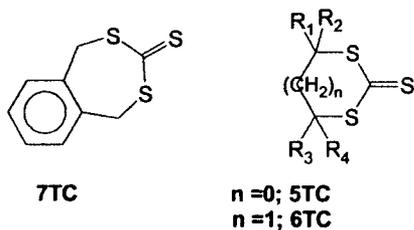
Las impurezas generadas durante la síntesis debido por ejemplo, a la degradación del agente RAFT son fuentes potenciales de transferencias irreversibles. Por lo general estas impurezas son compuestos que contienen azufre. Consecuentemente, la pureza de los agentes RAFT debe ser cuidadosamente determinada, y en estudios sobre la cinética, el agente RAFT debe ser usado con la mayor pureza posible. Además, los compuestos *tiocarboniltio* deben ser almacenados bajo atmósfera inerte para prevenir su oxidación por acción del aire.

1.3.6 Nuevos Agentes de Transferencia

1.3.6.1 Tritiocarbonatos Cíclicos

Muy recientemente y de manera independiente dos grupos de investigación han reportado la síntesis de tritioarbonatos cíclicos (CTTC) y su uso como agentes RAFT en la polimerización de estireno y acrilato de butilo (Esquema 11).^[130-132] Esta estrategia se basa en trabajos previos en los cuales ditiocarbonatos cíclicos, tiono y tiolactonas se han empleado para generar polímeros por apertura de anillo bajo condiciones iónicas.^[133-137] La expectativa de emplear agentes RAFT con estructura cíclica fue obtener polímeros con alto peso molecular conteniendo grupos -SC(S)S- distribuidos a lo largo de la cadena –de forma aleatoria o secuencial-. Esto, mediante la apertura de la estructura cíclica del agente bajo condiciones de reacción RAFT. Debido a que el radical reiniciante R^\bullet producido por la fragmentación permanece unido a la cadena en propagación y así se tiene un peso molecular superior al obtenido con agentes lineales sin efecto negativo en la conversión.

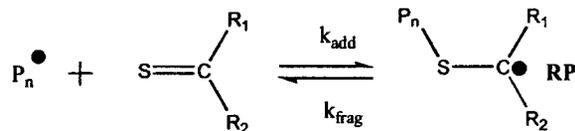
En efecto, Hong y col.^[130, 131] reportaron que era posible obtener tales polímeros segmentados cuando se empleaban CTTC's de 7 miembros (p. ej. 7TC en Esquema 12). Posteriormente, un tratamiento químico de estos polímeros condujo a una reducción del M_n debido a que existía rompimiento de los eslabones -SC(S)S- ubicados a lo largo de la cadena. No obstante, Enríquez y col.^[132] encontraron que la presencia de CTTC's de 5 y 6 miembros no afectó la polimerización de estireno iniciada con AIBN a 60 °C (5TC y 6TC en Esquema 12). Asimismo, el tratamiento químico no dio evidencia de que los CTTC's se hubieran incorporado en la cadena.



Esquema 12 Tritiocarbonatos cíclicos empleados hasta el momento

1.3.6.2 Tiocetonas

Otro reporte reciente fue la implementación de las tiocetonas como agentes de control,^[138] el cual se encuentra inspirado en el efecto de *spin traps* (atrapadores de radicales) que tienen dichos compuestos.^[139] El control es provisto por la formación de un radical persistente (**RP**) generado por la adición reversible del radical propagante hacia el grupo tiocarbonilo de la tiocetona (Esquema 8).^[138] La reactivación de los radicales propagantes ocurre por la fragmentación del radical persistente pero hacia la regeneración de las especies de partida (*fragmentación hacia atrás*). Así, se ha acuñado el nuevo término de polimerización controlada por tiocetonas *TKMP* (del inglés *ThioKetone-Mediated Polymerization*) para esta metodología emergente, la cual ofrece una alternativa potencial para controlar la polimerización por radicales libres.



Esquema 13 Polimerización radicalica controlada mediante tiocetonas, los radicales propagantes se adicionan a al doble enlace del tiocarbonilo para formar una especie radicalica más estable

1.3.7 Planteamiento del Problema

Como se presentó en este Capítulo, el gran auge de la polimerización RAFT se basa en el fácil acceso del control de las polimerizaciones mediante el uso de agentes de transferencia. No obstante, la gran limitación de esta técnica es el efecto de retardación observado. Con la finalidad de mantener un compromiso entre *control* y *retardación* se han sintetizados y probados una amplia gama de compuestos que contienen el grupo *tiocarboniltio* como agentes controladores. Hasta la fecha la síntesis de controladores se ha dirigido hacia la obtención de agentes RAFT con estructura lineal, es decir, compuestos en donde el grupo -S(C)S- no forma parte de un arreglo cíclico. Solo recientemente los grupos de Hong y *col.* y de Enriquez y *col.* han implementado este tipo de estructuras como agentes de control para el caso de tritocarbonatos cíclicos de 5, 6 y 7 miembros. Desde el punto de vista de la degradabilidad de polímeros, la formación de polímeros segmentados por grupos -C(S)S- (como se explicara más adelante) resulta ser un concepto novedoso debido a que tales materiales pueden ser sujetos a tratamiento químico para generar fácilmente cadenas de menor peso molecular. Sin embargo, como se presentó anteriormente, existe controversia en cuanto la obtención de polímeros segmentadas a partir de CTTC's. Es así, que la evaluación de nuevas estructuras cíclicas debe permitir confirmar o descartar la viabilidad de obtener tales estructuras segmentadas. Por lo que, en el presente trabajo de investigación se plantea como *hipótesis* que las ditiolactonas (DTL's), las cuales son las homólogas cíclicas de los ditioesteres, pueden proveer características vivientes/controladas a las reacciones de polimerización de monómeros vinílicos mediante un mecanismo de transferencia de cadena por reacciones reversibles de adición-fragmentación (Esquema 14), en donde la reacción de fragmentación implicaría la apertura de anillo de la ditiolactona y el radical reiniciante quedaría pegado a la cadena en crecimiento, lo que traería como consecuencia la formación de polímeros hidrolizables, de alto peso molecular y reactivos en los grupos tiocarboniltio.

Capítulo II

Desarrollo Experimental

2.1 Materiales: reactivos, monómeros y disolventes

Los reactivos empleados en la síntesis orgánica de los ditiocompuestos (ditiolactonas y ditiioéster) fueron utilizados directamente como se recibieron del proveedor Aldrich. Por otra parte, los monómeros (Aldrich) se destilaron previamente (a presión reducida en el caso del estireno y MMA) bajo la acción de un agente secante con el propósito de eliminar tanto el inhibidor como la humedad presente. El iniciador fue recristalizado en metanol. Tanto los monómeros como el iniciador fueron almacenados bajo refrigeración. En cuanto a los disolventes fueron previamente destilados. Los proveedores de los disolventes fueron Aldrich, J. T. Baker y Productos Químicos de Saltillo. En las Tablas siguientes se presentan información más detalle de los materiales empleados.

Tabla 4 Propiedades físicas de los reactivos empleados en este trabajo

Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Punto de Fusión (°C)	Densidad (g/mL)	% de Pureza
Bromobenceno	157.01	156	-31	1.491	99
Bromuro de bencilo	171.04	198-199	-2	1.438	98
Disulfuro de carbono	76.14	46	-112	1.266	99+
Mg	24.31	-	649	1.738	99.5
Pentasulfuro de Fosforo	222.27	---	280-284	2.09	99
Bromuro de	133.27	--	--	0.841	--

EtilMagnesio 1.0 M					
γ -butirolactona	86.09	205-205	-45	1.12	≥ 99
γ -fenil- γ -butirolactona	162.19	306	36-37	1.155	99
ϵ -caprolactona	114.14	96-97.5 ^{10 mm Hg}	--	1.03	≥ 99

Tabla 4 Propiedades físicas de los reactivos empleados en este trabajo (continuación)

Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Punto de Fusión (°C)	Densidad (g/mL)	% de Pureza
Hexametildisiloxano	162.38	101	-59	0.764	98+
Etildiamina	60.10	118	8.5	0.899	≥ 99
AIBN	164.25	--	102-104	--	98

Tabla 5 Propiedades físicas de monómeros empleados así como agente secante empleado en el proceso de destilación

Monómero	Peso Molecular (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Punto de Fusión (°C)	Densidad (g/mL)	Agente Secante
Estireno	104.15	145-146	-31	0.909	Sodio
Metacrilato de metilo	100.12	100	-48	0.936	Hidruro de calcio
Acetato de vinilo	86.09	72-73	-93	0.934	Cloruro de Calcio

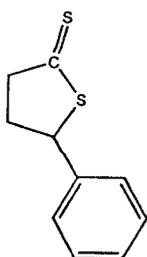
Tabla 6 Propiedades físicas de disolventes empleados así como agente secante empleado en el proceso de destilación

Disolvente	Peso Molecular (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Punto de Fusión (°C)	Densidad (g/mL)	% de Pureza	Agente Secante
Tetrahidrofurano	80.17	65-66	-106	0.985	99+	sodio-benzofenona
Benceno	78.11	80	5.5	0.874	99.8	Sodio
Metanol	32.04	64	-98	0.791	-	hidruro de calcio
Hexano	86.18	68-70	-95	0.672	-	Sodio
Acetonitrilo	41.05	81-82	-48	0.786	99.8	--
Ciclohexano	84.16	80.7	4-7	0.779	99.5	--
Tolueno	92.14	110-111	-93	0.865	99	Sodio

2.2 Síntesis de ditiocompuestos

La síntesis de ditiolactonas se realizó mediante el P_2S_5 un agente donador de azufre. La metodología empleada fue una modificación de la reportada por Bachi^[140]

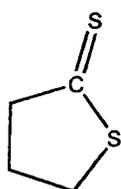
2.2.1 γ -fenil- γ -butirolactona (DTL1)



En un matraz de tres bocas adaptado a un sistema de refrigeración se adicionaron 10 ml de benceno y 0.005 moles de γ -fenil- γ -butirolactona (0.8109 g) en solución de benceno (10 ml) y 0.005 moles de P_4S_{10} . La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 4 h bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se filtro y removió el solvente, el residuo se purifico mediante una columna cromatografía empacada con silica gel y eluida con benceno, el compuesto se obtuvo como un sólido de color rojo intenso. Se obtuvo un

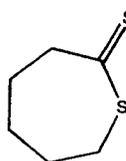
rendimiento de 73.4%. La ditiolactona se caracterizo por ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.8 y 2.54 (m, 2H CH_2); 3.0-3.4 (m, 2H CH_2); 5.3 (dd, 1H, CH); 7.25-7.45 (m, 5H, ArH) y ^{13}C (CDCl_3) NMR δ : 39.7528 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$); 55.9208 ($\text{S}=\text{CCH}_2\text{CH}_2$); 61.4691 ($\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2$); 127.9850 (*o*- ArC); 128.8673 (*p*- ArC); 129.0819 (*m*- ArC); 138.1833 (Ar-C1); 245.3894 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{S}$) los desplazamientos corresponden a los previamente reportados.^[141] El espectro de masas reporto un ión molecular de 193.9 (M^+); $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{S}_2$ contra el calculado de 193.3091.

2.2.2 γ butiroditiolactona (DTL2)



En este caso se adicionaron 4.4456 g P_4S_{10} (0.01 moles) con 0.8609 g de γ -butirolactona en 40 ml de benceno, el compuesto se obtuvo como un líquido viscoso de color rojo intenso. Se obtuvo un rendimiento de 83.4 %. El compuesto obtenido se caracterizo por ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.4740 (q, 2H CH_2); 3.0619 (t, 2H CH_2); 3.6242 (t, 2H, CH_2) y por ^{13}C (CDCl_3) NMR δ : 30.9568 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 40.8532 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); 55.7495 ($\text{S}(\text{S})\text{CCHCH}_2$); 246.7939 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{S}$). El espectro de masas arrojó un ión molecular de 118 (M^+) contra un peso molecular calculado de 118.2194 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{S}_2$).

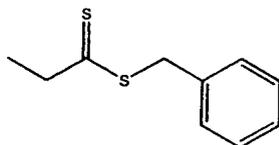
2.2.3 ϵ -ditiocapro lactona (DTL3)



En este caso se adicionaron 1.3336 g (0.003 mol) de P_4S_{10} , enseguida se adicionaron 10 ml de tolueno, a esta mezcla se agregaron 1.0272 g (0.009 mol) de ϵ -caprolactona disueltos en 10 ml de tolueno. Calentando la solución a 100°C , dejando en agitación y flujo de argón constante durante 4 horas. El producto crudo obtenido fue un líquido viscoso de color naranja, el cual se purifico por cromatografía en columna usando benceno como eluente, obteniendo 0.1094 g de ϵ -caproditiolactona color amarillo con un rendimiento de 8.33 % que fue caracterizado por ^1H RMN (CDCl_3) δ : 1.79 ppm (*m*, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2.08 ppm (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3.12 ppm (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{S})$); 3.39 ppm (*m*, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$) y ^{13}C (CDCl_3) RMN δ : 26.46 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 30.39 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 30.44 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 37.06 ppm

($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{S})$); 55.71 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$); 247.75 ppm ($\text{SC}(\text{S})\text{CH}_2$). El espectro de masas reportó un ión molecular de 146 (M^+); $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$ contra el calculado de 146.34.

2.2.4 ditiopropionato de bencilo (BPD)



La síntesis del ditióéster se efectuó siguiendo el método reportado por Le.^[18] Se introdujeron 15 ml de THF en un matraz de 3 bocas provisto de un sistema de condensación y bajo atmósfera inerte.

Posteriormente se adicionaron 0.3 moles de CS_2 a 0.3 moles de Bromuro de Etilmagnesio en un intervalo de 25 minutos a una temperatura de 40°C . Después de 15 minutos se adiciono gradualmente 0.3 moles de bromuro de bencilo, la reacción permaneció bajo agitación y atmósfera inerte durante toda una noche. La fase orgánica fue extraída con éter etílico y se le realizaron lavados con agua. Posteriormente, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. La purificación del ditiopropionato de bencilo se efectuó por cromatografía en columna, empleando silica gel como empaque y una mezcla Benceno/Éter de petróleo (9/1) como eluente. El rendimiento fue de 35.67 %, el producto se obtuvo como un líquido aceitoso de color amarillo y fue caracterizado por ^1H RMN (CD_3Cl) δ (ppm): 1.3 (*t*, 3H CH_3CH_2); 3.0 (*c*, 2H CH_3CH_2); 4.45 (*s*, 2H $\text{C}(\text{S})\text{SCH}_2$); 7.4 (*m*, 5H *ArH*) y ^{13}C NMR, δ (ppm): 16.43 (CH_3CH_2); 41.5 ($\text{CH}_2\text{SC}(\text{S})$); 45.32 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{S}$); 127-130 (*o*-*ArC*, *m*-*ArC* and *p*-*ArC*); 135.2 (*Ar-C1*); 240 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{S})\text{S}$). El espectro de masas reportó un ión molecular de 196.3 (M^+); $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{S}_2$ contra el calculado de $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{S}_2$ 196.334.

2.3 Polimerizaciones

Se prepararon soluciones de monómero, agente de transferencia e iniciador a la relación molar requerida. Posteriormente se tomaron alícuotas, las cuales se adicionaron a tubos de ignición con la finalidad de monitorear la cinética de polimerización. Las soluciones fueron desgasificadas mediante ciclos de enfriamiento-descongelamiento y selladas bajo atmósfera reducida. Las ampollitas se introdujeron en un baño de aceite a temperatura constante (60°C) y fueron retiradas a intervalos de tiempo para seguir la cinética de polimerización. Una vez polimerizadas el contenido de las ampollitas, éstas fueron rotas y su contenido fue precipitado

en metanol. El porcentaje de conversión se determinó por gravimetría. Los experimentos se realizaron a relaciones molares similares a las reportadas en la literatura, las cuales son típicamente 300:2:1 y 300:4:1 con respecto a monomero:agente de control:iniciador.

2.4 Copolimerización

Para el caso de las reacciones de copolimerización, éstas se llevaron a cabo en solución y la mezcla de reacción está formada por un prepolímero de MMA (obtenido a partir de la reacción de MMA en presencia de DTL2), estireno y AIBN. El procedimiento empleado para la preparación de la solución estándar y para el monitorear la reacción fue similar al descrito previamente para el caso de las reacciones de polimerización. En la Tabla 7 se resume las cantidades empleadas en la preparación de la solución madre.

Tabla 7 cantidades empleadas en la reacción de copolimerización (llevada a cabo a 60 °C)

PMMADTL2 (g)	Estireno (g)	AIBN (g)	Benceno (g)
0.9020	5.1113	0.0331	6.024
15 % en peso	85 % en peso		
50 %			50 %

2.5 Reacción de aminólisis y en presencia de una fuente de radicales

La reacción fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento empleado por Mayadunne y col.,^[96] la reacción en presencia de una fuente de radicales se hizo con base a los reportes descritos por Perrier y col.^[142] y Charmot y col.^[143] Para el caso de la reacción de aminólisis se siguió el siguiente procedimiento: en un matraz se colocaron 0.9 g de polímero previamente reprecipitado, dicho polímero se disolvió en THF y también fueron adicionados 2 mL de dietilamina. La mezcla de reacción permaneció en agitación bajo atmósfera inerte por espacio de 12 h a una temperatura de 60 °C. Posteriormente, se removió el disolvente y el polímero fue purificado por reprecipitación. El producto, fue caracterizado por RMN y GPC. Para el caso

de la reacción en presencia de una fuente de radicales el procedimiento fue similar al anteriormente descrito, solo que en lugar de la amina se colocaron 0.15 g de AIBN.

2.6 Seguimiento por RMN

Se preparó una solución la cual contenía estireno, AIBN, agente de transferencia y benceno deuterado (C_6D_6). La solución fue transferida a un tubo de RMN con llave de Teflón, con la finalidad de poder cuantificar la variación de las especies de partida se colocó un capilar que contenía una cantidad conocida de Hexametilbenceno. La solución contenida en el tubo de RMN fue desgasificada mediante ciclos de enfriamiento-descongelamiento bajo presión reducida. Antes de iniciar la reacción se tomó un espectro de RMN de 1H a temperatura ambiente el cual correspondió al inicio de la reacción. Posteriormente el tubo de RMN fue colocado en un baño de calentamiento a una temperatura constante y a intervalos de tiempo predeterminados. Al final de cada intervalo, el tubo fue colocado por un instante en nitrógeno líquido para detener la reacción. Una vez que el tubo alcanzo la temperatura ambiente se adquirió un nuevo espectro de RMN de 1H .

2.7 Seguimiento por EPR

Se preparó una solución de estireno, AIBN, agente de transferencia y benceno. La solución fue transferida a un tubo de cuarzo de EPR de Wilmad® modelo 705-PQ. La solución contenida en el tubo de EPR fue desgasificada mediante ciclos de enfriamiento-descongelamiento bajo presión reducida. Posteriormente el tubo de EPR se colocó en una cavidad de EPR precalentada a 75 °C. La reacción fue monitoreada a intervalos de tiempo predeterminados. Las señales de los espectros de EPR fueron enriquecidas mediante la acumulación de la señal original (4 acumulaciones). En cada caso, se calculó la doble integral del espectro de EPR para conocer la concentración de especies paramagnéticas presentes. Para tal fin se empleó como referencia el valor de la doble integral determinada del espectro de EPR de una solución de TEMPO en Tolueno a concentración conocida.

2.8 Instrumentación

Resonancia Magnética Nuclear. Los análisis por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se llevaron a cabo en un Espectrómetro marca Jeol Eclipse de 300 MHz (CIQA), la adquisición y el manejo de los datos se realizó mediante el software DELTA™. Las muestras fueron disueltas en tubos de cuarzo de 5 mm de diámetro utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente y analizadas a temperatura ambiente.

Espectrometría de Masas. Los análisis por espectroscopia de masas acoplado a cromatografía de gases fueron efectuados en un Cromatógrafo de Gases Hewlett-Packard 5890 (CIQA) empleando una columna analítica Ultra 2 Hewlett-Packard de diámetro interno de 0.2 mm y una longitud de 25 m, el cromatógrafo de gases está equipado con un detector selectivo de Masas Hewlett-Packard 5971 el cual posee un límite de peso molecular de 550 g/mol. Como gas portador se empleo Helio grado investigación con un flujo de 26 mL/min y un rango de temperatura de 100 a 320 °C en 15 minutos con una rampa de temperatura de 20 °C por minuto a partir de los 3 minutos de flujo.

Resonancia Paramagnética Electrónica. Los análisis por resonancia paramagnética electrónica (EPR) se realizaron en la banda-X en dos espectrómetros diferentes, uno modelo Jeol JES-RES 3X (ESFM-IPN) y otro Bruker Eleksys E-500 con resonador estándar ER 4122SHQE-W1 (USAI-FQ-UNAM), empleando un sistema de temperatura variable, como medio de calentamiento se empleo aire y nitrógeno, respectivamente. En ambos casos, se opero bajo un campo de modulación de 100 KHz.

Cromatografía de Permeación en Gel. Los análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) se realizaron en un Cromatógrafo de Líquidos Hewlett-Packard serie 1100 (CIQA), el cual consta de 3 columnas Ultrastyrigel con tamaños de poro de 10^6 , 10^5 y 10^3 Å. El equipo cuenta con un detector de UV de arreglo de diodos (HP serie 1100) y un refractómetro diferencial (HP 1047 A). Como eluente se utilizó THF grado HPLC a un flujo de operación de 1 mL/min. Los cálculos de peso molecular se efectuaron en base a curvas de calibración realizadas a partir de estándares de poliestireno (intervalo de 162 a 6.3×10^6 g/mol) y de

poli(metacrilato de metilo) PMMA (intervalo de 620 a 1.523×10^6 g/mol) usando un software para GPC de la empresa *Polymer Laboratories*.

Espectroscopia de UV-Vis. Se uso un espectrómetro Shimadzu (CIQA), en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm. Para las determinaciones de UV se emplearon celdas de cuarzo con paso óptico de 1 cm.

Programa de simulación. El programa empleado en la simulación fue PREDICI versión 6.48.1 instalado en un equipo portátil con procesador Pentium M y 40 MGB de memoria.

Capítulo III

Presentación y Discusión de Resultados: Síntesis y Caracterización de Ditiocompuestos

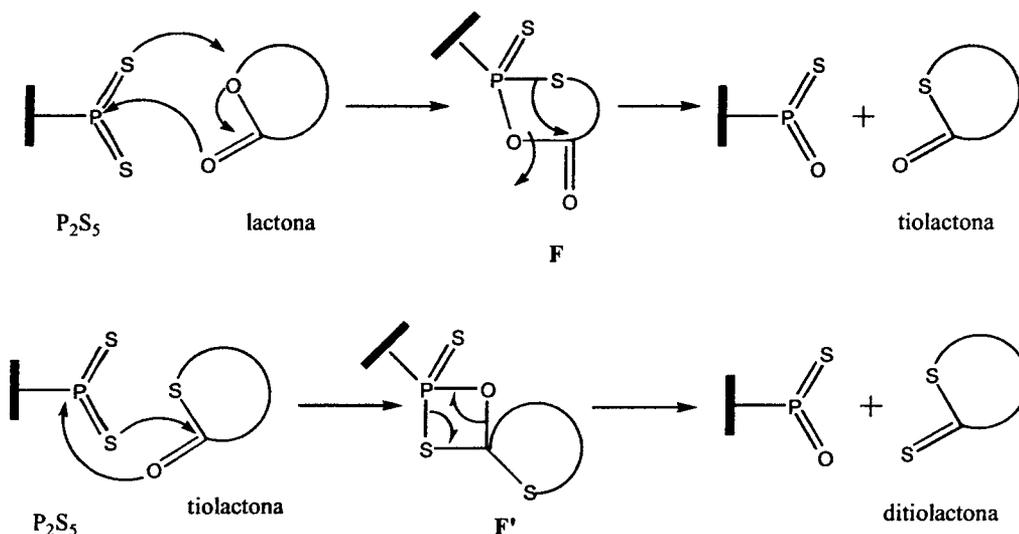
3.1 Introducción

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en la síntesis de los ditiocompuestos empleados en este trabajo. La síntesis de los compuestos cíclicos se llevó a cabo a partir la sustitución de los átomos de oxígeno por átomos de azufre mediante el uso de P_2S_5 , el cual es un agente sulfurante. En tanto que el ditionoéster alifático se sintetizó a partir de compuestos de Grignard. Ambas metodologías son ampliamente usadas en las síntesis de agentes RAFT.

3.1.1 Síntesis y Caracterización de Ditiolactonas

Como se comentó previamente existen especulaciones sobre el mecanismo involucrado con agentes tilantes (P_2S_5 y reactivos de Lawesson) en la conversión de grupos carbonilo a sus homólogos azufrados.^[112] En el caso de la síntesis de ditiolactonas tampoco se ha hecho énfasis en el esclarecimiento del mecanismo involucrado. Es así que solo en algunos trabajos en esta área se sugiere que las lactonas son convertidas a tionolactonas, las cuales experimentan rearrreglo para producir la tiolactona correspondiente.^[112] Posterior a esta etapa, la tiolactona en presencia de P_2S_5 genera la ditiolactona.^[116] Un posible mecanismo sería el que se presenta en el Esquema 14, en el cual en una primera etapa la lactona se adiciona al P_4S_{10} para formar la especie intermedia (F), una vez generada la tiolactona en una segunda

etapa se intercambia el oxígeno del grupo carbonilo por azufre para obtener el grupo tiocarbonilo mediante la formación de la especie (F').



Esquema 15 Mecanismo propuesto para la síntesis de ditiolactonas a partir de lactonas con P_2S_5

Los rendimientos obtenidos en la síntesis de las ditiolactonas fueron de moderados a bajos, particularmente en el caso de DTL3 (ϵ -ditiocaprolactona) se obtuvo un rendimiento cercano al 8%. A tiempos cortos de reacción se generó un producto insoluble. Posteriormente en esta misma sección se abordarán algunas variantes en la síntesis para evitar la formación del insoluble y aumentar el rendimiento de DTL3 (ver página 51). La caracterización de las ditiolactonas se realizó por RMN de 1H y ^{13}C así como por espectrometría de masas. En esta sección se presentan los espectros de RMN.

Para los ditiocompuestos tales como los ditiésteres y sus compuestos análogos con oxígeno se observa que la desprotección de los protones en $-C(=X)YCH-$ (con $X = O$ o S y $Y = O$ o S) disminuye en el orden: $-C(=S)OCH- > -C(=O)OCH- > -C(=S)SCH- > -C(=O)SCH-$.^[144] Esta observación es útil en la identificación de este tipo de compuestos. El desplazamiento a campos bajos para metilenos y metinos en el intercambio de los grupos $C(=S)OCH$ y $C(=S)SCH$ con respecto a sus homólogos con oxígeno indica claramente que el grupo tiocarbonilo causa una mayor desprotección que el grupo carbonilo. Mediante ^{13}C se confirma

la formación de los ditiocompuestos por la señal en la región de 240 a 230 ppm correspondiente al grupo tiocarbonilo.

En la Figura 11 y 12 se muestra el espectro de RMN de ^1H y ^{13}C correspondiente a la γ -fenil- γ -butiroditiolactona (DTL1). La asignación, multiplicidad, integración y desplazamientos químicos correspondientes a este ditiocompuesto también es presentada en dichas Figuras. La asignación se realizó en base a los desplazamientos químicos de su análogo oxigenado, es decir la lactona precursora y de los desplazamientos reportado en tablas*.

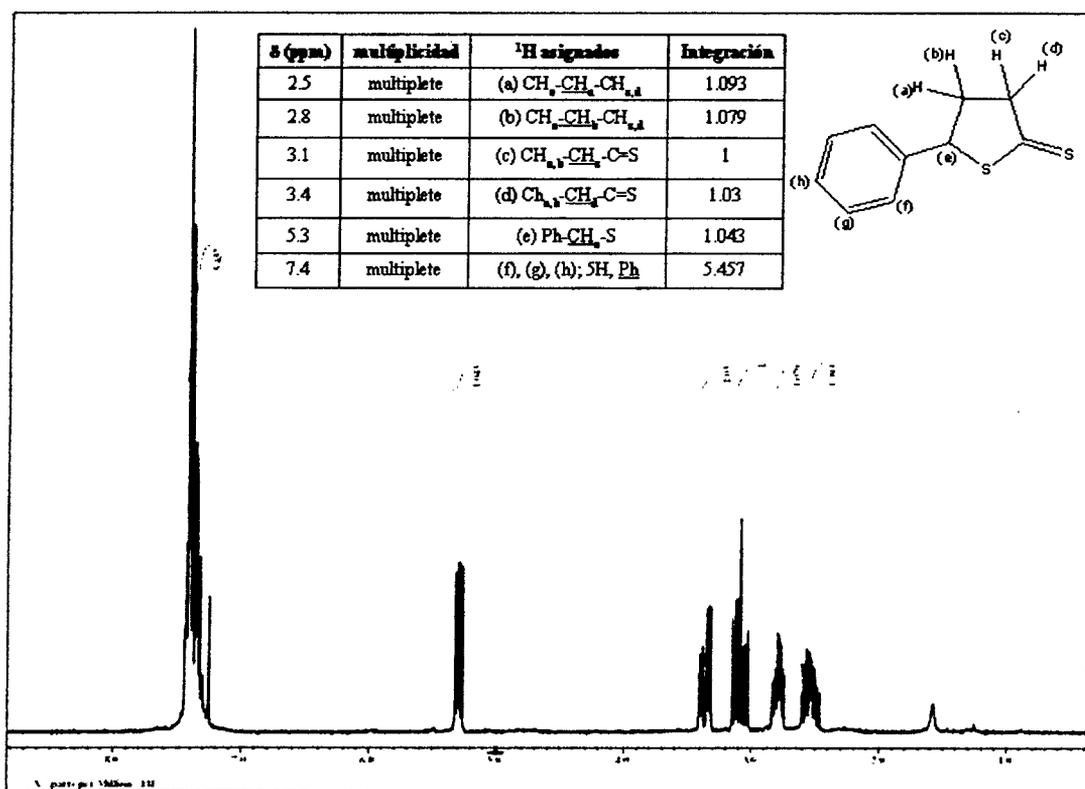


Figura 12 Espectro de RMN ^1H de la γ -fenil- γ -butiroditiolactona (DTL1)

* Silverstein R.M., Webster F.X. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Sixth Edition John Wiley

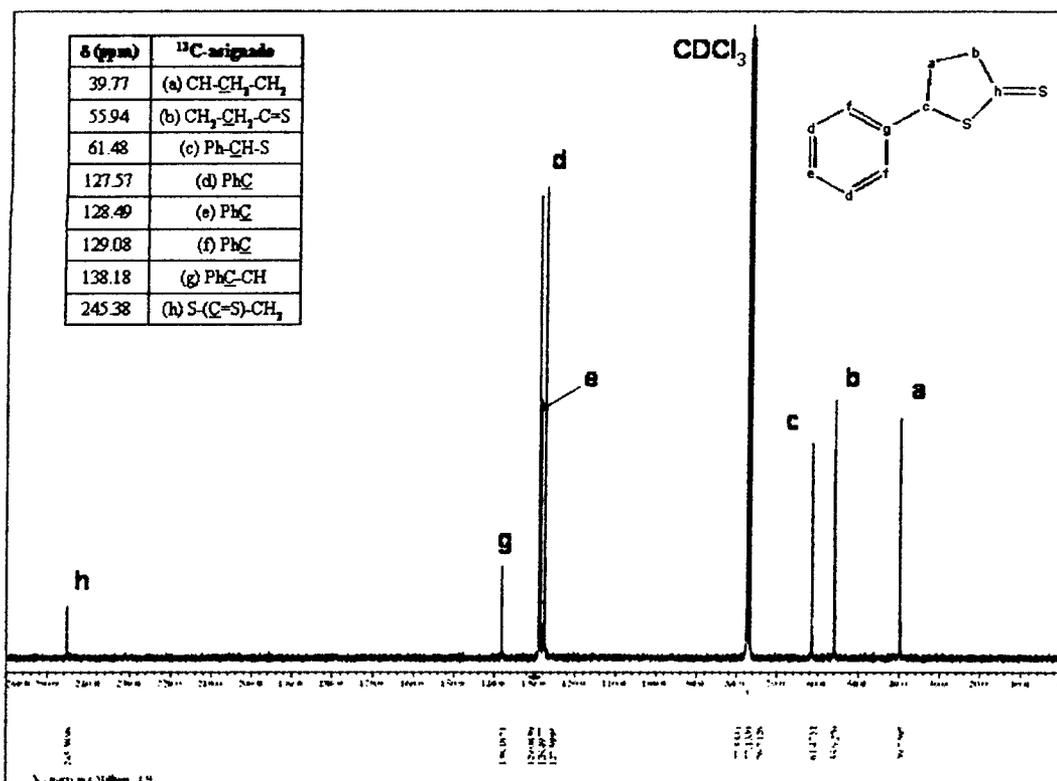


Figura 13 Espectro de RMN ^{13}C de la γ -fenil- γ -butiroditiolactona (DTL1)

En la Figura 14 y 15 se presenta el espectro de RMN de ^1H y ^{13}C correspondiente a la γ -butiroditiolactona (DTL2). La asignación, multiplicidad, integración y desplazamientos químicos correspondientes a este ditiocompuesto también es presentada en dichas Figuras.

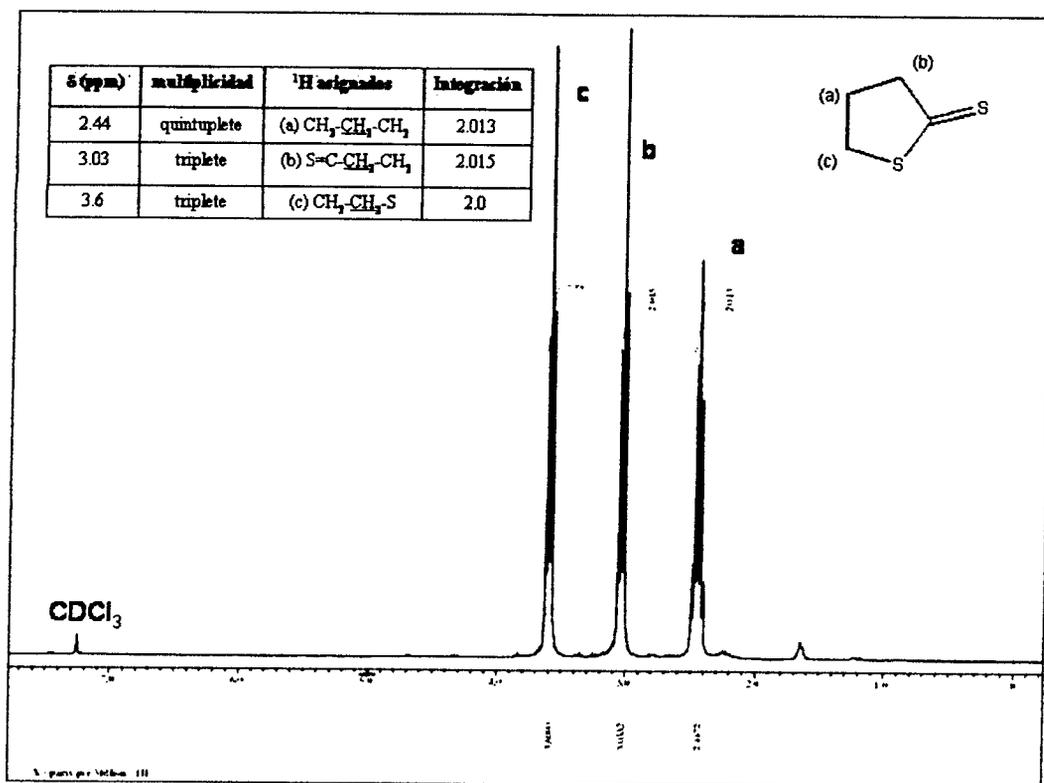


Figura 14 Espectro de RMN ^1H de la γ -butiroditiolactona (DTL2)

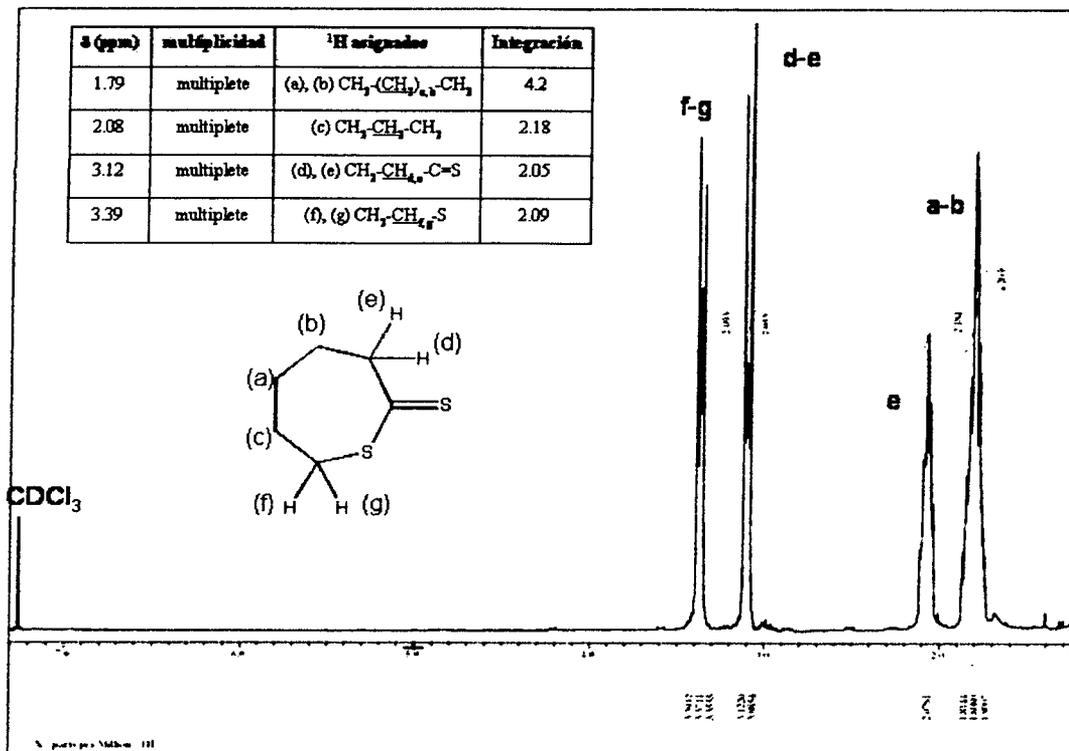


Figura 16 Espectro de RMN ^1H de la ϵ -ditiocaprolactona (DTL3)

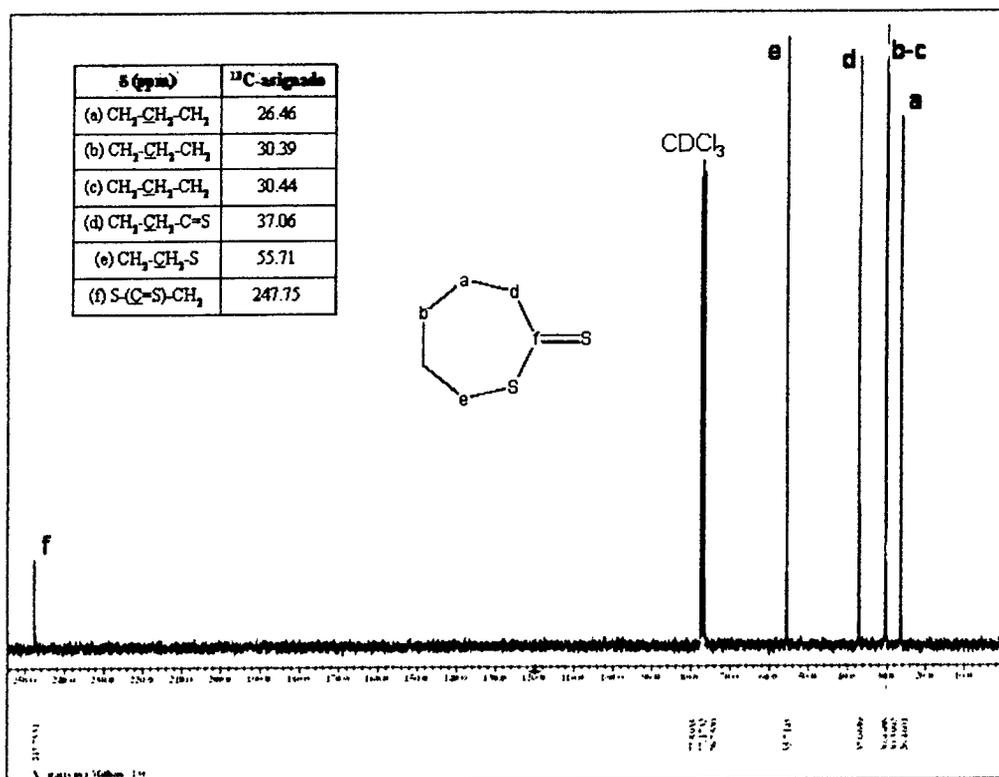


Figura 17 Espectro de RMN ^{13}C de la ϵ -ditiocaprolactona (DTL3)

Debido a que en la síntesis de DTL3 se obtuvo en gran proporción un producto insoluble se decidió realizar una variación en las condiciones de reacción con la finalidad de incrementar el rendimiento de DTL3. Sin embargo, como se presenta en la Tabla 7 la variación en las condiciones de reacción no favoreció tal finalidad. En el Experimento 3 la reacción se detuvo antes de la formación del insoluble, se extrajo el solvente y el residuo se analizó por RMN ^1H no encontrando indicios de la formación de DTL3.

Tabla 8 Condiciones empleadas en la síntesis de DTL3 a partir de P₂S₅

<i>Experimento</i>	<i>Solvente</i>	<i>Temperatura °C</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Rendimiento %</i>
1		80	4	8.51
2	Benceno	80	12	8.12
3		80	0.5	---
4	Tolueno	100	4	8.18
5		100	12	8.32
6	Xileno	110	4	8.12

3.1.2 Síntesis y Caracterización de Ditioester

La síntesis del ditiopropionato de bencilo (BDP) se llevo a cabo mediante el uso de Reactivos de Grignard siguiendo la metodología reportada por Le y col.^[18] En la Figura 18 y 19 se presenta el espectro de RMN de ¹H y ¹³C correspondiente al BDP. La asignación, multiplicidad, integración y desplazamientos químicos correspondientes a este ditiocompuesto también es presentada en dichas Figuras.

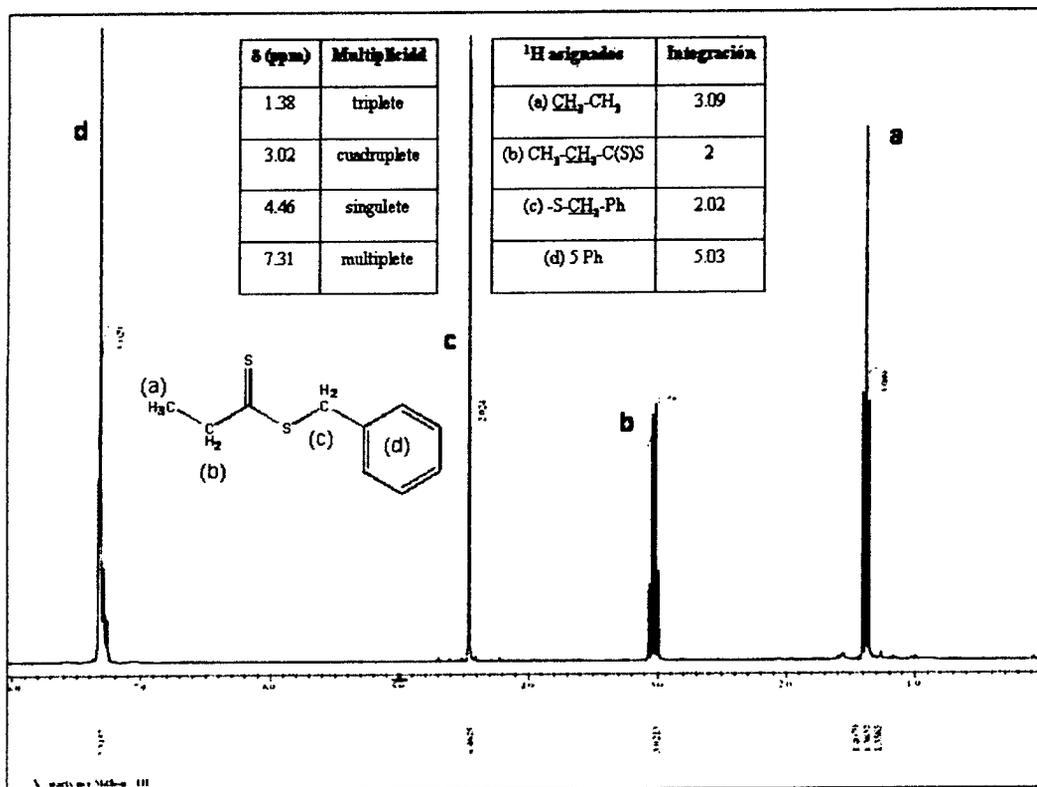


Figura 18 Espectro de RMN ¹H del ditiopropanato de bencilo (BDP)

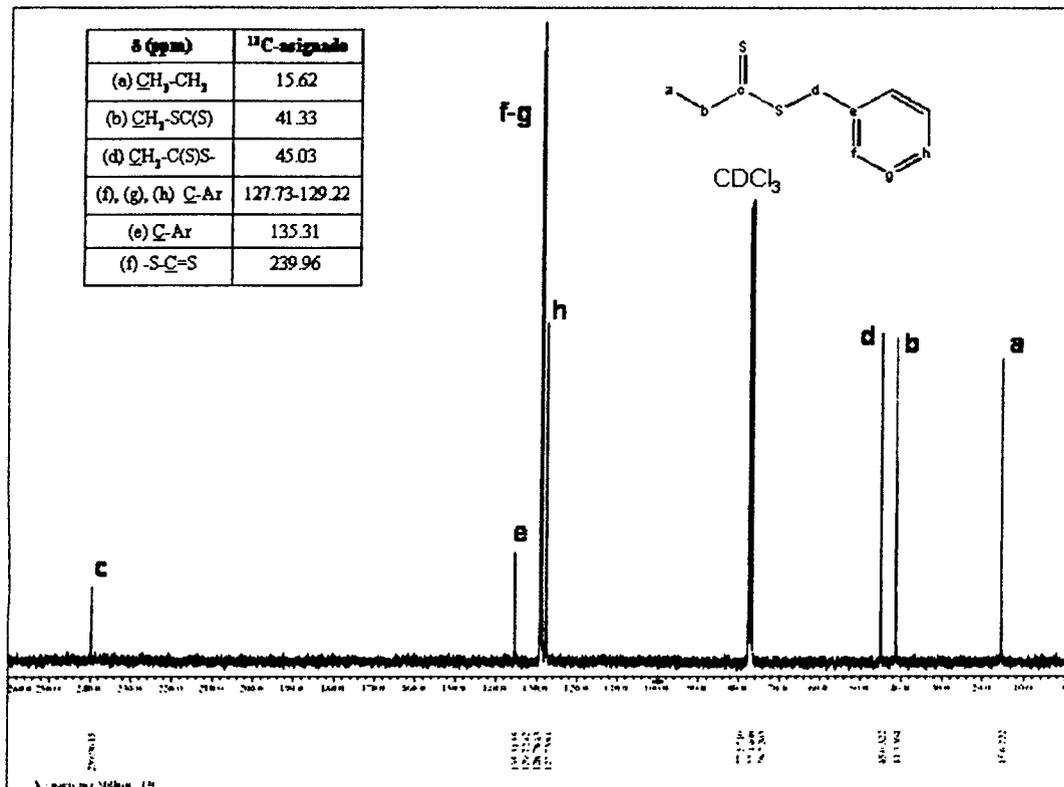


Figura 19 Espectro de RMN ^{13}C del ditiopropionato de bencilo (BDP)

Capítulo IV

Presentación y Discusión de Resultados:

Efecto de las Ditiolactonas en la Polimerización de Monómeros Vinílicos

4.1 Introducción

Una vez que se obtuvieron las ditiolactonas (DTL's) se procedió a su evaluación como agentes de transferencia de cadena. Los experimentos se realizaron en masa y sin agitación empleando tubos de ignición de pared gruesa como reactores. Se emplearon condiciones de reacción similares a las reportadas en la literatura con la finalidad de tener sistemas comparables. En la primera etapa de este Capítulo se discuten los efectos estructurales, es decir, el tamaño y la sustitución del ciclo. Posteriormente, se analizan los resultados obtenidos al evaluar la influencia de las condiciones de reacción.

4.2 Polimerización en masa de estireno en presencia de ditiolactonas

4.2.1 Efecto del sustituyente y de la concentración en ditiolactonas de 5 miembros

En la Figura 20 se presenta el efecto que ejerce la variación en la concentración de DTL sobre la conversión. Del análisis de la Figura se desprende en primer lugar que la presencia de una concentración baja de DTL (300:2:1, St:DTL:AIBN) no genera cambio significativo en la

conversión con respecto al experimento testigo. Este comportamiento permanece invariable hasta una conversión cercana al 57 %. Posterior a este punto, la presencia de DTL suprime la aparición del efecto gel presente en el experimento testigo. El efecto gel o Trommsdorff es debido a la disminución en la velocidad de terminación y aun aumento en la población de radicales, lo que produce la aceleración de la polimerización. Bajo estas condiciones de reacción no existe retardación ni inhibición en los experimentos llevados a cabo con DTL's, por lo tanto, la constante del equilibrio asociada con las reacciones de adición-fragmentación (K) no debe ser superior a $10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[3] En segundo lugar, el incremento en la concentración de DTL genera una reducción en la conversión, es decir, existe retardación en las polimerizaciones con DTL's al igual que sucede en la polimerización RAFT con agentes de estructura lineal. No obstante, el periodo de inhibición que es atribuido a reacciones llevadas a cabo con agentes RAFT (Figura 20a) no se presenta en esta reacción. Por último, como se puede observar la sustitución de un protón por un grupo fenilo en la posición α al átomo de azufre del grupo -C(S)S- no ejerce un cambio significativo en la conversión (Figura 20b).

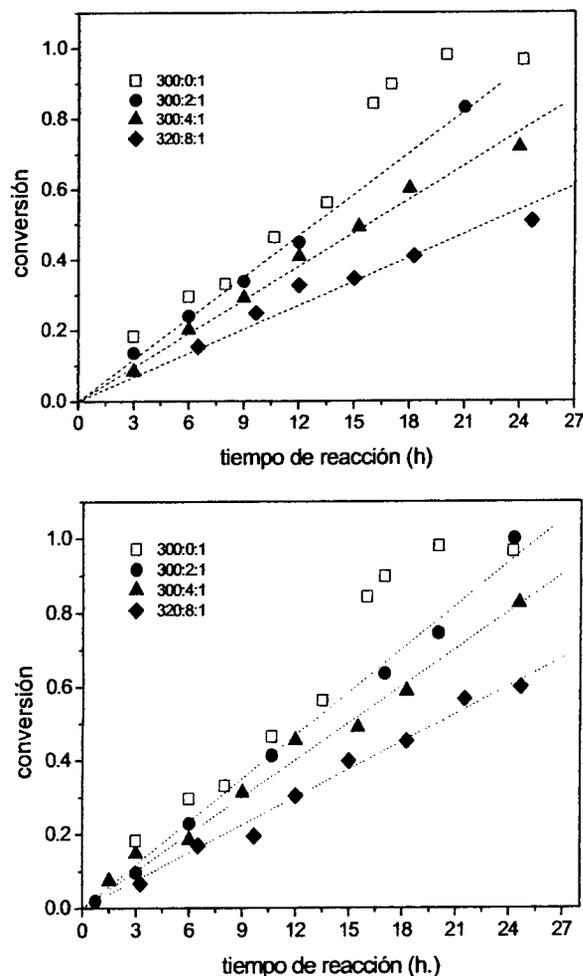


Figura 20 Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C a diferentes relaciones molares de St:DTL:AIBN (a) DTL1 y (b) DTL2.

La Figura 21 describe la evolución del peso molecular promedio en número \bar{M}_n como una función de la conversión para diferentes concentraciones de DTL1 y DTL2. Una inspección de esta Figura claramente indica que el \bar{M}_n aumenta con el avance de la reacción. Además, el incremento en la cantidad de DTL produce una reducción de la pendiente de las curvas \bar{M}_n vs. conversión. Ambas situaciones, son características de polimerizaciones vivientes. Por otra parte, el \bar{M}_n del experimento testigo permanece casi invariable (cuadros vacíos Figura 21a). No obstante, llama la atención el hecho que el \bar{M}_n de los experimentos llevados a cabo con

DTL's, debido a que los valores experimentales no ajustan con el determinado a partir de la Ecuación 3 (\bar{M}_n teórico). En efecto, se tiene que a 100 % de conversión los valores de \bar{M}_n deberían ser del orden de 15600, 7800 y 4200 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para las relaciones molares de 300:2:1, 300:4:1 y 320:8:1, respectivamente, y como se aprecia en la Figura 21a y 21b estos valores teóricos son superados varias veces por los valores de \bar{M}_n obtenidos experimentalmente. Por citar un ejemplo, a una relación molar de 300:4:1 y a una conversión del 60 % se tiene experimentalmente un valor de \bar{M}_n de 30 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el caos de DTL1, mientras que a partir de la Ecuación 3 se esperaría un valor 10 veces menor aproximadamente.

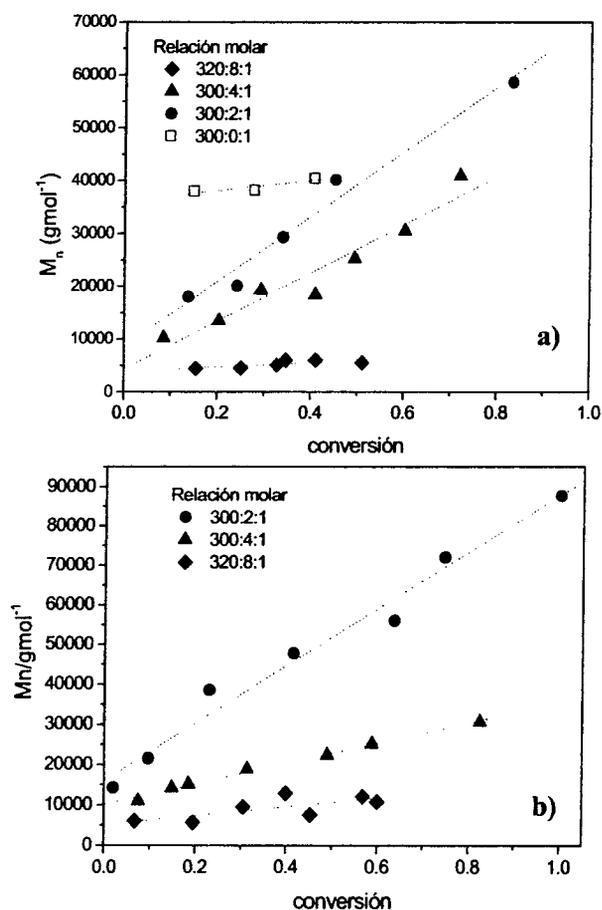


Figura 21 Comportamiento del peso molecular M_n con respecto a la conversión en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C a diferentes relaciones molares de St:DTL:AIBN (a) DTL1 y (b) DTL2.

La extrapolación al eje de las ordenas de cada línea de tendencia de \bar{M}_n indica que a tiempos muy cortos de reacción ocurre la formación de polímero de alto peso molecular (característica de la polimerización radicalica convencional), este mismo comportamiento se ha reportado en polimerizaciones con tiocetonas^[138] y tritiocarbonatos cíclicos.^[130, 145] En el primer caso, se ha sugerido que tal incremento súbito en el \bar{M}_n al inicio de la reacción, se encuentra relacionado con un valor bajo en la constante de equilibrio K ($<10^6$ L·mol⁻¹), a este comportamiento se le ha llamado “híbrido” (en el contexto del proceso RAFT).^[66] Mientras que en el segundo caso, se han dado las siguientes propuestas: 1) debido a que los grupos -SC(S)- ubicados a lo largo de la cadena pueden experimentar fragmentación el tamaño de cada cadena puede cambiar de forma independiente en función del número de rompimientos que ocurran en una de ellas en un momento dado y 2) la formación prematura de polímero antes de que el agente cíclico intervenga en la reacción.

La determinación de un \bar{M}_n “instantáneo”, es decir, el valor obtenido por extrapolación del peso molecular a conversión cero (Figura 21) indica que la DTL1 ejerce un mayor control de la reacción, debido a que el grupo fenilo estabiliza al radical intermediario 4' (Esquema 14) por efecto de resonancia. Así, los valores de \bar{M}_n “instantáneo” son menores con respecto a los obtenidos para DTL2 (Tabla 9).

Tabla 9 valores de \bar{M}_n “instantáneo” obtenidos por el ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 21

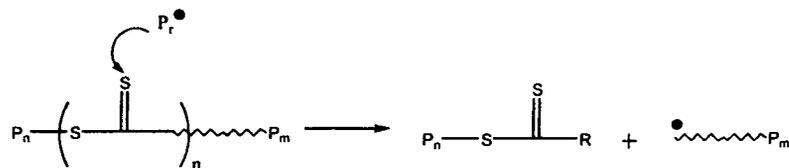
Relación molar	DTL1		DTL2	
	\bar{M}_n “instantáneo”	R	\bar{M}_n “instantáneo”	R
300:2:1	8714	0.9871	16046	0.9889
300:4:1	4286	0.9654	10151	0.9961
320:8:1	3858	0.7486	5229	0.7274

El valor del índice de polidispersidad (IDP) es un parámetro que refleja la homogeneidad de las cadenas poliméricas, por lo que entre más cercano sea este valor a la unidad, las cadenas tendrán igual número de unidades de monómero. Típicamente en PRV/C el IDP disminuye a medida que avanza la conversión, debido a que al inicio de la reacción el IDP es más sensible

a la variación en el número de unidades de monómero que forman las cadenas poliméricas. La Figura 22 muestra la evolución del IDP con respecto de la conversión para dos casos particulares de DTL's. En la Figura 22a se identifican claramente dos regiones: la región 1 situada en la zona de baja conversión (< a 40 % de conversión), la cual sigue la tendencia descrita previamente. Es posible que en esta zona llegue a ocurrir la adición de las DTL's sobre los radicales propagantes, por lo que el control provisto por las DTL's llega a igualar la longitud de las cadenas, dando como resultado una disminución en el valor del IDP. Así, la región 1 se caracterizaría por la formación de cadenas poliméricas segmentadas por grupos ditioesteres. Debido a que los agentes RAFT de estructura abierta tienen altas constantes de transferencia,^[64, 100] se esperaría una alta tasa de consumo de las DTL's a etapas tempranas de reacción.

Por otro lado, la región 2 (localizada a conversiones superiores al 40 %) la disminución en la concentración de monómero y del agente RAFT cíclico (DTL) obliga a que se favorezcan las reacciones de fragmentación sobre los grupos -SC(S)- localizados a lo largo de la cadena. Debido a esta situación, se esperaría que el polímero experimentara cambios significativos en la longitud de la cadena, generándose una modificación del comportamiento ideal del IDP en función de la conversión.

Por su parte, la Figura 22b muestra que el incremento en la concentración de DTL hace que la reacción muestre únicamente la región 2, la cual se puede explicar por el hecho de que antes de que se consuma la totalidad de la DTL se inician las reacciones sobre los grupos ditioesteres localizados a lo largo de la cadena (Esquema 16). Por lo que el tiempo de duración de la región 1 es menor. Comportamientos similares a los descritos en la Figura 22 han sido reportados en polimerizaciones con tritiocarbonatos cíclicos^[145] y tiocetonas.^[146]



Esquema 16 Ataque de radicales propagantes sobre grupos ditióéster localizados a lo largo de la cadena de polímero

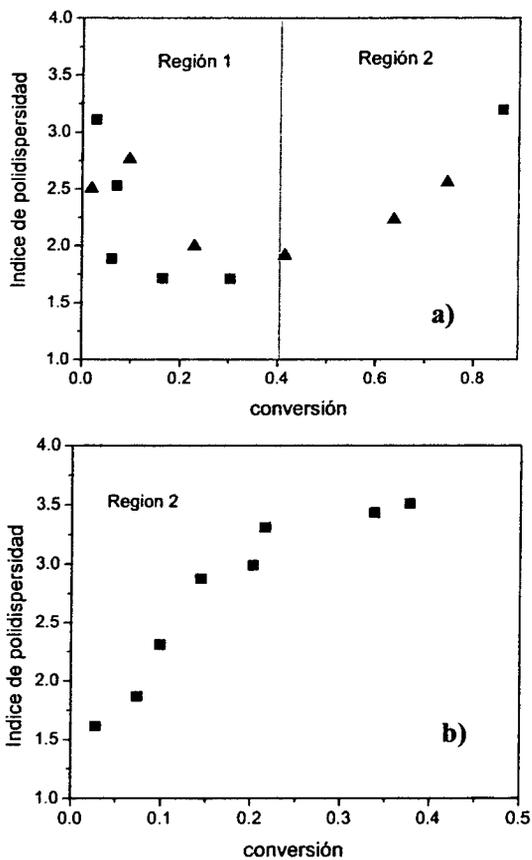


Figura 22 Comportamiento del IDP en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C (a) relación molar 300:2:1 con DTL1 (triángulos) y DTL2 (cuadrados) (b) relación molar 300:4:1 con DTL2.

La distribución de peso molecular (DPM) provee información del tamaño de las cadenas presentes en una muestra de polímero. La obtención de DPM's estrechas y el desplazamiento de ellas hacia valores de mayor peso molecular durante una cinética son aspectos que indican

el carácter viviente de la reacción. En la Figura 23 se agrupan las DPM's normalizadas de las cinéticas de los sistemas estireno/DTL's a diferentes concentraciones obtenidas por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) mediante detección refractométrica. En todos los casos es apreciable el corrimiento de la DPM en función de la conversión, lo cual sustenta el carácter viviente de la polimerización de estireno con DTL's. También se evidencia que a medida que la concentración de DTL incrementa se obtienen DPM's constituidas por cadenas de menor tamaño. Los picos de baja intensidad detectados en algunas de las DPM's a tiempos de elución cercanos a 27 min. se atribuyen a la presencia de monómero residual en las muestras.

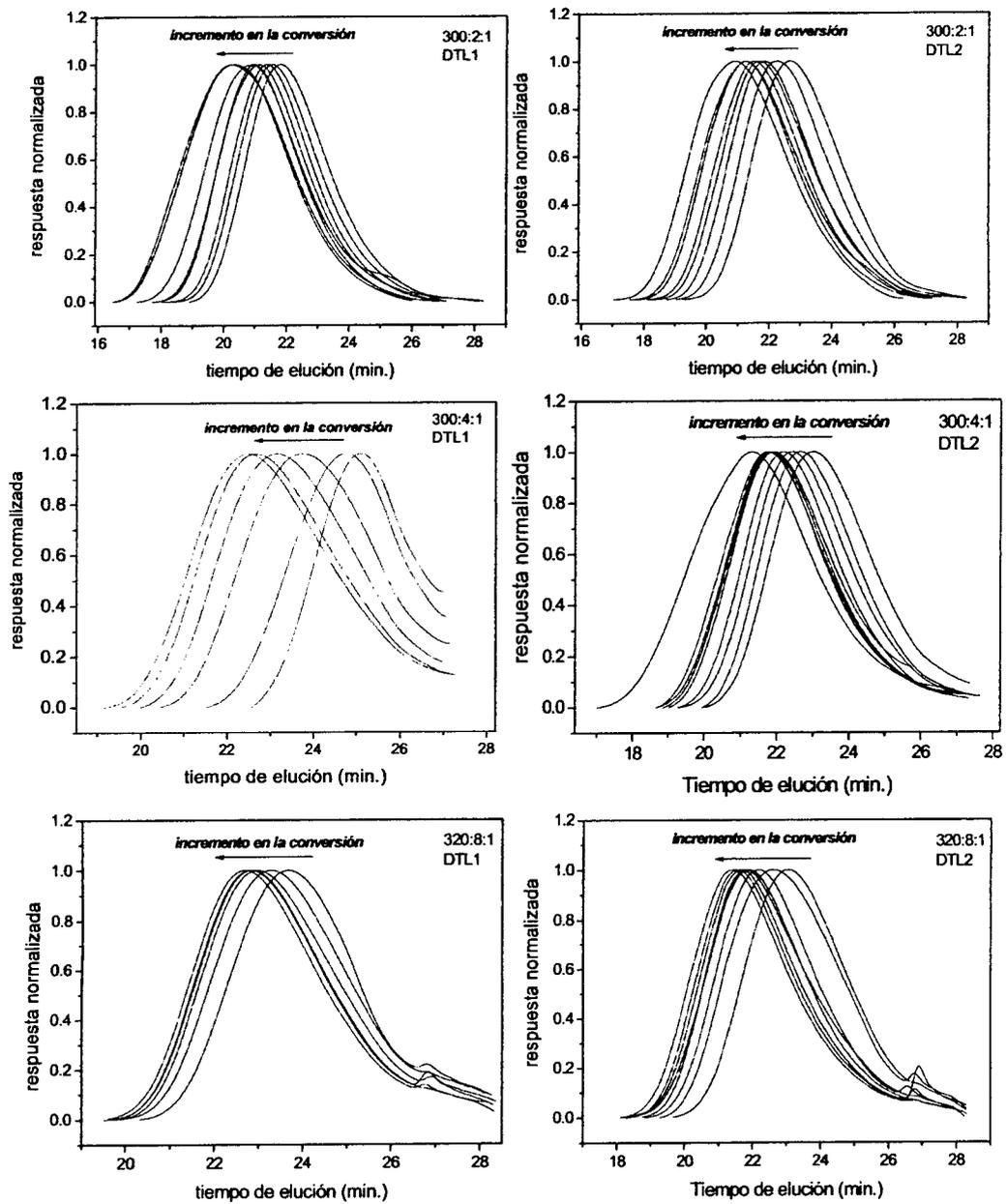


Figura 23 Comportamiento de la distribución completa de pesos moleculares en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C obtenidas a diferentes relaciones molares.

4.2.2 Efecto del tamaño del ciclo de la ditiolactona

En esta sección se analiza el efecto que ejerce el tamaño del ciclo sobre la cinética de reacción. Particularmente, se evalúa la ϵ -ditiocaprolactona (DTL3), un ciclo de 7 miembros. Como se muestra en la Figura 23 el incremento en la concentración de DTL3 solo produce una ligera disminución de la conversión. A concentraciones similares, los ciclos de 5 miembros, por ejemplo DTL2, presenta un comportamiento similar.

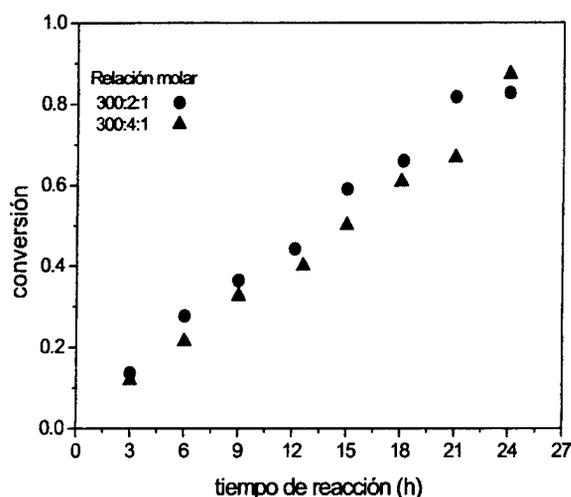


Figura 24 Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización de estireno en presencia de DTL3 iniciada con AIBN a 60° C a dos relaciones molares

Por otra parte, la Figura 25a muestra la tendencia del \bar{M}_n con respecto a la conversión. En esta Figura se tiene que el comportamiento del \bar{M}_n experimental incrementa linealmente con la conversión, pero de igual forma como sucedió con las DTL's de 5 miembros, no ajusta con la estimación del $\bar{M}_{n \text{ teórico}}$, el cual es del orden de 15000 y 7500 para cada relación molar. Para la relación molar de 300:2:1 se tiene que un valor de \bar{M}_n "instantáneo" fue de 26600 g·mol⁻¹. En tanto que, un aumento en la concentración de DTL3 (relación molar 300:4:1) induce que el \bar{M}_n muestre un aumento lineal partiendo del origen, hasta alcanzar la tendencia descrita para la relación molar de 300:2:1. Este resultado sugiere que la DTL3 tiene una constante de transferencia menor que las DTL's de 5 miembros. Finalmente la Figura 25b muestra que la

reacción con DTL3 presenta un valor de IDP constante, probablemente debido a la baja actividad de DTL3.

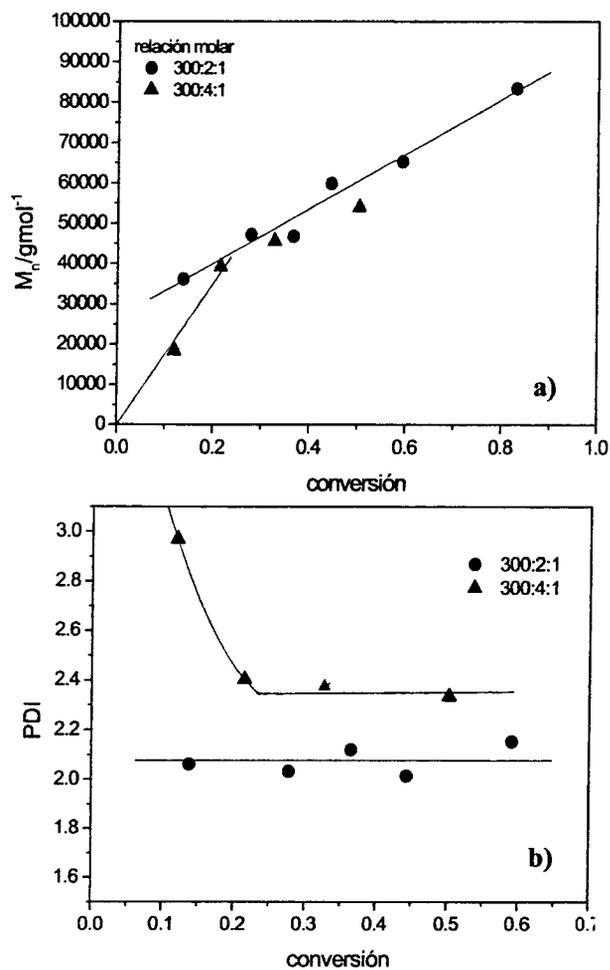


Figura 25 Comportamiento del M_n (a) y del IDP (b) con respecto a la conversión en la polimerización de estireno en presencia de DTL3 iniciada con AIBN a 60° C a dos relaciones molares

La Figura 26 agrupa las DPM's normalizadas de las cinéticas de los sistemas estireno/DTL3 a las dos relaciones molares evaluadas. En ambos casos se aprecia un ligero desplazamiento de la DPM en función del avance de la conversión, lo cual refleja la baja eficacia de DTL3 por controlar la polimerización de estireno.

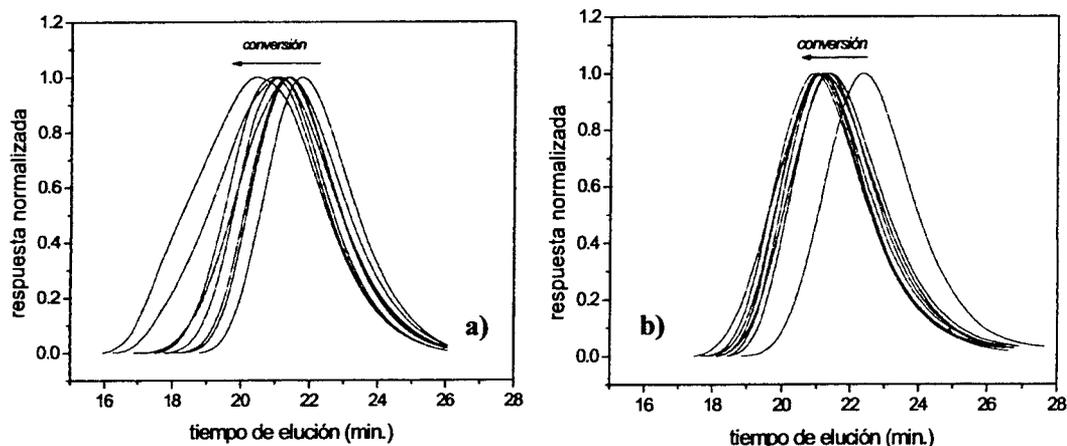


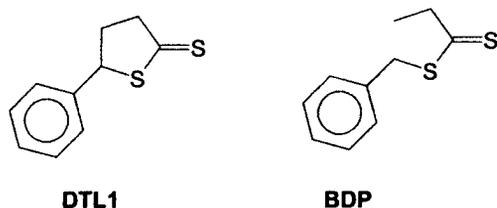
Figura 26 Distribuciones de Peso Molecular de la polimerización de estireno en presencia de DTL3 e iniciada con AIBN a 60 °C a dos relaciones molares (a) 300:2:1 y (b) 300:4:1.

De los resultados mostrados en esta sección se concluye que las DTL's proveen características vivientes a la polimerización de estireno (como lo indican las Figuras 20, 22 y 25). Particularmente, la ditiolactona con el sustituyente fenilo en el ciclo (DTL1) ejerce un mayor efecto sobre el \bar{M}_n , generando \bar{M}_n "instantáneos" de menor valor que los obtenidos con ditiolactonas no sustituidas. El incremento en el tamaño del ciclo no mostró mejorar el control de la reacción. Por el contrario, el aumento en la concentración de DTL3 generó un ligero cambio en los comportamientos de la conversión y del \bar{M}_n .

4.2.3 Efecto de la ciclización: comparación entre ditioésteres y ditiolactonas

Se ha puesto de manifiesto en este Capítulo que las DTL's proveen características vivientes similares a las observadas en otros sistemas (por ejemplo: SFRP, ATRP y RAFT). No obstante, tales características no son tan marcadas como en el caso de los ditioésteres, en especial el IDP es relativamente alto. En consecuencia, el enlazamiento de los grupos Z y R mediante un enlace covalente ejerce una marcada diferencia en el comportamiento de la reacción. Así, para ilustrar las diferencias existentes entre una DTL y un agente RAFT clásico se presenta en esta sección una comparación entre ellos. El agente RAFT empleado en esta

comparación fue el ditiopropionato de bencilo (BDP) el cual corresponde a una de las formas abiertas de DTL1.



La Figura 27 muestra que la tendencia de la conversión de las cinéticas llevadas a cabo con DTL1 y BDP es similar. Adicionalmente, el incremento en la concentración reduce la conversión de monómero, pero tal incremento no modifica la tendencia entre la cinética llevada a cabo con DTL1 y PDB, respectivamente.

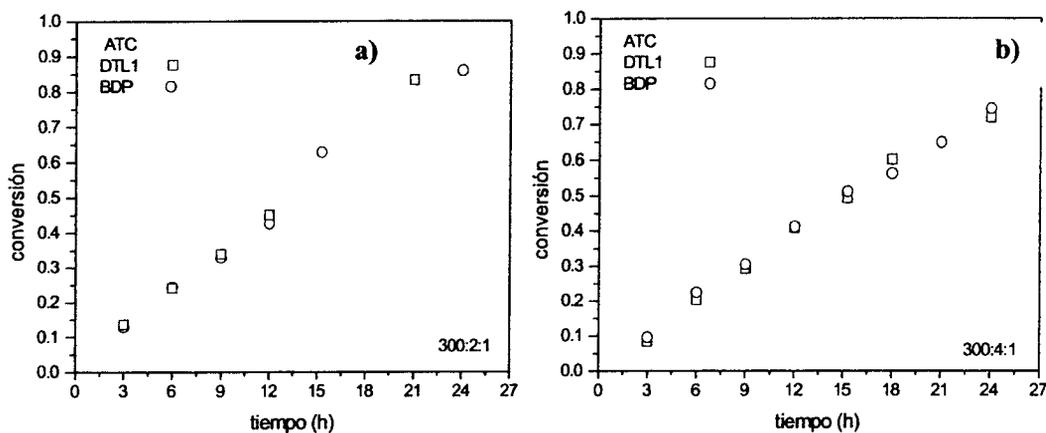


Figura 27 Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización de estireno en presencia de DTL1 (cuadros vacíos) y BDP (círculos vacíos) iniciada con AIBN a 60° C a dos relaciones molares (a) 300:2:1 y (b) 300:4:1.

El comportamiento del M_n (Figura 28) depende fuertemente de la naturaleza química del compuesto tiocarbonilto. Así, mientras que los datos de M_n de los experimento con BDP ajustan adecuadamente con la tendencia descrita por la línea calculada a partir de la Ecuación 3, los datos de M_n obtenidos de los experimentos realizados con DTL1 no lo hacen. Este

resultado fortalece que las DTL's (en este caso DTL1) tienen una baja constante de transferencia.

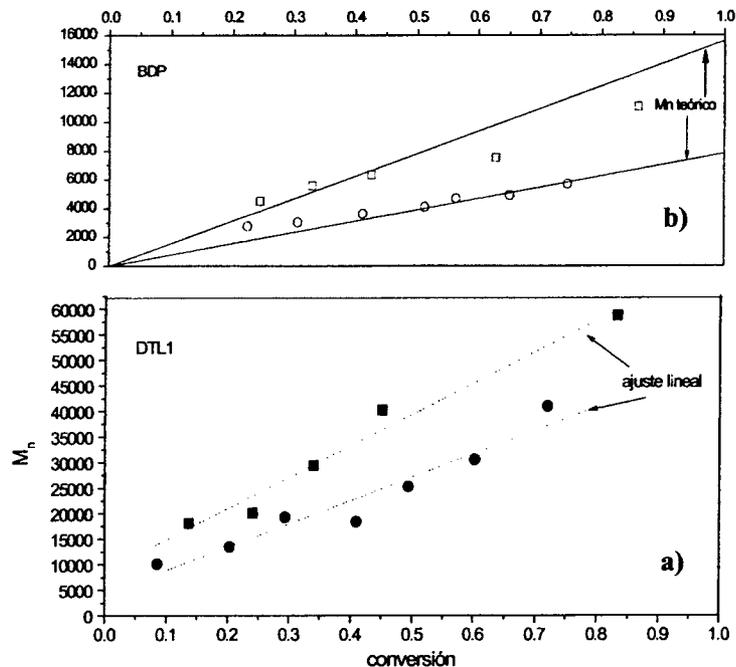


Figura 28 Comportamiento del M_n con respecto al tiempo de la polimerización de estireno en presencia de DTL1 (a) y BDP (b) iniciada con AIBN a 60° C a dos relaciones molares.

Para contrastar el efecto que ejercen los agentes de transferencia cíclicos en la polimerización de estireno se presenta en la Figura 29 una comparación cualitativa de las DPM's de experimentos llevados a cabo con DTL1 (línea continua gruesa), BDP y un testigo (línea discontinua). Una inspección de esta Figura muestra que la DPM del experimento con DTL1 y con BDP son monomodales, pero difieren en su forma. Por su ubicación entre la DPM del experimento blanco y del experimento con BDP, puede asumirse que la constante de transferencia de las ditiolactonas -en este caso la de DTL1- es menor a la reportada para agentes RAFT con estructura abierta, tipo ditióester.^[64] Lo anterior no resulta ser una desventaja, ya que, una limitación de las polimerizaciones radicálicas vivientes por implementarse a nivel industrial es en ocasiones los largos tiempos de reacción necesarios para alcanzar conversiones y pesos moleculares similares a los de polímeros comercialmente disponibles. Por lo que podría llegar a existir un compromiso entre el peso molecular

preparado con los agentes cíclicos y el control conferido por los agentes de estructura abierta. Es decir, se tiene un dilema por mejorar el control sin experimentar retardo en la reacción.

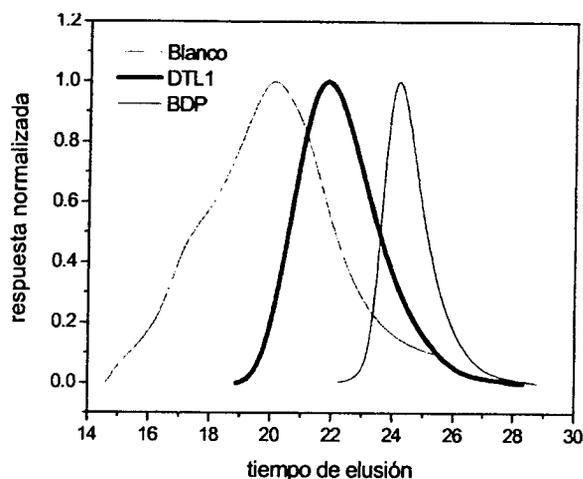


Figura 29 Comparación cualitativa de las DPM's obtenidas en presencia de DTL1, BDP y en el experimento testigo en la polimerización en masa de estireno a 60 °C e iniciada con AIBN

En efecto, como se presenta en la Tabla 10 el valor de las constantes de transferencia de las DTL's en estireno corresponden a valores por debajo de los reportados para ditioesteres^[100] pero cercanos a los reportados para otros compuestos cíclicos que contienen la funcionalidad tiocarbonilo.^[147]

Tabla 10. Constantes de transferencia de DTL1 y DTL2 en la polimerización de estireno a 60 °C calculadas a partir del método de Mayo

DTL1	2.38
DTL2	0.6965
RAFT (CH ₃ C(S)SCH ₂ C ₆ H ₅)	10 ^[100] a 110°C
C-TC (derivados de ácidos tiohidroxámicos)	0.97 ^[147]

Es claro que un valor alto en la constante de transferencia asegura un adecuado control (agentes RAFT). No obstante, para obtener un mejor control de la polimerización en ocasiones se requiere de grandes cantidades de agente de transferencia. Por lo que, el peso molecular reduce sustancialmente. Adicionalmente, como se ha señalado el efecto de retardación puede

ser pronunciado con el aumento de la concentración de agente de control. Por otra parte, una baja constante de transferencia, como es el caso de las ditiolactonas, redundaría en un bajo control de la polimerización pero con la ventaja (comercial) de la obtención de polímero de mayor peso molecular.

4.3 Influencia de las Ditiolactonas sobre variables reacción

Extendiendo el estudio de las DTL's como agentes de control a continuación se abordan los resultados obtenidos en la evaluación de algunas condiciones de reacción.

4.3.1 Efecto de la temperatura (Iniciación térmica)

Las variables evaluadas dan indicios de que existe una baja incorporación de las DTL's en las cadenas poliméricas. Por lo que, el mecanismo propuesto en la Hipótesis (página 35) parece poco operante. No obstante, se ha evidenciado que las DTL's ejercen efectos similares a los observados en el proceso RAFT con agentes de estructura abierta. Una posible causa de la baja incorporación de las DTL's (una baja constante de transferencia), es que la energía suministrada al sistema en forma de calor no sea la suficiente como para favorecer la reacción de adición del radical propagante sobre el grupo tiocarbonilo de la ditiolactona. Consecuentemente, un incremento en la temperatura debe favorecer que las especies involucradas tengan la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción.

Con la finalidad de evidenciar el efecto de la temperatura sobre las polimerizaciones de estireno con DTL's se decidió efectuar la reacción a 110 °C. A esta temperatura la autoiniciación del estireno genera espontáneamente radicales libres, lo que permite mantener la reacción (>2% de conversión por hora).^[148] La Figura 30 presenta el comportamiento de la conversión de monómero con respecto al tiempo de reacción. Es evidente que la adición de DTL a la polimerización reduce la conversión con respecto al experimento testigo. En coincidencia con los resultados de la Figura 20, la conversión en presencia de DTL1 y del experimento testigo guardan similitud hasta valores cercanos al 50%. No obstante, en el caso de DTL2 se tiene un retraso notorio en la velocidad de polimerización. Por otra parte, se tiene

que el aumento en la concentración de DTL reduce la conversión de monómero. Pero con la misma intensidad para ambas DTL's. Adicionalmente, se nota que el periodo de inhibición característico de las polimerizaciones RAFT no se presenta en este caso. Esto es consistente con algunos reportes en los que se indica que un incremento en la temperatura reduce el efecto de inhibición en la polimerización RAFT.^[149]

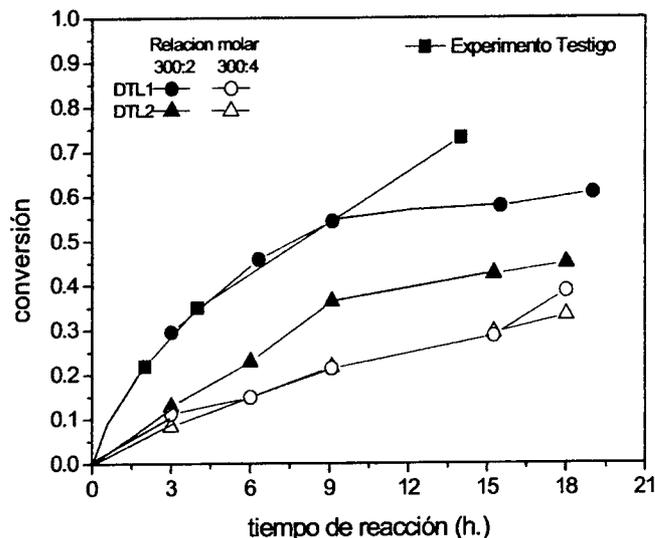


Figura 30 Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización térmica de estireno a 110 °C en presencia de DTL1 (círculos) y DTL2 (triángulos).

La Figura 31 describe la evolución del peso molecular promedio en número \bar{M}_n como una función de la conversión y de la variación en concentración de DTL1 y DTL2. Una inspección de esta Figura muestra que la tendencia del \bar{M}_n es similar a la descrita para las polimerizaciones de estireno/DTL's/AIBN a 60 °C (Figura 21). Es decir, existe la formación de polímero de alto peso molecular a etapas tempranas de reacción (“ \bar{M}_n instantáneo”) y posteriormente un incremento lineal del \bar{M}_n a medida que avanza la conversión. Este último comportamiento mencionado es más evidente para los casos en los que se emplea DTL1. También es claro que la tendencia del \bar{M}_n experimental no ajusta al comportamiento estimado a partir de la Ecuación 3 (líneas continuas).

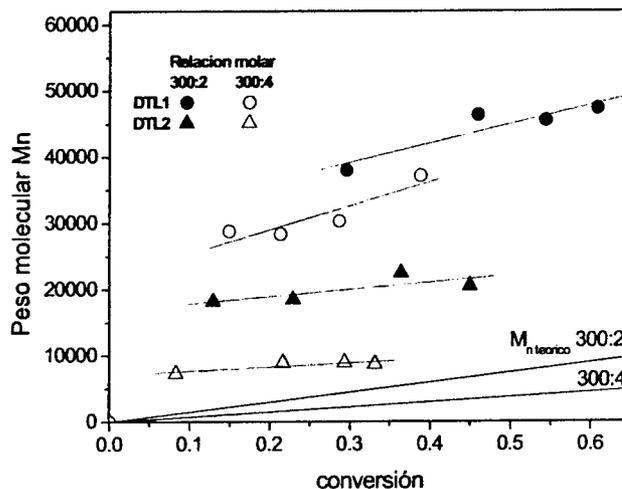


Figura 31 Comportamiento del M_n con respecto al tiempo en la polimerización térmica de estireno en presencia de DTL1 y DTL2 a 110°C a dos relaciones molares

La Tabla 11 agrupa los \bar{M}_n instantáneos, obtenidos como la ordenada al origen por el ajuste lineal de los datos experimentales de \bar{M}_n . Éstos valores muestran claramente que el incremento en la concentración de DTL reduce el M_n , y que DTL2 ejerce un mayor efecto sobre este parámetro. Cabe mencionar que el \bar{M}_n del experimento testigo es superior a los obtenidos con DTL's (alrededor de $159\,800\text{ gr}\cdot\text{mol}^{-1}$, no presentado en la Figura 30), lo cual da una vez más, clara evidencia de la acción de las ditiolactonas sobre la cinética de polimerización del estireno.

Tabla 11 valores de M_n "instantáneo" obtenidos por el ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 31

Relación molar	M_n "instantáneo"	
	DTL1	DTL2
300:2	30540	16789
300:4	21766	7041

Un aumento en la temperatura reduce la selectividad de las reacciones, lo cual directamente impacta en el IDP (Figura 32) y por ende la obtención de DPM's anchas (polidispersad).^[150]

^{151]} Aun cuando, los valores del IDP son considerablemente altos con respecto a lo deseado en PRV/C (<1.5) se tiene que la presencia de DTL1 favorece la obtención de valores de IDP menores.

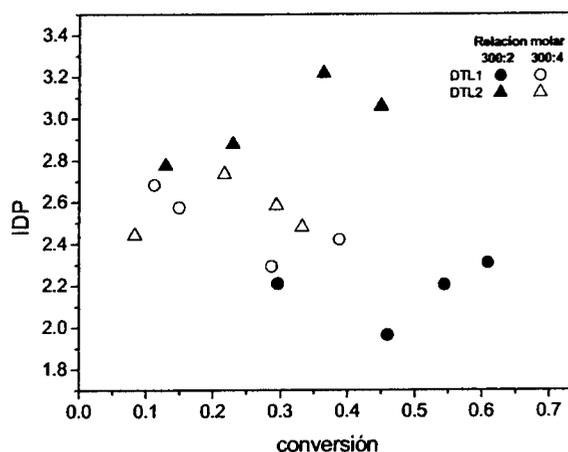


Figura 32 Comportamiento del IDP con respecto al tiempo en la polimerización térmica de estireno en presencia de DTL1 y DTL2 a 110° C a dos relaciones molares

El efecto que ejercen las DTL's sobre la polimerización térmica de estireno se presenta en la Figura 33a y 33b, las cuales corresponden a los empalmes de las DPM's de los sistemas estireno/DTL1 y Estireno/DTL2 a una relación molar de 300:4, respectivamente. En ambos casos, es apreciable el desplazamiento de la DPM en función de la conversión, esto, proporciona evidencia nuevamente del carácter viviente que inducen las DTL's en la polimerización de estireno. Finalmente, una comparación de las DPM's obtenidas en experimentos llevados a cabo a 110 °C con BDP, DTL1 y sin agente de transferencia (Figura 33c) se muestra el mismo comportamiento descrito en la Figura 29.

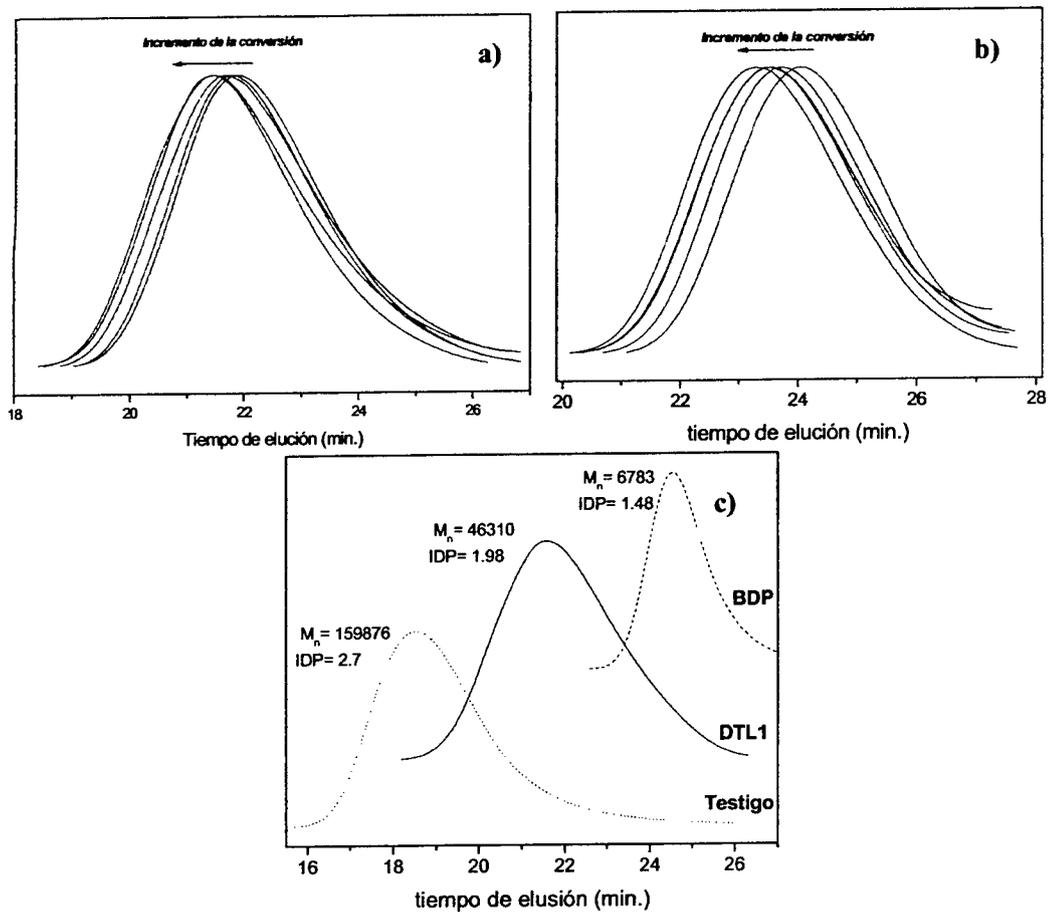


Figura 33 Comportamiento de la DPM obtenidas en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a una relación molar 400:4 (c) comparación de las DPM's obtenidas en presencia de DTL1, BDP y en el experimento testigo a una relación molar de 300:2 en la polimerización en la polimerización térmica de estireno a 110 °C

4.3.2 Efecto del tipo de monómero

4.3.2.1 Polimerización en masa de metacrilato de metilo en presencia de ditiolactonas

Como fue descrito previamente la naturaleza del monómero guarda una fuerte influencia sobre la velocidad de reacción en las etapas de adición y fragmentación. Por lo que esta variable también fue evaluada. En la Figura 34 se presenta la conversión de monómero en la polimerización de MMA en presencia de DTL1 y DTL2, iniciada con AIBN a 60 °C, y la comparación con la reacción efectuada en ausencia de dichos compuestos (experimento testigo). Al respecto, se puede apreciar en el experimento testigo un aumento súbito en la conversión a bajos tiempos de reacción (30 min). Este comportamiento se debe a la presencia del efecto gel, característico de la polimerización de MMA, cuya aparición puede darse entre 20 y 40% de conversión.^[152] La Figura 34a muestra que la adición de DTL1 no solo retarda la velocidad de polimerización sino también retarda la aparición del efecto gel a 3 horas (experimentos con DTL1). No obstante, la variación en la concentración de DTL1 en la reacción no ejerce un cambio significativo sobre el consumo de monómero como en el caso de estireno/DTL's/AIBN a 60 °C. Un comportamiento similar se encontró para DTL2, salvo que en este caso el efecto gel no se presentó durante el intervalo de tiempo analizado. Cabe resaltar que DTL2 induce un tiempo de inhibición (no observado para el caso con DTL1), tal efecto de inhibición ha sido observado en polimerizaciones con agentes RAFT de bajo peso molecular (Etapa II, Esquema 4).^[41] Es así, que este periodo de inhibición podría ser el resultado de una etapa caracterizada por la reacción de adición de los radicales propagantes metacrililo hacia el grupo tiocarbonilo de la ditiolactona. Otro comportamiento destacable es que el reemplazo de DTL2 por DTL1 permite la supresión del efecto gel en el periodo de tiempo en el que se monitoreo la reacción.

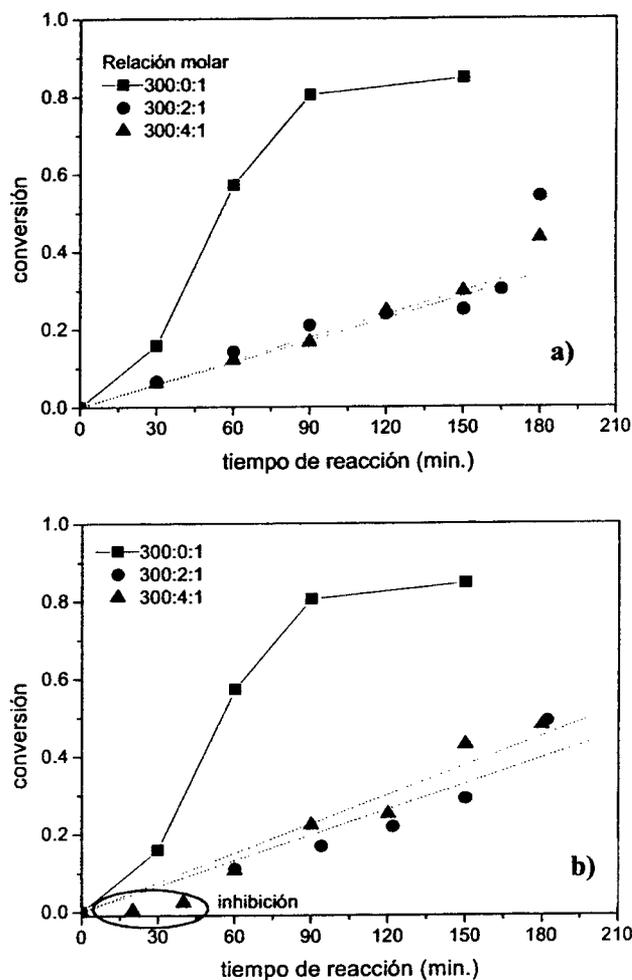


Figura 34 Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización de MMA iniciada por AIBN a 60° C en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a dos relaciones molares.

La evolución del peso molecular en función de la conversión para las cinéticas de MMA con DTL's se muestra en la Figura 35. En esta Figura no se presentan los valores de M_n del experimento testigo debido a las curvas de las DPM's sobrepasaban el límite superior de la curva de calibración hecha con estándares de PMMA. De esta situación claramente se advierte que la presencia de DTL's en la cinética reducen el valor del M_n . En efecto, como se aprecia en la Figura 35a y 35b un incremento en la cantidad de DTL implica una reducción el M_n . Además, se tiene un valor de M_n "instantáneo" en los 4 casos evaluados (Tabla 12). Posterior

a este valor, se tiene un incremento en el \bar{M}_n en función de la conversión hasta llegar a un punto en el cual el valor de \bar{M}_n permanece constante (designado como \bar{M}_n "plateau"). La Figura 35 muestra que El valor de \bar{M}_n "plateau" se alcanza a valores de \bar{M}_n mayores para una relación molar de 300:2:1 (MMA:DTL:AIBN). Para el caso de DTL2 el \bar{M}_n "plateau" no se alcanza en el intervalo de conversión monitoreada. Finalmente, de las graficas de \bar{M}_n se tiene que DTL1 ejerce nuevamente (como en el caso del estireno) un mayor efecto debido al sustituyente fenilo y que tiene un efecto estabilizante sobre el radical metacrililo.

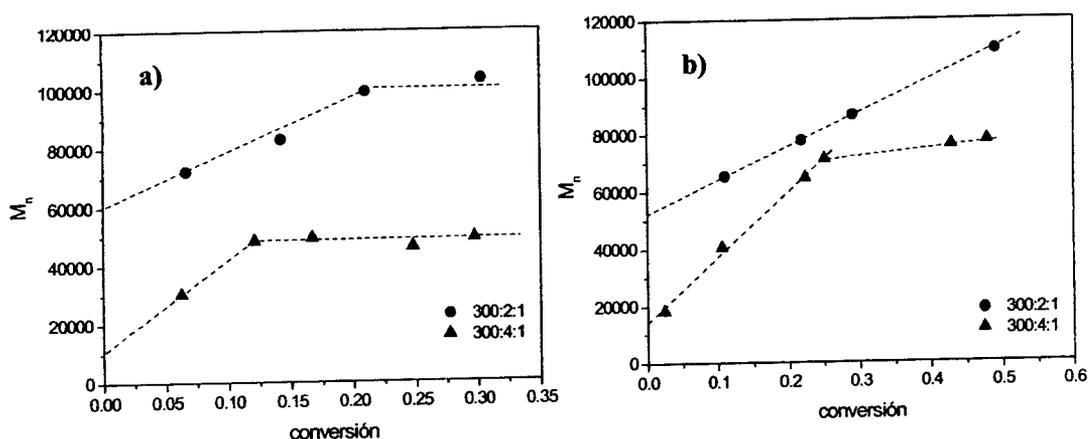


Figura 35 Comportamiento del M_n con respecto a la conversión en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a dos relaciones molares. Datos obtenidos a partir de una curva de calibración construida con estándares de PMMA

Tabla 12 Valores de M_n "instantáneo" y "plateau" obtenidos a partir de la Figura 35

Relación molar	M_n (gr·mol ⁻¹)			
	DTL1		DTL2	
	"instantáneo"	"plateau"	"instantáneo"	"plateau"
300:2:1	59880	100000	52700	--
300:4:1	11290	49079	14285	64300

En la Figura 36 se tiene que el IDP disminuye con el avance de la reacción (excepto en el caso de DTL2 a una relación molar 300:4:1). Además, en el caso en el que se evaluó DTL2 (Figura

36b) se tiene que un aumento en la concentración de ditiolactona ejerce una reducción en el valor de IDP. No así, para DTL1 (Figura 36a) en donde sucede un comportamiento opuesto, este resultado podría ser debido a un aumento en el número de reacciones de fragmentación sobre los grupos -SC(S)- ubicados a lo largo de la cadena, lo que genera cadenas con diversos tamaños. Este efecto se acentúa en DTL1 por la presencia del sustituyente fenilo en el ciclo de la DTL. Es así, que en ausencia de este sustituyente (como en DTL2) el IDP es inversamente proporcional a la cantidad de DTL en el medio de reacción.

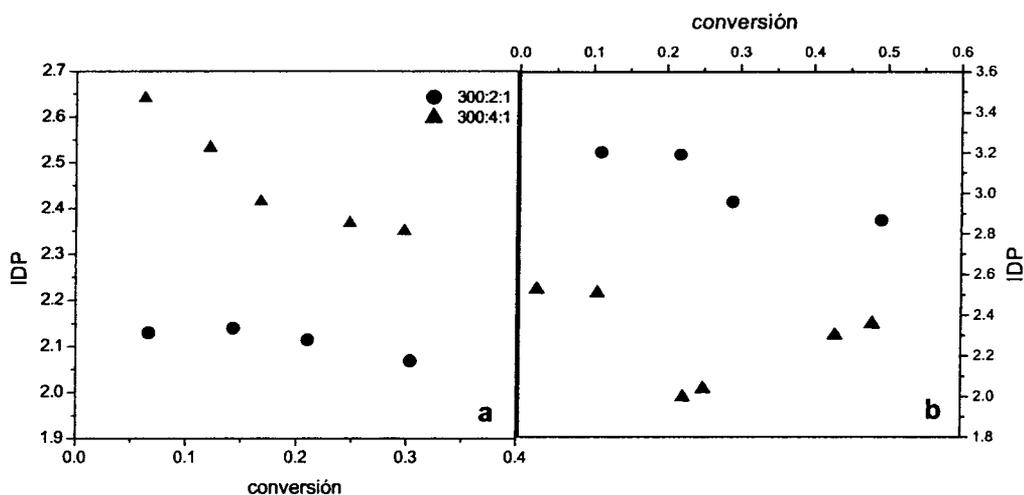


Figura 36 Comportamiento del IDP con respecto a la conversión en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a dos relaciones molares.

En la Figura 37a-d se agrupan las DPM's normalizadas de las cinéticas de los sistemas MMA/DTL's a las dos relaciones molares evaluadas. En todos los casos es apreciable el corrimiento de la DPM en función de la conversión, lo cual sustenta el carácter viviente de la polimerización de MMA con DTL's. También se evidencia que a medida que la concentración de DTL incrementa se obtienen DPM's constituidas por cadenas de menor tamaño, lo cual implica mayores tiempos de retención a través de las columnas empacadas del cromatógrafo (p. ej. comparación entre a y b).

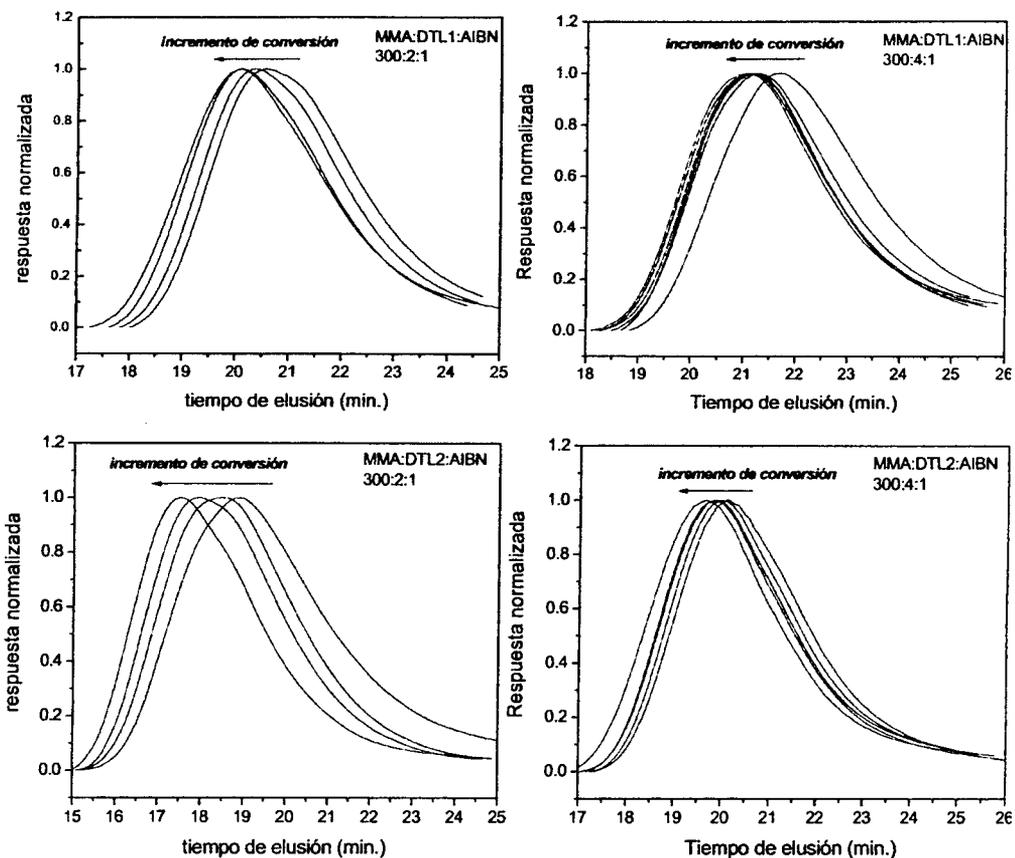


Figura 37a-d Comportamiento de la DPM con respecto al tiempo en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL1 o DTL2 a dos relaciones molares.

La Figura 38 presenta una comparación entre la DPM de un polímero sintetizado en ausencia de DTL (experimento testigo, línea discontinua) y la DPM de otro polímero obtenido en presencia de DTL (línea continua). De esta comparación se visualiza fácilmente el efecto que producen las DTL's en los parámetros de M_n e IDP y en la estructura completa de la DPM. Para el caso del experimento testigo se tiene que la DPM está constituida por cadenas de muy diversos tamaños, teniéndose como característica una distribución muy ancha y bimodal. Al incorporar una DTL en la polimerización se evita que tales bimodalidades se generen. La comparación que se muestra fue hecha con datos obtenidos con una curva de calibración hecha con estándares de PS debido a que las DPM's del experimento testigo excedían el límite superior de la curva de calibración realizada con estándares de PMMA.

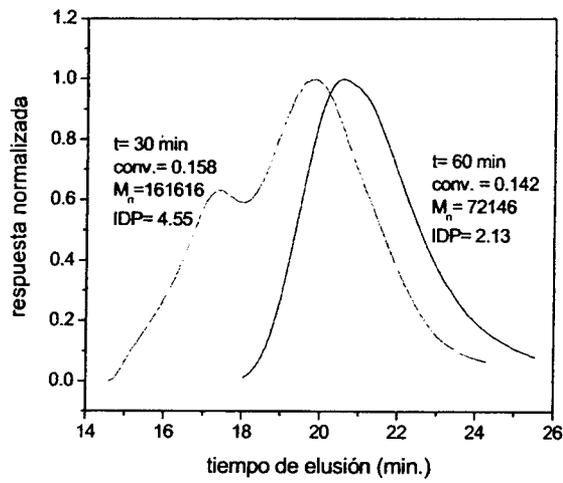


Figura 38 Comparación entre DPM's de polímeros obtenidos con (línea continua) y sin (línea discontinua) DTL1, curvas determinadas con estándares de PS.

4.3.2.2 Polimerización en masa de acetato de vinilo en presencia de ditiolactonas

A la fecha se cuenta con un número reducido de reportes en los que se ha tenido éxito en el control en la polimerización de VA mediante PRV/C^[153] Esto se debe a las características particulares del radical propagante generado del VA. Es decir, dicho radical tiene un volumen estérico relativamente pequeño (comparado con el radical metacrililo), además de ser pobremente estabilizado, este hecho lo hace altamente reactivo y, consecuentemente, un muy pobre grupo saliente (R^{\bullet}). Como consecuencia, el producto de adición (radicales intermediarios, en el caso del proceso RAFT) llega a ser estable y poco proclive a la fragmentación.^[74, 99] Por lo que resulta de gran interés la evaluación de ditiolactonas como agentes de control en la polimerización de acetato de vinilo (VA). En este caso, en la Tabla 13 se muestra los resultados de conversión, peso molecular e IDP para los experimentos llevados a cabo en presencia de DTL2 a una relación molar de 300:2:1, como se puede observar la adición de DTL2 reduce súbitamente la conversión con respecto al experimento testigo. En consecuencia, se requieren largos periodos de reacción para obtener conversiones moderadas. Caso contrario ocurre en la polimerización testigo, en la cual solo basta 1 hora para alcanzar una conversión de 86%. Estos resultados concuerdan con la dificultad de fragmentación del radical intermediario. En este sentido, Enríquez y col. realizaron un estudio exploratorio con un tritiocarbonato cíclico con VA encontrando que a 48 horas la reacción era completamente inhibida.^[132]

Tabla 13 Datos de conversión, peso molecular e IDP obtenidos en la polimerización de acetato de vinilo iniciada con AIBN a 60° C en presencia de DTL2 a una relación molar 300:2:1

	Tiempo (h)	Conversión	M_n	M_w	M_p	IDP
PVA-B	1	0.8495	4818	413326	559816	85.78
PVA-1	72	0.0572	587	1494	671	2.54
PVA-2	120	0.1067	751	3113	770	4.145

Por otra parte, los valores de IDP en la polimerización favorece la obtención de menores DPM's con respecto al experimento testigo. En efecto, como se presenta en la Figura 39 la DPM del experimento testigo es multimodal (PVA-B). Dicho comportamiento se ve reducido

al agregar DTL2 al sistema (PVA-1). No obstante, a medida que avanza la reacción (PVA-2) se genera una nueva población de mayor peso molecular, lo cual indica que la cantidad de DTL2 presente en la reacción no es suficiente para inducir control a largos tiempos de reacción.

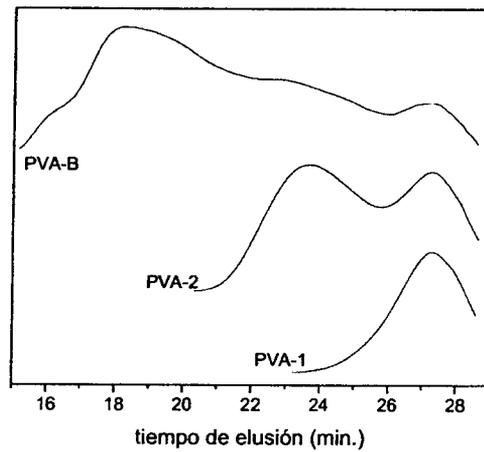


Figura 39 Comportamiento de la DPM con respecto al tiempo en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL2 a dos relaciones molares. e) comparación entre DPM's de polímeros obtenidos con (línea continua) y sin (línea discontinua) DTL1, curvas determinadas con estándares de PS.

4.4 Efecto del uso de mezclas de ditiocompuestos DTL1-BDP

Resulta de gran interés la evaluación de mezclas de agentes de control que tengan diferentes constantes de transferencia y lograr un efecto de sinergia sobre el peso molecular. Por ejemplo, Goh y col. evaluaron mezclas formadas por un ditiacetato (1-feniletil fenilditioacetato, PEPDTA) y un ditiácido (fenil ditiácido, PDA) en la polimerización de St y MA.^[154] El ditiácido tiene una menor constante de transferencia con respecto al ditiacetato. En este estudio se encontró que para el caso de St, el PDA ejercía poca o baja influencia sobre la velocidad de polimerización ó sobre la distribución del peso molecular, aun a relaciones equimolares (1:1) mientras que para el caso de MA la conversión resulto ser afectada por la cantidad de PDA presente en la mezcla de agentes de control. Por otra parte, Plummer y col.^[155] evaluaron mezclas de ácido ditiobenzoico/ditiobenzoato de cumilo (DTBA/CDB) con la finalidad de evaluar el efecto que ejerce el DTBA como una posible impureza del CDB. Al respecto, se encontró que el DTBA actúa como un inhibidor de la polimerización. Sin embargo, el mecanismo involucrado aun no esta completamente esclarecido.

Como se muestra en la Figura 40a la conversión no mostró cambio significativo para el caso de mezclas de DTL1/BDP evaluadas. Un comportamiento similar ha sido reportado en la variación simultanea de la concentración de monómero y de la relación de agente de transferencia a iniciador.^[118] Por otra parte, la Figura 40b muestra que el valor del peso molecular promedio en número M_n , de los experimentos con las tres mezclas evaluadas se ubicó entre el obtenido en los experimentos realizados con DTL1 y BDP separadamente. De hecho, la tendencia del M_n de los experimentos en los que se evalúan mezclas de DTL1/BDP muestra un comportamiento cercano al determinado por la Ecuación 3. El valor predicho se determino considerando la cantidad total de agente de transferencia. Por lo que, la relación de $[M]/[ATC]$ permaneció constante. Es claro que a una relación molar de 300:2:1 de St:BDP:AIBN la cantidad de BDP no es suficiente para proveer el control de la polimerización a lo largo de la reacción. No obstante, la incorporación de DTL1 en la relación molar 300:1:1:1 de St:DTL1:BDP:AIBN permite que el M_n experimental ajuste adecuadamente con el predicho. Este resultado sugiere un efecto de sinergia por parte de la mezcla de los agentes

empleados. Así, sería posible en primer lugar hacer más eficientes a los agentes RAFT del tipo ditionioéster alifático y por otra parte, se tendría que mediante la ayuda de un agente cíclico, la cantidad de agente RAFT necesario para alcanzar un peso molecular específico sería menor a la cantidad requerida en el caso en el que solo fuera empleado el agente RAFT como único sistema controlante.

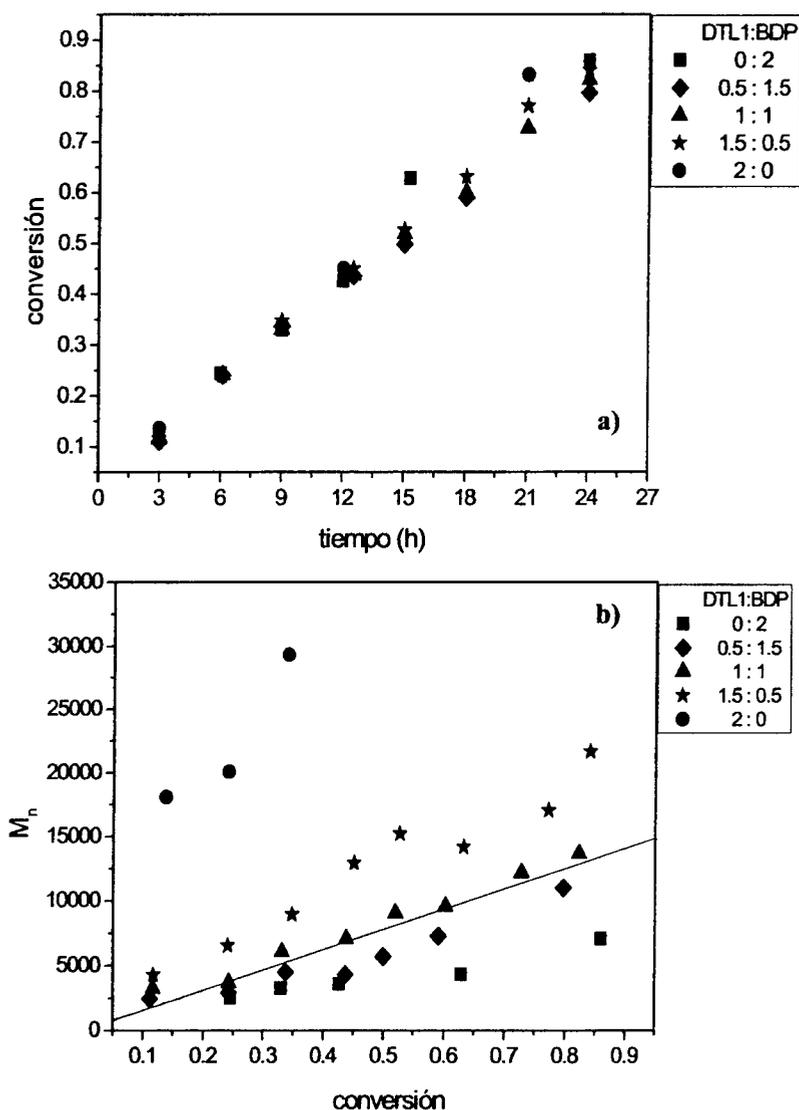


Figura 40 Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo (a) y del Peso molecular M_n con respecto a la conversión (b) en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar).

Típicamente, se ha empleado el \bar{M}_n como el peso molecular teórico, debido a que en una polimerización viviente todas las cadenas deben tener el mismo número de eslabones (unidades repetitivas). Parámetros tales como el peso molecular promedio en peso \bar{M}_w y peso molecular en el pico \bar{M}_p podrían ser empleados de igual forma para mostrar el incremento del tamaño de la cadena con respecto de la conversión. Al respecto, se ha empleado \bar{M}_p para monitorear el carácter viviente en sistemas en donde las reacciones de terminación son considerables.^[156] En este mismo sentido, se encontró que en las mezclas de DTL1:BDP, los valores de \bar{M}_w y \bar{M}_p ajustaron adecuadamente con el determinado teóricamente (Figura 41). Sin embargo, en estos casos el valor predicho se determinó considerando solo la cantidad de BDP presente en la mezcla de agentes de transferencia. Por lo que, la relación de $[M]/[ATC]$ no permaneció constante. El ajuste de los datos experimentales de \bar{M}_w y \bar{M}_p con respecto a los valores calculados por la Ecuación 3 pone de manifiesto la ocurrencia de reacciones de terminación bimolecular.

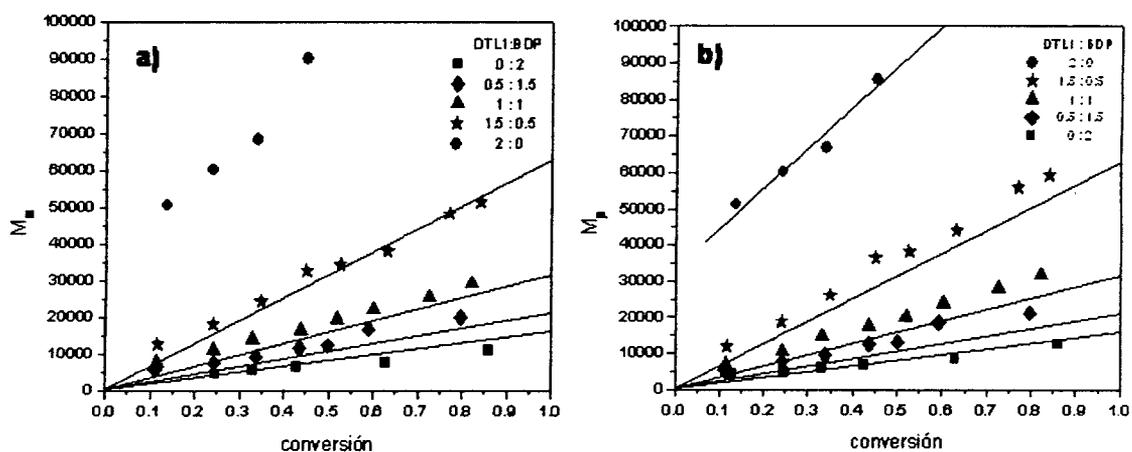


Figura 41 Comportamiento del Peso molecular promedio en peso M_w (a) y en el pico M_p (b) con respecto a la conversión en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar).

Por su parte, el comportamiento del IDP con respecto al avance de la reacción se presenta en la Figura 42 para las mezclas de DTL/BDP. Este parámetro permanece casi invariable con el tiempo en los experimentos realizados a relaciones molares DTL1/BDP de 0.5:1.5 y 1:1. Esta

tendencia es similar a la que se obtuvo en el experimento con BDP. Solo que en este caso, los valores de IDP fueron menores. Además, se tiene que la relación 1.5:0.5 de DTL1/BDP produce una disminución del IDP con la reacción.

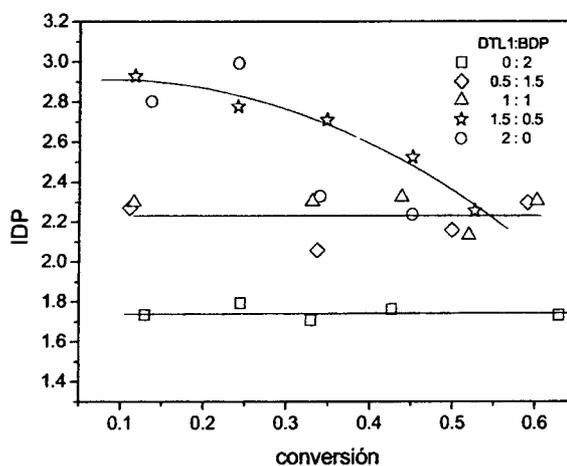


Figura 42 Comportamiento del IDP con respecto a la conversión en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar).

La Figura 43 muestra que las DPM's correspondientes a los experimentos llevados a cabo con las mezclas de agentes se encuentran acotadas por las obtenidas en los experimentos en los que se evaluaron independientemente a DTL1 y BDP. Es evidente que a medida que se aumenta la cantidad de DTL1 en las mezclas se tiene un ensanchamiento de las DPM's. No obstante, el desplazamiento en las curvas a través del tiempo es más notorio que en el caso donde solo fue empleado DTL1 como agente de control, debido a la alta constante de transferencia de BDP comparada con la de DTL1. Por lo que el carácter viviente de las polimerizaciones de estireno en presencia mezclas de DTL/BDP se mantiene.

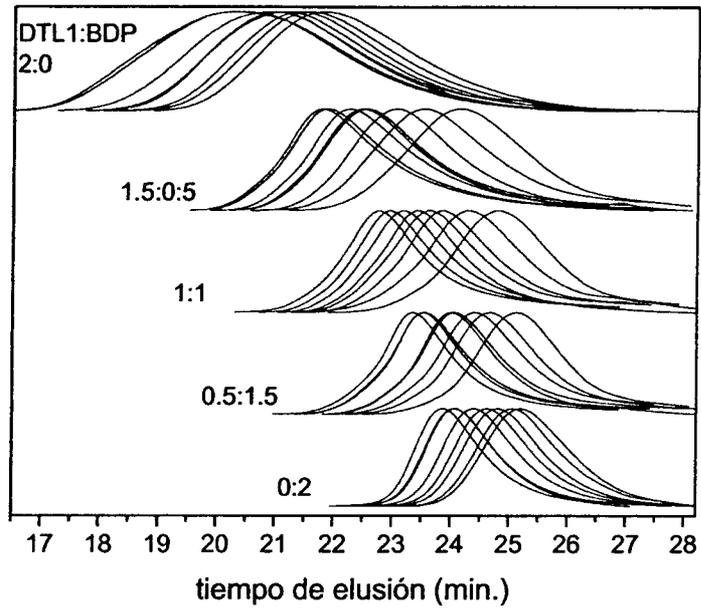


Figura 43 Comportamiento de las DPM's en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar).

Capítulo V

Presentación y Discusión de Resultados:

Estudio del Mecanismo de Reacción Involucrado en la Polimerización de Monómeros Vinílicos con Ditiolactonas

5.1 Introducción

Este Capítulo trata sobre el análisis de la estructura química de diversos polímeros obtenidos en el Capítulo anterior con la finalidad de evidenciar la inserción de los grupos -C(S)S- a lo largo de la cadena polimérica. Para lograr tal objetivo se emplearon: tratamientos químicos y la cuantificación de la cantidad de DTL insertado a las cadenas por UV, extensión de cadena para la generación de bloques, monitoreo de los perfiles de concentración por RMN y la detección de radicales transientes (4' en Esquema 13) por EPR. Todo lo anterior permitirá corroborar o en su caso descartar la Hipótesis originalmente planteada.

5.2 Incorporación de Ditiolactonas en las cadenas poliméricas

5.2.1 Caracterización de los polímeros sintetizados con ditiocompuestos

La obtención de polímeros coloreados es una característica típica del proceso RAFT, sí bien esto puede llegar a ser una desventaja para ciertas aplicaciones comerciales, resulta ser una

evidencia cualitativa de la funcionalización de las cadenas poliméricas con grupos tritio o ditióester. Sin embargo, en las polimerizaciones de estireno/DTL's, MMA/DTL's y VA/DTL's se observó que las muestras solo son tenuemente coloreadas, dicha característica fue observada en todo el intervalo de conversiones evaluado. Opuestamente, la mezcla de disolventes (THF/metanol) empleada en el proceso de purificación de los polímeros resulto altamente coloreada. Así, como se muestra en los empalmes de los espectros de RMN de ^1H de la Figura 44 la coloración observada en los polímeros es provista por trazas de la DTL empleada más que por la reacción de las DTL's con los radicales propagantes. Es así, que en la Figura 41 son claramente identificables las señales correspondientes a DTL1 (Figura 44a) y DTL2 (Figura 44b) tanto en el polímero como en la mezcla de disolventes empleada en el proceso de purificación, respectivamente.

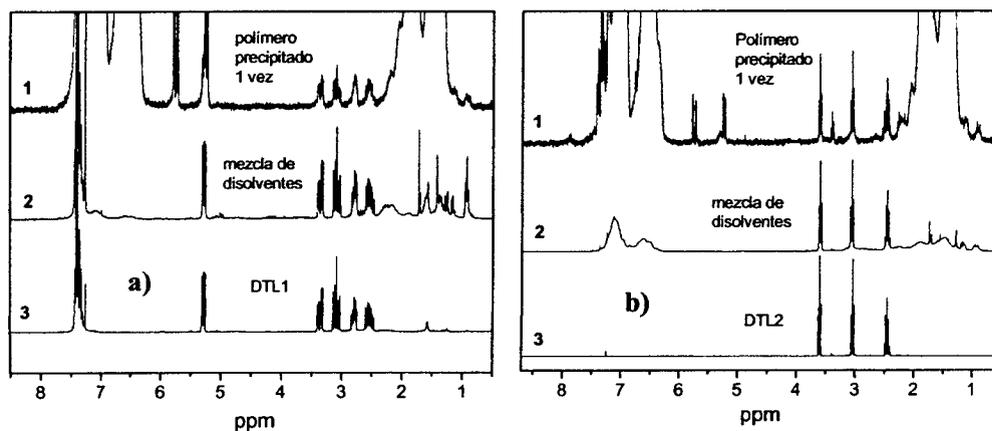


Figura 44 Espectro de RMN ^1H de PS precipitado una vez comparado con el espectro del residuo de la mezcla de disolventes empleada en el proceso de purificación con el espectro de DTL1 (a) y DTL2 (b)

La Figura 45 muestra que la coloración del polímero sintetizado en presencia de BDP (color amarillo) permanece después de tres ciclos de purificación mientras que para el caso de un polímero sintetizado en presencia de DTL1 tal coloración desaparece después de ser sometido al mismo ciclo de purificación, generando un polvo blanco similar al obtenido en el experimento testigo (sin ditiocompuesto). Este resultado indica de forma cualitativa una baja incorporación de las ditiolactonas durante la reacción.



Figura 45 PS sintetizados con (a) BDP (b) DTL1 y (c) sin ditiocompuesto

De la misma manera, para el caso de la polimerización de MMA en presencia de DTL's la Figura 46 muestra que una purificación sucesiva del polímero remueve la ditiolactona remanente y con ello la coloración.

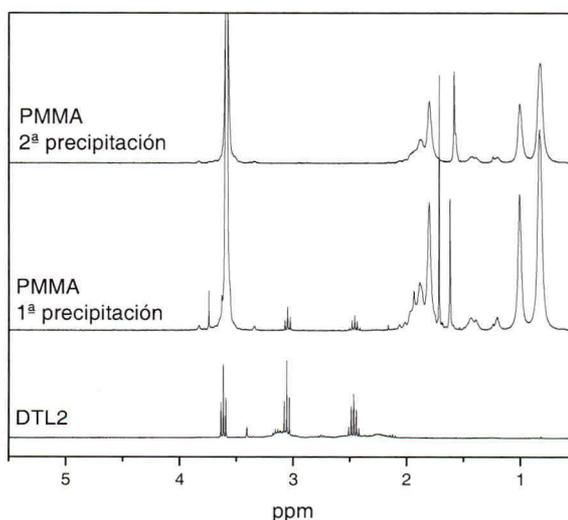


Figura 46 Comparación del espectro de RMN ^1H de PMMA precipitado una y dos veces con el espectro de DTL2

En la Figura 47 se muestra una comparación entre los espectros de ^1H NMR de dos polímeros, uno sintetizado con BDP y el otro con DTL1. Para el primer caso (PS-BDP) el espectro de ^1H NMR muestra un par de señales a desplazamientos de 2.8 ppm (**A**, metileno) correspondiente al grupo Z y 4.7 ppm (**B**, metino), correspondientes a la unidad de monómero directamente enlazada al agente RAFT. Mientras que en contra parte, en el segundo caso no existe señal alguna que de indicio de alguna funcionalización de las cadenas de polímero. Consecuentemente, sí la cadena contuviese unidades de DTL1 como se representa en la

estructura del polímero ubicada en la parte inferior de la Figura 47 (PS-DTL1) se esperarían señales similares para A' y B'. Dichas señales podrían ser de mayor intensidad dependiendo de la reactividad de las ditiolactonas por incorporarse a la cadena de polímero.

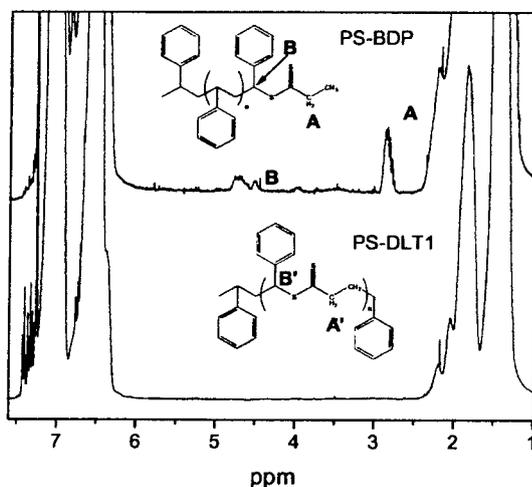


Figura 47 Comparación de los espectros de RMN ¹H de PS obtenido con BDP (Parte superior) y DTL1 (Parte Inferior)

5.2.2 Reacciones de aminolisis y con fuente de radicales

Con la finalidad de descartar la posible reacción entre las DTL's y los radicales propagantes para generar polímeros con estructuras segmentadas por grupos ditióester (Esquema 14) se realizaron tratamientos químicos a los polímeros sintetizados en presencia de DTL's. Por ejemplo se sabe que el grupo -C(S)S- reacciona fácilmente con especies nucleófilas como las aminas para formar tioles.^[109] Este tipo de reacción se ha empleado para modificar la naturaleza química del extremo funcionalizado de los polímeros obtenidos mediante el proceso RAFT.^[157] Esta modificación ha permitido reducir la coloración de dichos polímeros, lo cual ha representado una desventaja para ciertas aplicaciones. Por otra parte, Mayadunne *et al.*^[158, 159] emplearon este tipo de reacciones para evidenciar la inserción de grupos -SC(S)S- en las cadenas poliméricas, generando cadenas con la mitad del peso molecular respecto a las cadenas antes del tratamiento. Recientemente la reacción de aminolisis se ha extendido a las polimerizaciones llevadas a cabo con tritiocarbonatos cíclicos.^[130] En la Figura 48a se muestra

que el tratamiento con aminas de un poliestireno sintetizado en presencia de DTL2 genera un cambio marginal en su DPM.

De igual forma se ha reportado un método fácil para el rompimiento de grupos -C(S)S- localizados tanto al interior como en el extremo del polímero a través de la adición de un exceso de una fuente de radicales.^[142, 143] La ventaja de este método elimina del polímero todo tipo de compuestos con azufre y con ello la coloración. En el caso de que existiese la incorporación de las DTL's en el polímero, cualquiera de las tres reacción descritas anteriormente deben modificar directamente el trazo de las DPM's de los polímeros. No obstante, la Figura 48b muestra que tal situación no sucede. En efecto, se tiene un cambio marginal en la DPM del polímero antes y después de cada tratamiento, lo cual proporciona una prueba en contra del postulado sobre que las DTL's experimente mayoritariamente apertura de anillo ante radicales en propagación.

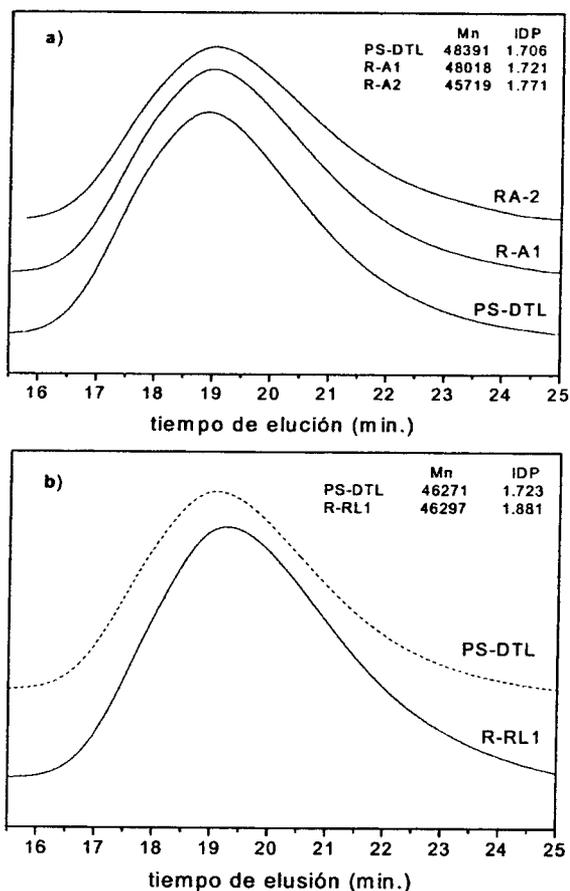


Figura 48 Distribuciones de Peso Molecular obtenidas de las reacciones de aminolisis (a) y con un exceso de fuente de radicales

5.2.3 Reacciones de copolimerización

La formación exitosa de un copolímero en bloques a partir de un prepolímero o macroagente de transferencia sintetizado mediante una de las técnicas PRV/C ha sido propuesta como una prueba fehaciente de que el primer bloque se encuentra funcionalizado por lo que es capaz de experimentar una extensión de cadena. Consecuentemente, esta estrategia se empleó para evaluar la posible funcionalización de polímeros sintetizados en presencia de DTL's. Para ello se empleó un polimetacrilato de metilo sintetizado con DTL2 (PMMA-R) como prepolímero, el cual se disolvió en una solución que contenía estireno, AIBN y benceno. Para poder monitorear la reacción la solución final se separó en 4 partes. Una vez completado el tiempo

de reacción en cada caso, se procedió a efectuar una purificación selectiva de la muestra con la finalidad de aislar el copolímero de otras posibles especies macromoleculares tales como homopolímero de estireno y prepolímero remanente. Debido a que el ciclohexano es un buen agente precipitante para el PMMA se decidió emplearlo para extraer copolímeros con abundancia en el bloque de PMMA. La Figura 49a muestra que las curvas de GPC de la fracción recuperada en esta etapa corresponden únicamente al prepolímero de PMMA. Continuando con la separación de especies poliméricas, la mezcla de disolventes de la etapa anterior fue goteada sobre acetonitrilo, para obtener ahora posibles copolímeros con bloques abundantes en PS o bien homopolímero libre de PS. Al respecto la Figura 49b muestra que la DPM ubicada a mayores tiempos de elución (línea continua) corresponde únicamente a homopolímero de estireno que se formó durante la reacción de forma independiente. Es así que si el prepolímero hubiera estado funcionalizado se esperaría que una vez finalizada la reacción de copolimerización la DPM resultante se encontrara ubicada hacia menores tiempos de elución. Por lo que se pone de evidencia que la obtención de copolímeros en bloques no es posible.

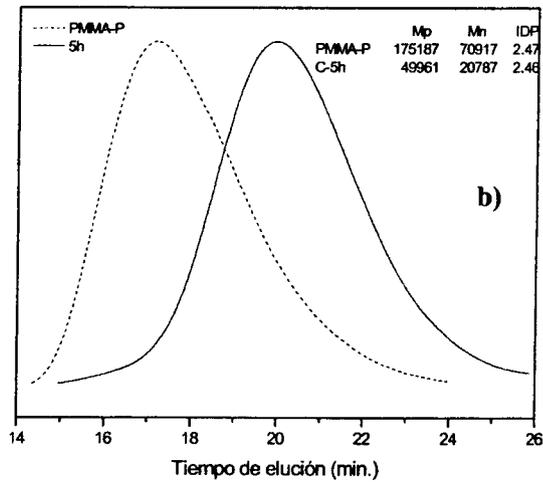
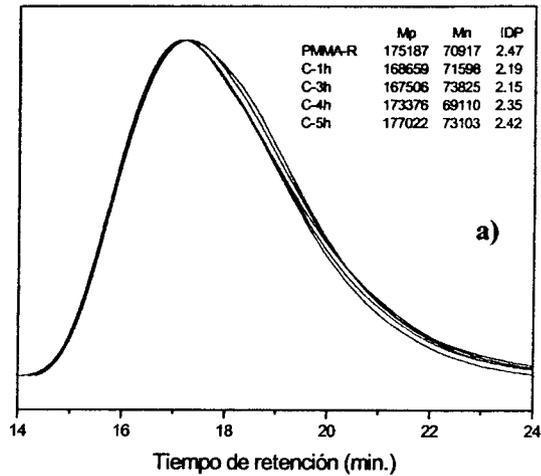


Figura 49 (a) DPM's obtenidas en la precipitación con ciclohexano y (b) DPM obtenida en la purificación con acetonitrilo (línea continua) comparada con la DPM del prepolímero.

5.2.4 Seguimiento *in situ* por RMN

Con el objetivo de tener mayor información acerca de la variación en los perfiles de concentración, así como de la detección de posibles especies generadas en la polimerización de estireno en presencia de las ditiolactonas se monitorio *in situ* por RMN la cinética de reacción. Este estudio se realizó a una alta relación molar de DTL con respecto a monómero para facilitar la detección de especies poco abundantes bajo condiciones de reacción típicas. Además, se monitoreó la cinética empleando BDP (un agente RAFT) con la finalidad de hacer un análisis comparativo entre ambos sistemas. La cuantificación de las especies se efectuó mediante el uso de una referencia interna (hexametilbenceno).

La Figura 50 muestra la variación de la cantidad de moles de estireno, AIBN en la reacción llevada a cabo a 75 °C. Claramente se observa que mientras el estireno y el AIBN se consumen, la cantidad de DTL1 permanece constante durante la reacción. Caso opuesto sucede al monitorear la reacción de estireno/AIBN en presencia de BDP (Figura 51), en donde la cantidad de moles de BDP adicionados al inicio de la reacción disminuye a medida que avanza el tiempo, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura.^[160]

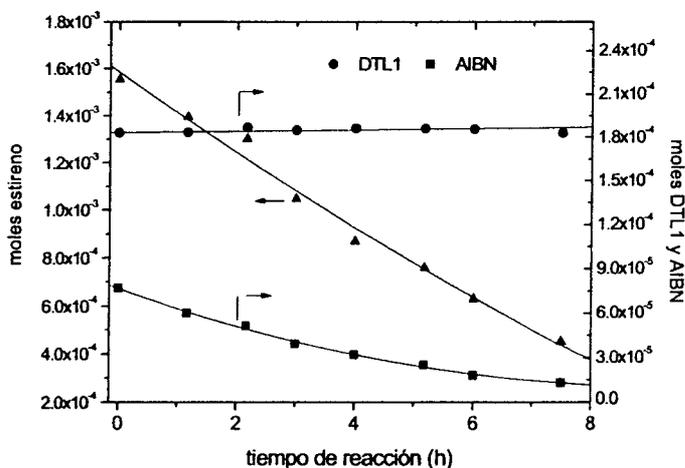


Figura 50 Evolución de la concentración de DTL1 en la cinética de estireno seguida por RMN de ¹H (C₆D₆ a 75 °C)

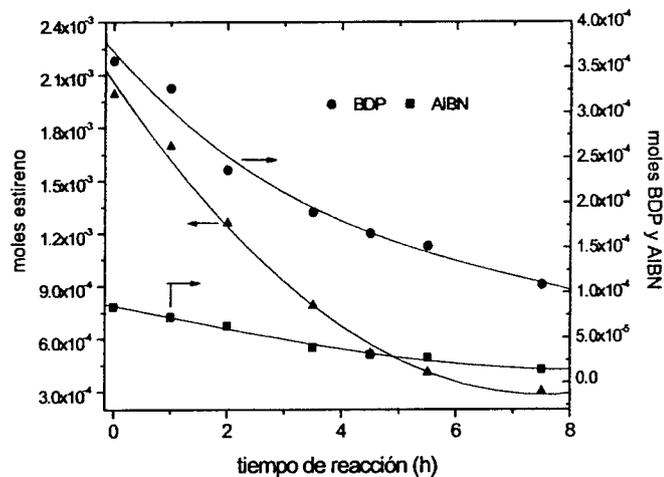


Figura 51 Evolución de la concentración de BDP en la cinética de estireno seguida por RMN de ¹H (C₆D₆ a 75 °C) [St]/[BDP]/[AIBN]: 23/4.2/1.

El espectro del BDP (Figura 52) se compara con el polímero sintetizado en presencia de él (PSt-BDP), esto permite asignar las señales presentes a 4.79 ppm y 2.89 ppm al metino de la última unidad de monómero directamente unida al agente RAFT y al metileno del grupo Z del agente RAFT, respectivamente. Opuestamente, el espectro del polímero sintetizado en presencia de DTL1 (PSt-DTL1) no muestra señales atribuibles a la incorporación de DTL1 en el polímero.

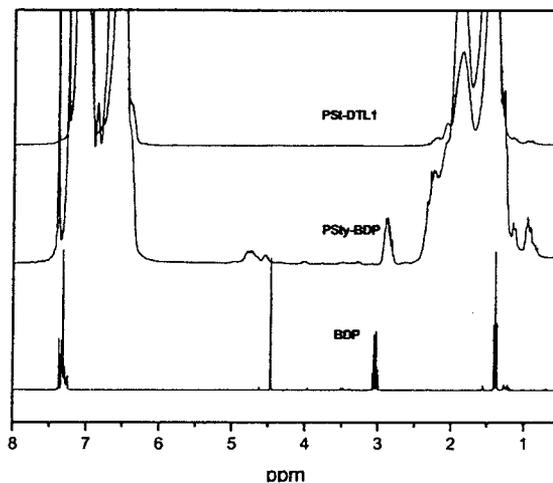


Figura 52 Comparación de los espectros de ^1H RMN de polímeros sintetizados en presencia de DTL1 (arriba), BDP (centro) con respecto al BDB puro (inferior)

Aun bajo las condiciones extremas a las cuales se realizó el seguimiento de la reacción ($[\text{St}]/[\text{DTL}] \approx 20$) no se propició la apertura de anillo de la DTL1 bajo condiciones radicalicas. De manera similar se realizó el seguimiento de la reacción para los sistemas estireno/AIBN con DTL2 y DTL3, respectivamente. La Tabla 14 y 15 muestran nuevamente que tanto el iniciador como el monómero son consumidos a medida que avanza la reacción mientras que DTL2 y DTL3 permanecen constantes.

Tabla 14 Variación en el número de moles de las especies identificadas por el seguimiento *in situ* de la reacción de estireno con DTL2 y AIBN por ^1H NMR a 80°C

Tiempo de reacción (h)	AIBN 10^5	DTL3 10^4	Estireno 10^3
0	5.0307	3.1349	1.9407
1	5.1455	3.1598	1.5256
2	4.3969	2.8404	1.3651
4	4.1823	3.1159	1.3447

Relaciones molares calculadas a partir de la referencia interna $[\text{St}]/[\text{DTL2}]=6.215$, $[\text{St}]/[\text{AIBN}]=38.44$, $[\text{AIBN}]/[\text{DTL2}]=0.1616$

Tabla 15 Variación en el número de moles de las especies identificadas por el seguimiento *in situ* de la reacción de estireno con DTL3 y AIBN por ^1H NMR a 80°C

Tiempo de reacción (h)	AIBN 10^6	DTL3 10^4	Estireno 10^4
0	19.650	1.2710	5.834
1	11.667	1.2200	5.012
2	6.7833	1.2275	3.930
3	3.7000	1.2235	3.676
4	1.8667	1.2290	2.914

Relaciones molares calculadas a partir de la referencia interna $[\text{St}]/[\text{DTL3}]=4.59$, $[\text{St}]/[\text{AIBN}]=29.68$, $[\text{AIBN}]/[\text{DTL3}]=0.1546$

En la Figura 53 se muestra el espectro del residuo obtenido después de la evaporación de la mezcla de disolventes empleada en la precipitación del polímero (THF/metanol). La Figura indica que dicho residuo contiene al compuesto DTL2 más polímero que no fue removido completamente durante el proceso de purificación. La comparación con el agente de transferencia DTL2, nos permite afirmar que no hubo incorporación de dicho compuesto en el polímero.

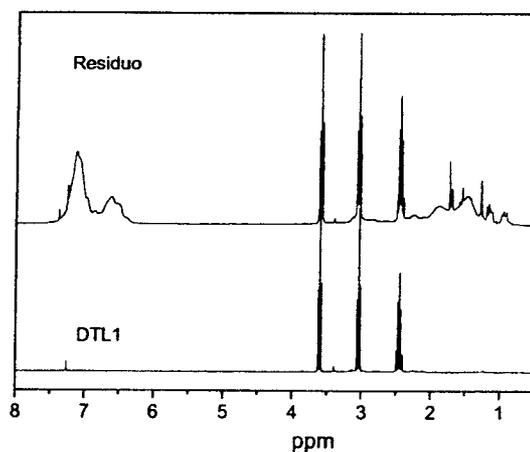


Figura 53 Espectro de ^1H RMN de los residuos del seguimiento *in situ* por RMN de la cinética de estireno con DTL2 en CD_3Cl

5.2.5 Elucidación del mecanismo de reacción en la polimerización de Estireno con Ditiolactonas

Los resultados mostrados hasta el momento en este Capítulo ponen de manifiesto la inviabilidad del mecanismo propuesto para las ditiolactonas bajo el Esquema 13. No obstante, como se presentó en el Capítulo anterior, estos ditiocompuestos ejercen efectos sobre la polimerización similares a los observados con agentes RAFT de estructura abierta (ditiésteres, tritiocarbonatos, etc.), con la diferencia de que las DTL's se recuperan al final de la reacción. Un mecanismo que explica los efectos encontrados es la adición reversible de los radicales propagantes sobre el grupo -C(S)S- de la ditiolactona. Un mecanismo basado en una adición reversible ha sido recientemente propuesto para el caso de las tiocetonas como nuevos agentes de control en la polimerización de monómeros vinílicos.^[138, 146] En este caso, al igual que en las polimerizaciones con DTL's el agente de control es recuperado al final de la reacción. El control en los sistemas con tiocetonas es provisto por la generación de un radical aducto de mayor estabilidad con respecto al radical propagante. Por lo que se vislumbra que la formación de un radical de mayor tiempo de vida, es decir, con mayor estabilidad sea el responsable de los efectos observados en los sistemas con DTL's. Para corroborar tal propuesta se requiere de la detección de esta especie radicalica mediante resonancia paramagnética nuclear o del espín electrónico (EPR o ESR).

5.2.6 Seguimiento cinético por EPR

Mediante el uso de EPR se ha validado la formación del radical intermediario en diferentes ocasiones. Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de esta técnica han mostrado que la concentración de este tipo de radicales es de al menos dos órdenes de magnitud menor a la concentración esperada por el modelo que explica la retardación a partir de una fragmentación lenta del radical intermediario. Por lo que como resultado de estas diferencias han surgido reacciones laterales en las que participa tal especie radicalica.

En la Figura 54 se presentan los espectros de EPR obtenidos en las reacciones de polimerización de estireno en presencia de DTL1, DTL2 y BDP así como en ausencia de algún tipo de ditiocompuesto. Los espectros correspondientes a los experimentos llevados a cabo en presencia de ditiocompuestos muestran una señal alrededor de 317 mT. Si bien el espectro no muestra una adecuada resolución, la señal detectada no se encuentra presente en el experimento testigo debido a la efímera existencia de los radicales propagantes ($< 10^{-3}$ s)^[161] y por consiguiente una baja concentración de radicales ($\sim 1 \times 10^{-8}$ M). La semejanza en la señal detectada en los sistemas con DTL's con la señal obtenida en el sistema RAFT proporciona evidencia de la existencia de una cantidad detectable de especies radicáticas en los sistemas con DTL's.^[2]

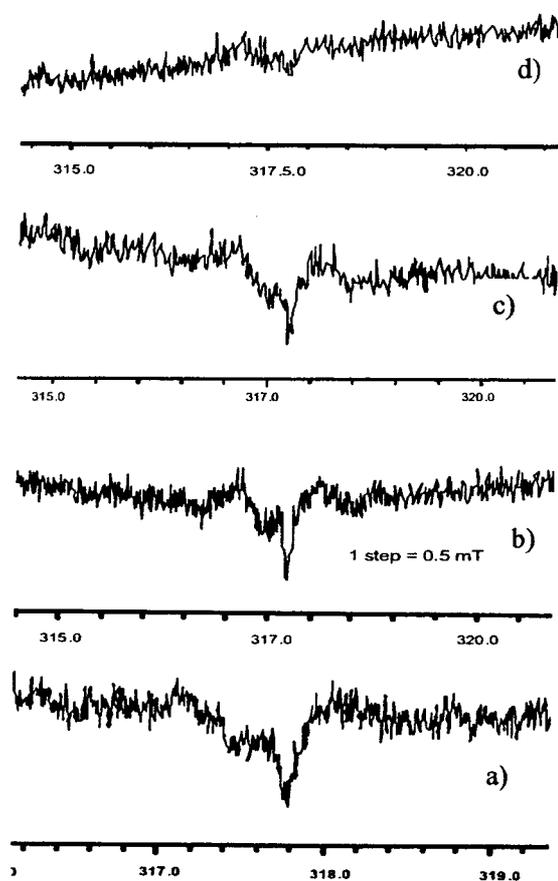


Figura 54 Espectro de EPR de la reacción de estireno iniciada con AIBN en presencia de DTL1 (a), DTL2 (b), BDP(c) y sin ditiocompuesto (d) obtenidos a 75 °C

Estudios de EPR realizados con agentes RAFT han mostrado que la evolución de la concentración de radicales con respecto al tiempo reacción muestra 3 regiones características,^[162] la primera ubicada al inicio de la reacción, la cual se caracteriza por una muy baja concentración de radicales intermediarios, la cual permanece constante; la segunda región se caracteriza por un aumento en la concentración de radicales en función del tiempo hasta llegar a un máximo ($\sim 10^{-6}$ M).^[59] Finalmente, la tercera región se caracteriza por una disminución gradual de la concentración de radicales a medida que avanza la reacción.

En la Figura 55 se muestra la variación de la concentración de radicales con respecto al tiempo de reacción para los sistemas estireno/BDP y estireno/DTL1. Para el sistema de estireno/BDP el comportamiento en el perfil de la concentración ajusta con lo descrito en el párrafo inmediato anterior. Aun cuando no se realizó detección a tiempos menores de 5 min. se puede asignar este intervalo a la Región 1. En la Región 2 se obtuvo un valor máximo en la concentración de radicales del orden de 1.43×10^{-6} M. En cuanto al sistema de estireno/DTL1 se obtuvo que la concentración de radicales permaneció en un intervalo ubicado entre 1.5×10^{-7} y 3.25×10^{-7} M, dichos valores concuerdan con los reportados para el caso de estireno con agentes RAFT de estructura abierta.

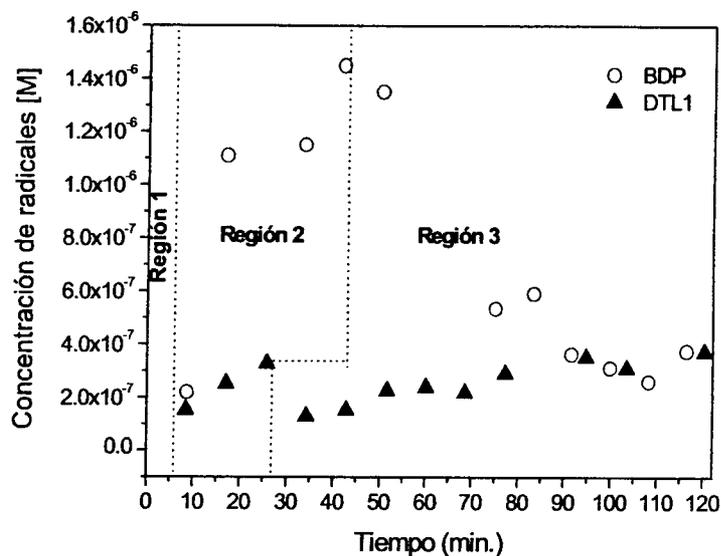
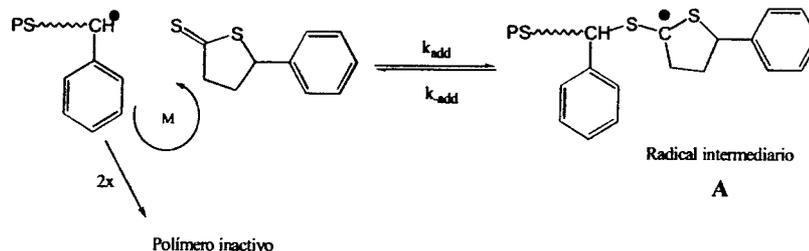


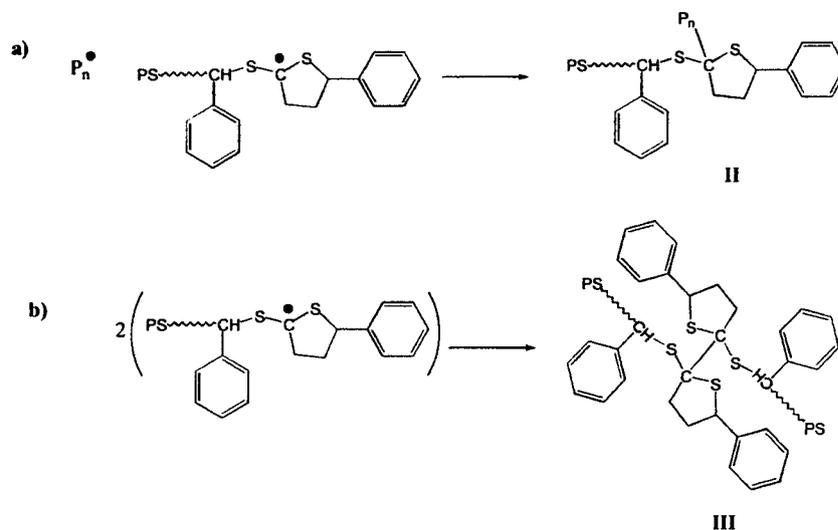
Figura 55 Evolución de la concentración de radicales con respecto del tiempo para estireno en presencia BDP (círculos) y DTL1 (triángulos)

Los resultado de EPR pone de manifiesto que la formación de especies radicálicas intermediarias son las responsables de los efectos analizados en las polimerizaciones de monómeros vinílicos en presencia de ditiolactonas. Conjuntamente, la recuperación de la ditiolactona al final de la reacción hace suponer que la adición de los radicales propagantes hacia el grupo tiocarbonilo de la ditiolactona es reversible (ver Esquema 15), esto es, a diferencia del proceso RAFT con agentes de estructura abierta en donde existe la reacción de fragmentación por parte del radical intermediario para generar un macroagente RAFT constituido por el radical propagante funcionalizado con el grupo tiocarboniltio y un radical reiniciante (denotada como *fragmentación hacia adelante*) en la polimerización en presencia de ditiolactonas la fragmentación ocurre hacia la regeneración de los reactivos de partida (denotada como *fragmentación hacia atrás*). El que el radical intermediario generado en los sistemas con DTL's no fragmente hacia adelante es limitada por la estabilidad del ciclo de la ditiolactona para experimentar apertura de anillo bajo condiciones radicálicas.



Esquema 17 Mecanismo propuesto para la desactivación de radicales propagantes mediante la reacción de adición reversible sobre DTL1

No obstante, al igual que como ocurre en el caso del proceso RAFT con ditiobenzoatos, un valor de 3×10^{-7} M en la concentración de la especie A representa una cantidad baja de radicales para tener un efecto de retardación evidente. El mecanismo propuesto en el Esquema 16 no considera la desactivación de la especie A por posibles reacciones de terminación cruzada con radicales en propagación o consigo misma. Dichas reacciones explicarían la baja concentración de radicales detectados por EPR. Sin embargo, si las reacciones de terminación fueran de tipo irreversibles (especies II y III en el Esquema 17) deberían ocurrir en muy baja proporción para tener el comportamiento descrito en el perfil de concentraciones de DTL1 de la Figura 50. Una explicación es que las reacciones de terminación que llegue a experimentar la especie intermediaria A tanto consigo misma como con radicales propagantes sean de tipo reversibles como ha sido propuesto para otros sistemas con ditiocompuestos.^[87, 88] Este argumento explicaría la baja concentración de especies radicalicas encontrada experimentalmente.



Esquema 18 Posibles productos de terminación irreversible (a) entre radicales intermediarios (A) con radicales propagantes y (b) consigo mismo

5.2.7 Análisis por UV

Para validar la existencia de posibles productos derivados de la reacción entre DTL1 en el radical intermediario (A en Esquema 16) y los radicales en propagación se efectuó el análisis por espectroscopia de UV de polímeros sintetizados con DTL1. Para conocer la cantidad de DTL1 presente en el polímero previamente se determinó el coeficiente de extinción molar (ϵ) de DTL1 en cloroformo a temperatura ambiente a partir de una curva de calibración construida a diferentes concentraciones de DTL1. El valor obtenido fue de $8200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a una longitud de onda (λ_{max}) igual a 314 nm. Para asegurarse que no existiera DTL1 residual en los polímeros analizados por UV, las muestras se purificaron por 3 ciclos de disolución-precipitaron. En el caso del polímero sintetizado con DTL1 (línea continua en la Figura 56) muestra una ligera absorción a la longitud de onda correspondiente a la ditiolactona, lo cual descarta el que las ditiolactonas experimenten apertura de anillo para formar polímeros segmentados con grupos tiocarbonyl como sucede con otros compuestos cíclicos.^[130, 131] No obstante, el valor de porcentaje de DTL1 en el polímero indica la muy baja cantidad de DTL presente en las cadenas de polímero puede ser resultado de diversas reacciones tales como las presentadas en el Esquema 16.

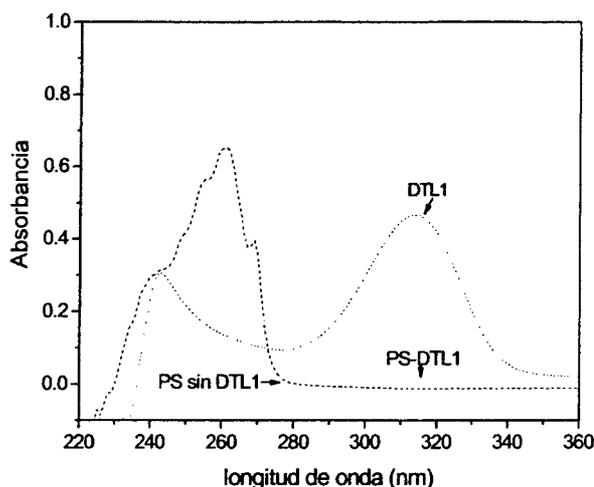


Figura 56 Espectros de UV de PS sintetizado en presencia de DTL1 (línea continua) y sin DTL1 (·····) comparados con el espectro de UV de DTL1 (---) obtenidos a temperatura ambiente

5.2.8 Comparación entre la polimerización en presencia de tiocetonas y ditiolactonas

Debido a la semejanza en el mecanismo en los sistemas con tiocetonas y ditiolactonas a continuación se presenta una comparación entre ambos sistemas con la finalidad de evidenciar los efectos que ejerce cada sistema por proveer control a la polimerización. La comparación mostrada en la Figura 56 se realizó con datos de conversión y M_n obtenidos bajo condiciones de reacción similares en la reacción de estireno en presencia de *tert*-butil tiocetona (DTBT)^[138] y DTL1, respectivamente. La Figura 56a muestra que la conversión de monómero para ambos casos es muy cercana. En contraste, el comportamiento del M_n es diferente, esto es, a cortos tiempos de reacción la DTBT genera cadenas de polímero de mayor peso molecular, lo que indica que tiene una constante de adición inferior a la de DTL1. Adicionalmente, se tiene que el incremento del M_n con el aumento de la reacción es menos pronunciado que para el caso de DTL1. Esto indica una menor capacidad del DTBT por atrapar temporalmente los radicales propagantes. La 56b se muestra que el carácter viviente provisto por las DTL's es superior al comportamiento obtenido con las tiocetonas como agentes de control.

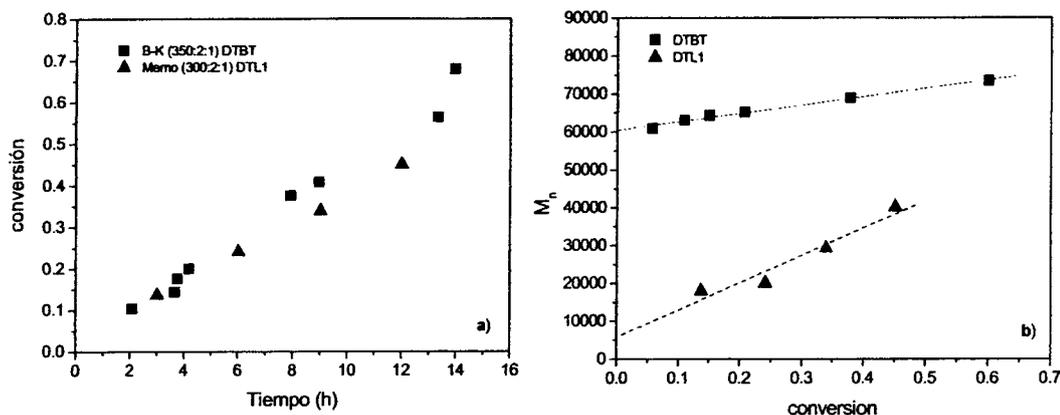


Figura 57 Comparación de la conversión (a) y del peso molecular (b) de la polimerización de estireno en presencia de DTBT y DTL1 iniciada con AIBN a 60 °C

Las ditiolactonas representan una nueva metodología que permite proveer carácter viviente a las polimerizaciones radicálicas, con la peculiaridad de que el agente de control se recupera al final de la reacción como ocurre en reacciones catalíticas, es decir, las DTL's participan en la reacción pero no se consumen.

5.2.9 Simulación con PREDICI de sistemas con DTL's

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la ejecución de un paquete de simulación comercial (PREDICI[®]) para la polimerización de estireno con DTL1 en presencia de DTL1 e iniciado con AIBN a 60 °C. Para simular este sistema se tomo en cuenta el mecanismo propuesto en el Esquema 16. El grupo de reacciones que se presentan en la Tabla 17 corresponde a la sintaxis empleada en PREDICI. La etapa de la iniciación está representada por dos reacciones, la primera corresponde a la descomposición térmica del iniciador (I) que genera dos radicales libres primarios (R^*), la segunda etapa corresponde a la adición del radical primario (R^*) a una unidad de monómero (M) para formar una "cadena" de un eslabón P(1). En la etapa de propagación una cadena en crecimiento de tamaño P(s) adiciona monómero para formar P(s + 1). La etapa de la adición reversible está formada por dos reacciones: la primera en la cual una cadena en crecimiento P(s) experimenta adición sobre la ditiolactona (AR) para dar la especie PAR(s) y la segunda en donde la especie PAR(s)

regenera el radical propagante P(s) y a la ditiolactona original. Por último, en la reacción de terminación una radical propagante de tamaño s reacciona con uno de tamaño r para generar una especie inactiva Q de tamaño r + s.

Tabla 16 Sintaxis y constantes cinéticas empleadas en PREDICI

Reacción	Representación	Constante cinética
Iniciación	$I \rightarrow R^* + R^*$	$k_d = 5.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [55] $f(\text{eficiencia}) = 0.67$ [55]
	$R^* + M \rightarrow P(1)$	$k_i = 1.725 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [63]
Propagación	$P(s) + M \rightarrow P(s+1)$	$k_p = 3.4 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [55]
Adición reversible	$P(s) + AR \rightarrow PAR(s)$	$k_{ad} = 1.2 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$PAR(s) \rightarrow P(s) + AR$	$k_{-ad} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
Terminación	$P(s) + P(r) \rightarrow Q(s+r)$	$k_t = 1.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [63]

Adicionalmente, en la Tabla 17 se presentan los valores de las constantes cinéticas empleadas en la simulación. En el caso de la constante de equilibrio K (k_{add}/k_{-add}) se tomo como referencia el valor de $1 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, esto basado en reportes previos en los que se encontró que valores superiores a este producen un marcado efecto de retardación en la cinética mientras que valores inferiores no proveen características vivientes a las polimerizaciones.^[3, 138] Una vez fijo el valor K se realizó se variaron los valores de k_{add} y k_{-add} hasta encontrar el par de valores que mejor ajustaban a los datos experimentales, dichos valores son los que se reportan en la Tabla 17.

Físicamente, un valor de k_{add} del orden de $1 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ implica que tanto la reacción de propagación como la reacción de adición de la DTL1 al doble enlace del grupo tiocarbonilo pueden ocurrir con la misma velocidad por lo tanto a bajas concentraciones de DTL1 no existe un efecto notorio de retardación con respecto al experimento testigo tal como sucede con valores del orden de $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en agentes RAFT. En tanto una constante de fragmentación reversa del orden de $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ se encuentra directamente relacionada con el inverso del tiempo de vida de los radicales libres, lo cual sugiere que los radicales

intermediarios tienen un tiempo de vida superior al de generados en el proceso RAFT con agentes de estructura abierta. Aunque esto se contrapone con la baja concentración de radicales libres detectados por EPR.

No obstante, como se muestra en la Figura 58 existe un adecuado ajuste entre los datos experimentales y las simulaciones. Para el caso del experimento testigo (Figura 55a) se deshabilitó en PREDICI las reacciones del equilibrio de la desactivación reversible, una vez que el modelo ajusto con los datos experimentales se habilitaron en PREDICI las reacciones del equilibrio así como la concentración de DTL1 correspondiente. Como muestra la Figura 58b existe un adecuado ajuste entre la simulación y los datos experimentales hasta moderadas conversiones (< 60% de conversión) en donde no existen efectos difusionales de consideración. Conjuntamente la Figura 59 muestra el adecuado ajuste entre las distribuciones de pesos moleculares obtenidas con los valores de las constantes de reacción para las etapas de adición y fragmentación reversa.

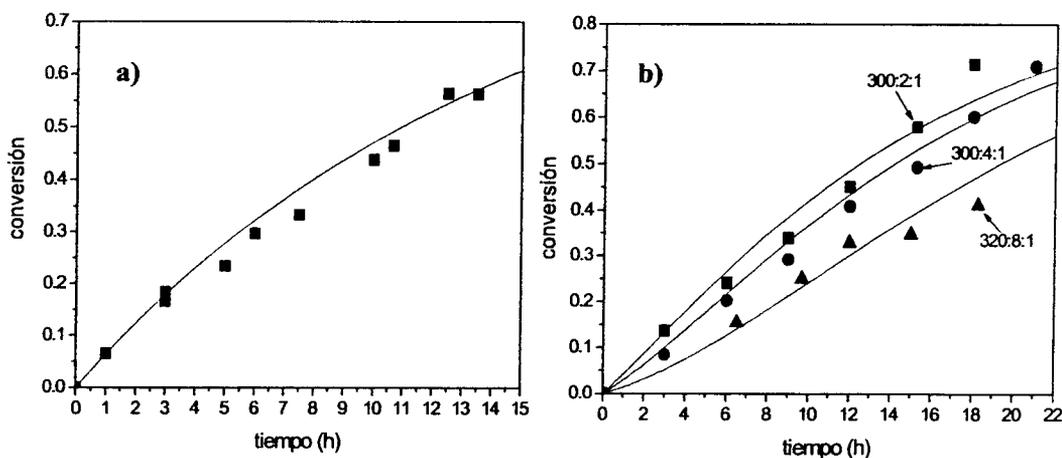


Figura 58 Comparación entre datos experimentales y simulados (líneas continuas) mediante PREDICI para la polimerización en masa de estireno iniciada por AIBN a 60 °C sin agente RAFT (a) y a diferentes relaciones molares de DTL1 (b)

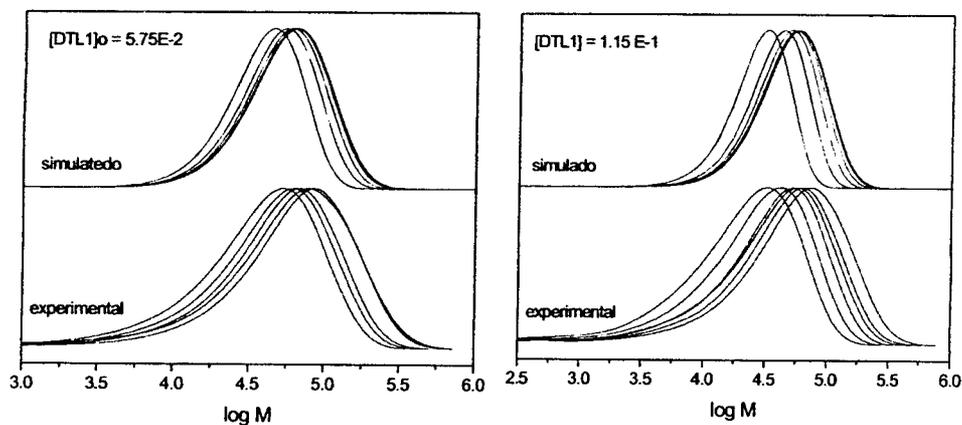


Figura 59 Comparación de las Distribuciones de Pesos Moleculares (DPMs) entre datos experimentales y simulados mediante PREDICI para la polimerización en masa de estireno iniciada por AIBN a 60 °C a dos concentraciones de DTL

Si bien los resultados mostrados en esta sección corresponde a una fase exploratoria de la implementación del modelado de los sistemas con DTL's en PREDICI, se muestra la viabilidad operativa de un mecanismo vía una *adición reversible*, el cual se encuentra sustentado con las diversas evidencias experimentales presentadas a lo largo de este Capítulo. En efecto, se ha puesto de manifiesto que el enlazamiento químico de los grupos Z y R de un agente RAFT previene la reacción de fragmentación (*hacia delante*) en el mecanismo originalmente propuesto para el proceso RAFT. Adicionalmente, la formación de un radical intermediario en los sistemas con DTL's sustenta el hecho de que sea este tipo de especie la responsable del control de la polimerización en el proceso RAFT.

Capítulo VI

Conclusiones

De los resultados analizados anteriormente se concluye que:

Las reacciones de polimerización de estireno y MMA llevadas a cabo con ditiolactonas exhibieron características vivientes tales como disminución de la conversión en función de la concentración de ditiolactona, incremento lineal del peso molecular con respecto a la conversión y desplazamiento de las distribuciones de peso molecular. Sin embargo, el hecho que a conversiones muy bajas existiera polímero de alto peso molecular y que las DPM's fueron anchas indicó que las DTL's tienen una baja constante de transferencia.

El monitoreo de la concentración de las DTL's por RMN de ^1H , el análisis por UV y el tratamiento químico con aminas y fuente de radicales de los polímeros sintetizados con DTL's descartaron el mecanismo propuesto en la hipótesis. No obstante, la detección de especies paramagnéticas en una concentración de 1×10^{-7} M indicó que el carácter viviente observado en la reacción se debe a la formación temporal de un radical intermedio entre el radical en propagación y la DTL para generar una especie radicalica más estable (Especie A en Esquema 16). Debido a la estabilidad del ciclo la reacción de fragmentación no ocurre. Por lo que se propone que el mecanismo por el cual las DTL's proveen el carácter viviente a la reacción de polimerización está basado en la adición reversible de los radicales propagantes hacia el grupo tiocarbonilo de la DTL. Dicha propuesta se fundamenta con los resultados obtenidos por el modelado del mecanismo propuesto en el software PREDICI™. Dicha estrategia de control ha sido denominada como *Polimerización radicalica con carácter viviente provisto por ditiolactonas*.

Referencias

1. Matyjaszewski K., Spanswick J., *Materials today* **2005**, 8 (3), 25.
2. Odian, George, *Principles of Polymerization*. 4th ed. **2004**, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 812.
3. Goto A., Fukuda T., *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 329.
4. Szwarc M., Levy M., Milkovich R., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
5. J. Smid, M. Van Beylen, T. E. Hogen-Esch, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1041.
6. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1068.
7. D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 173.
8. T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 127.
9. T., Otsu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 2121.
10. Darling T. R., Davis T. P., Fryd M., Gridnev A. A., Haddleton D. M., Ittel S. D., Matheson R. R., JR., Moad G., Rizzardo E., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1706.
11. D. H. Solomons, E. Rizzardo, P. Cacioli, **1985**, EP 135 280
12. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
13. J. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
14. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.

15. G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936.
16. Gridnev, A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1753.
17. A. Gridnev, S. D. Ittel, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3611.
18. T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, **1998**, PCT Int. Appl. WO 9801478
19. Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayadunne R. T. A., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
20. D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, *27* (3), 638.
21. Bisht H. S., Chatterjee A. K., *J. Macromol. Sci. Polymer Reviews* **2001**, *C41* (3), 139.
22. K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. 1^a edicion ed. **2002**: John Wiley & Sons.p.366.
23. F. Camacho -Diaz, S. Morales-López, R. L. Legadec, L. Alexandrova, *Macromol. Symp.* **2006**, *242*, 25.
24. A. Galindo-Saenz, H. Maldonado, A. Rosales, J. R. Torres-Lubian, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 676.
25. R. Cuatrecasas-Díaz. M. Albores-Velazco, E. Saldivar-Guerra, F. J. Becerril, *Polymer* **2004**, *45*, 815.
26. D. Grande, R. Guerrero, Y. Gnanou, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 519.
27. E. De León-Saénz, G. Morales, R. Guerrero-Santos, Y. Gnanou, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *1*, 74.
28. G. Morales, R. Guerrero, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 12.
29. Pallares J., Jaramillo-Soto G., Flores Catan C., Vivaldo Lima E., Lona L. M. F., Penlidis A., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **2006**, *43*, 1293.
30. Listigoveres N. A., Georges M. K., Odell P. G., Keoshkerian B., *Macromolecules* **1996**, *29*, 8992.
31. Grimaldi S., Finet J. P., Le Moigne F., Zeghdaoui A., Tordo P., Benoit D., Fontanille M., Gnanou Y., *Macromolecules* **2000**, *33*, 1141.
32. Benoit D., Harth E., Fox P., Waymouth R. M., Hawker C., *Macromolecules* **2000**, *33*, 363.

33. Debuigne A., Radhakrishnan T., Georges M. K., *Macromolecules* **2006**, *39*, 5359.
34. Braunecker W. A., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
35. Fischer, H., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581.
36. Krstina J., Moad G., Rizzardo E., Winzor C. L., *Macromolecules* **1995**, *28*, 5381.
37. Favier A., Charreyre M. T., *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, *27*, 653.
38. Moad G., Chierfari J., Mayadunne R. T. A., Moad C. L., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H., *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 65.
39. Thomas D. B., Convertine A. J., Hester R. H., Lowe A. B., McCormick C. L., *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735.
40. Moad G., Chierfari J. Chong B. Y. K., Krstina J., Mayadunne R. T. A., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H., *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
41. Drache M., Schmidt-Naake G., Buback M., Vana P., *Polymer* **2005**, *46*, 8483.
42. Kwak Y., Goto A., Fukuda T., *Macromolecules* **2004**, *37*, 1219.
43. Monteiro M. J., Brouwer H., *Macromolecules* **2001** (34), 349.
44. Hawthorne D. G., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457.
45. Vana P., Quinn J. F., Davis T. P., Barner-Kowollik C., *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 425.
46. Toy A. A., Vana P., Davis T. P., Barner-Kowollik C., *Macromolecules* **2004**, *37*, 744.
47. Feldermann A., Toy A., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollick C., *Polymer* **2005**, *46*, 8448.
48. Barner-Kowollik C., Buback m., Charleux B., Coote M. L., Drache M., Fukuda T., Goto A., Klumperman B., Lowe A. B., McLeary J. B., Moad G., Monteiro M. J., Sanderson R. D., Tonge M. P., Vana P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5809.
49. Coote M. L., Radom L., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1490.
50. L., Coote M., *Macromolecules* **2004**, *37*, 5023.
51. Feldermann A., Coote M. L., Stenzel M. H., Davis T. P., Barner-Kowollick C., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15915.
52. Coote, M. L., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1230.
53. Coote M. L., Henry D. J., *Macromolecules* **2005**, *38*, 1415.
54. Coote M. L., Krenske E. H., Izgorodina I., *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, *27*, 473.

55. Barner-Kowollik C., Quinn J. F., Morsley D. R., Davis T. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1353.
56. A., Kajiwara, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 50.
57. J. Brandup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*. 4th edition ed. **1999**: John Wiley & Sons.
58. Kwak Y., Goto A., Tsujii Y., Murata Y., Komatsu K., Fukuda T., *Macromolecules* **2002**, *35*, 3026.
59. Calitz F. M., Tonge M. P., Sanderson R. D., *Macromol. Symp.* **2003**, *193*, 277.
60. Calitz F. M., Tonge M. P., Sanderson R. D., *Macromolecules* **2003**, *36*, 5.
61. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., *Macromolecules* **2001**, *34*, 402.
62. Chernikova E., Morosov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui C., Charleux B., *Macromolecules* **2004**, *37*, 6329.
63. Vana P., Davis T. P., Barner-Kowollik C., *Macromol. Theory Simul.* **2002**, *11*, 823.
64. Chong Y. K., Krstina J., Le T. P. T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H., *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
65. J., Monteiro M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43* (15), 3189.
66. Barner-Kowollik C., Quinn J. F., Uyen Nguyen T. L., Heuts J. P. A., Davis T. P., *Macromolecules* **2001**, *34*, 7849.
67. Wang A. R., Zhu S. Kwak Y., Goto A., Fukuda T., Monteiro M. S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2833.
68. Wang A. R., Zhu S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1553.
69. Barner-Kowollik C., Coote M., Davis T. P., Radom L., Vana P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2828.
70. Zhang M., Ray W. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4336.
71. Theis A., Feldermann A., Charton N., Stenzel M. H., Davis T. P., Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2005**, *asap*.
72. Wulkow M., Busch M., Davis T. P., Barner-Kowollik C., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1441.
73. Nguyen D. H., Vana P., *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 549.
74. Theis A., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., *Polymer* **2006**, *47*, 999.

75. Theis A., Feldermann A., Charton N., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., *Polymer* **2005**, *46*, 6797.
76. Chaffey-Millar H., Busch M., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., *Macromol. Theory Simul.* **2005**, *14*, 143.
77. Butté A., Storti G., Morbidelli M., *Macromolecules* **2001**, *34*, 5885.
78. Barner-Kowollik C., Vana P., Quinn J. F., Davis T. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1058.
79. Barner-Kowollik C., Davis T. P., Stenzel M. H., *Polymer* **2004**, *45*, 7791.
80. Zhou G., Harruna I., *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2722.
81. Venkatesh R., Staal B. B. P., Klumperman B., Monteiro M. J., *Macromolecules* **2004**, *37*, 7906.
82. Favier A., Ladavière C., Charreyre M. T., Pichot C., *Macromolecules* **2004**, *37*, 2026.
83. Jiang X., Schoenmakers P. J., Lou X., Lima V., van Dongen J. L. J. Brokken-Zijp J., *J. Chromatography A* **2004**, *1055*, 123.
84. Schilli C., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., *Macromolecules* **2002**, *35*, 6819.
85. Vana P., Albertin L., Barner L., Davis T. P., Barner-Kowollik C., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4032.
86. Geelen P., Klumperman B., *Macromolecules* **2007**, *40*, 3914.
87. Buback M., Vana P., *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, *27*, 1299.
88. Buback M., Janssen O., Oswald R., Schmatz S., Vana P., *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 158.
89. Calitz F. M., McLeary J. B., McKenzie J. M., Tonge M. P., Klumperman B., Sanderson R. D., *Macromolecules* **2003**, *36*, 9687.
90. McLeary J. B., Calitz F. M., McKenzie J. M., Tonge M. P., Sanderson R. D., Klumperman B., *Macromolecules* **2004**, *37*, 2383.
91. McLeary J. B., Calitz F. M., McKenzie J. M., Tonge M. P., Sanderson R. D., Klumperman B., *Macromolecules* **2005**, *38*, 3151.
92. Moad G., Solomon, D. H., *The Chemistry of Free Radical Polymerization.* **1995**: Pergamon, Oxford.
93. Duréault A., Taton D., Destarac M., Leising F., Gnanou Y., *Macromolecules* **2004**, *37*, 5513.

94. Couvreur L., Guerret O., Laffitte J. -L., Magnet S., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2005**, 46 (2), 219.
95. Destarac M., Charmot D., Franck X., Zard S. Z., *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, 21, 1035.
96. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y. K., Moad G., Thang S. H., *Macromolecules* **1999**, 32, 6977.
97. Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S. Z., Biadatti T., Bouhadir G., *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 23.
98. Favier A., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Stenzel M. H., *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 925.
99. Stenzel M. H., Cummins L., Roberts G. E., Davis T. P., Vana P., *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204 (9), 1160.
100. Chiefari J., Mayadunne R. T. A., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M. A., Thang S. H., *Macromolecules* **2003**, 36, 2273.
101. Thang S. H., Chong Y. K., Mayadunne R. T. A., Moad G., Rizzardo E., *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2435.
102. Wood M. R., Duncalf D. J., Rannard S. P., Perrier S., *Org. Lett.* **2006**, 8 (4), 553.
103. Li C., Benicewicz B. C., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 1535.
104. Destarac M., Gauthier-Gillaizeau I., Vuong C., Zard S., *Macromolecules* **2006**, 39, 912.
105. Baussard J. F., Habib-Jiwan J. L., Laschewsky A., Mertoglu M., Storsberg J., *Polymer* **2004**, 45, 3615.
106. Abrunhosa I., Gulea M., Masson S., *Synthesis* **2004**, 6, 928.
107. Alberti A., Benaglia M., Laus M., Macciantelli D., Sparnacci K., *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7911.
108. Duréault A., Gnanou Y., Taton D., Destarac M., Leising F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2869.
109. Kato S., Ishida M., *Sulfur Rep.* **1988**, 8 (4), 155.
110. Meijer J, Vermeer P., Brandsma L., *Recueil* **1973**, 92, 601.
111. Sudalai A., Kanagasabapathy S., Benicewicz B. C., *Org. Lett.* **2000**, 2 (20), 3213.
112. Cava M. P., Levinson M. I., *Tetrahedron* **1985**, 41 (22), 5061.

113. Duréault A., Destarac M., Leising F., Guerrero-Santos R., Gnanou Y., Taton D., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2002**, 43 (2), 120.
114. Ozturk T., Ertas E., Mert O., *Chem. Rev.* **2007**, *asap*.
115. J., Curphey T., *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 6461.
116. Scheibye S., Kristensen J., Lawesson S.-O., *Tetrahedron* **1979**, 35, 1339.
117. D., Colombani, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 425.
118. Favier A., Ladavière C., Charreyre M. T., Pichot C., *Polymer* **2004**, 45, 8661.
119. Monteiro M. J., Bussels R., Beuermann S., Buback M., *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 433.
120. Arita T., Buback M., Janssen O., Vana P., *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, 25, 1376.
121. Rzyayev J., Penelle J., *Macromolecules* **2002**, 35, 1489.
122. Rzyayev J., Penelle J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1691.
123. Quinn J. F., Barner L., Barner-Kowollik C., Rizzardo E., Davis T. P., *Macromolecules* **2002**, 35, 7620.
124. Quinn J. F., Barner L., Rizzardo E., Davis T. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 19.
125. De Brouwer H., Schellekens M. A. J., Klumperman B., Monteiro M. J., German A. L., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3596.
126. Sahnoum M., Charreyre M., Veron L., Delair T., D'Agosto F., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 3551.
127. Benaglia M., Rizzardo E., Alberti A., Guerra M., *Macromolecules* **2005**, 38, 3129.
128. Lambert B., Charreyre T., Chaix C., Pichot C., *Polymer* **2005**, 46, 623.
129. Loiseau J., Doërr N., Suau J. M., Egraz J. B., Llauro M. F., Ladavière C., Claverie J., *Macromolecules* **2003**, 36, 3066.
130. Hong J., Wang Q., Lin Y., Fan Z., *Macromolecules* **2005**, 38 (7), 2691.
131. Hong J., Wang Q., Lin Y., Fan Z., *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, 27, 57.
132. Enríquez-Medrano, F. J., *M. Sc. Dissertation*, **2005** (CIQA) Saltillo, México, 120.
133. Overberger C. G., Weise J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (13), 3533.
134. Choi W., Sanda F., Endo T., *Macromolecules* **1998**, 31, 2454.
135. Choi W., Sanda F., Endo T., *Macromolecules* **1998**, 31, 9093.
136. Sanda F., Jirakanjana D., Hitomi M., Endo T., *Macromolecules* **1999**, 32 (24), 8010.
137. Overberger C. G., Weise J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (13), 3533.

138. Toy A. A., Chaffey-Millar H., Davis T. P., Stenzel M. H., Izgorodina E. I., Coote M. L., Barner-Kowollik C., *Chem. Commun.* **2006**, 835.
139. Scaiano J. C., Ingold K. U., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (16), 4727.
140. Bachi M. D., Bosh E., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988** (6), 1517.
141. Julio, Rico-Valverde, *Tesis de Licenciatura*, **2006** UAdeC Saltillo, 88.
142. Perrier S., Takolpuckdee P., Mars C. A., *Macromolecules* **2005**, *38*, 2033.
143. Charmot D., Chang H. T., Wang W., Piotti M., **2003**,
144. Leon N. H., Asquith R. S., *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1719.
145. Lei P., Wang Q., Homg J., Li Y., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6600.
146. Junkers T., Stenzel M. H., Davis T. P., *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 746.
147. Meijs G. F., Rizzardo E., *Polym. Bull.* **1991**, *26*, 291.
148. Khuong K. S., Jones W. H., Pryor W. A., Houk K. N., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1265.
149. An Q., Qian J., Yu L., Luo Y., Liu X., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1973.
150. Wang X., Zhu J., Zhou D., Zhu X., *Polymer* **2005**, *46*, 3515.
151. Zhang A., Zho X., Zhou D., Wang X., Zhu J., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2632.
152. K., Ito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 401.
153. M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 330.
154. Goh Y., Whittaker M. R., Monteiro M. J., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5232.
155. Plummer R., Goh Y-K., Whittaker A. K., Monteiro M. J., *Macromolecules* **2005**, *38*, 5352.
156. Arita T., Buback M., Vana P., *Macromolecules* **2005**, *38* (19), 7935.
157. Patton D. L., Mullings M., Fulghum T., Advincula R., *Macromolecules* **2005**, *38* (20), 8597.
158. Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S. H., *Macromolecules* **2000**, *33*, 243.

159. Mayadunne R. T. A., Jeffery J., Moad G., Rizzardo E., *Macromolecules* **2003**, *36*, 1505.
160. Klumperman B., McLeary J. B., Van den Dungen E. T. A., Pound G., *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 141.
161. Fossey J., Lefort D., Sorba J., *Free Radicals in Organic Chemistry* ed. J.W.S. Inc. **1997**, Paris.p.307.
162. Tonge M. P., Calitz F. M., Sanderson R. D., *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1852.

Lista de Figuras

	Página
Figura 1 Representación esquemática de la polimerización aniónica viviente	3
Figura 2 Principales estructuras macromoleculares obtenidas mediante sistemas de polimerización vivientes	4
Figura 3 Comportamiento lineal de la conversión con respecto al tiempo de reacción	6
Figura 4 Comportamiento del grado de polimerización (DP_n) con respecto a la conversión para el caso ideal de una polimerización viviente, de una iniciación lenta y con reacciones de transferencia	7
Figura 5 Comportamiento de la distribución de peso molecular (DPM) (a) y del índice de polidispersidad (IDP) (b) con respecto a la conversión para una PRV/C	8
Figura 6 Record histórico de publicaciones de ATRP, SFRP-NMP y polimerización RAFT de acuerdo a ScieFinder Scholar al 070407	9
Figura 7 Mecanismo propuesto para macromonómeros de MMA como agentes de transferencia	12
Figura 8 a) Efectos de Inhibición y retardación en la polimerización de acrilato de metilo (MA), AIBN y ditiobenzoato de cumilo (CDB) a 80 °C y b) Retardación en la polimerización de estireno con AIBN controlada por ditiobenzoato de poliestirilo a 60 °C	16
Figura 9 Perfil de concentraciones de las diversas especies de ditiocompuestos formadas in situ en la reacción de estireno/ditiobenzoato de cianopropilo/AIBN a 70 °C	22
Figura 10 Intervalo de aplicación de los diferentes agentes RAFT	25
Figura 11 Intervalo de acción de los agentes RAFT de acuerdo a la naturaleza del grupo R (con igual o diferente grupo Z)	26
Figura 12 Espectro de RMN 1H de la γ -fenil- γ -butiroaditiolactona (DTL1)	49
Figura 13 Espectro de RMN ^{13}C de la γ -fenil- γ -butiroaditiolactona (DTL1)	50
Figura 14 Espectro de RMN 1H de la γ -butiroaditiolactona (DTL2)	51
Figura 15 Espectro de RMN ^{13}C de la γ -butiroaditiolactona (DTL2)	52
Figura 16 Espectro de RMN 1H de la ϵ -ditiocaproilactona (DTL3)	53
Figura 17 Espectro de RMN ^{13}C de la ϵ -ditiocaproilactona (DTL3)	54
Figura 18 Espectro de RMN 1H del ditiopropianato de bencilo (BDP)	56
Figura 19 Espectro de RMN ^{13}C del ditiopropianato de bencilo (BDP)	57
Figura 20 Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C a diferentes relaciones molares de St:DTL:AIBN (a) DTL1 y (b) DTL2	60
Figura 21 Comportamiento del peso molecular M_n con respecto a la conversión en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C a diferentes relaciones molares de St:DTL:AIBN (a) DTL1 y (b) DTL2	61

Figura 22	Comportamiento del IDP en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C (a) relación molar 300:2:1 con DTL1 (triángulos) y DTL2 (cuadrados) (b) relación molar 300:4:1 con DTL2	64
Figura 23	Comportamiento de la distribución completa de pesos moleculares en la polimerización en masa de estireno iniciada con AIBN a 60 °C obtenidas a diferentes relaciones molares	66
Figura 24	Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización de estireno en presencia de DTL3 iniciada con AIBN a 60° C a dos relaciones molares	67
Figura 25	Comportamiento del M_n (a) y del IDP (b) con respecto a la conversión en la polimerización de estireno en presencia de DTL3 iniciada con AIBN a 60° C a dos relaciones molares	68
Figura 26	Distribuciones de Peso Molecular de la polimerización de estireno en presencia de DTL3 e iniciada con AIBN a 60 °C a dos relaciones molares (a) 300:2:1 y (b) 300:4:1	69
Figura 27	Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización de estireno en presencia de DTL1 (cuadros vacíos) y BDP (círculos vacíos) iniciada con AIBN a 60 °C a dos relaciones molares (a) 300:2:1 y (b) 300:4:1	70
Figura 28	Comportamiento del M_n con respecto al tiempo de la polimerización de estireno en presencia de DTL1 (a) y BDP (b) iniciada con AIBN a 60° C a dos relaciones molares	71
Figura 29	Comparación cualitativa de las DPM's obtenidas en presencia de DTL1, BDP y en el experimento testigo en la polimerización en masa de estireno a 60 °C e iniciada con AIBN	72
Figura 30	Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización térmica de estireno a 110 °C en presencia de DTL1 (círculos) y DTL2 (triángulos)	74
Figura 31	Comportamiento del M_n con respecto al tiempo en la polimerización térmica de estireno en presencia de DTL1 y DTL2 a 110° C a dos relaciones molares	75
Figura 32	Comportamiento del IDP con respecto al tiempo en la polimerización térmica de estireno en presencia de DTL1 y DTL2 a 110° C a dos relaciones molares	76
Figura 33	Comportamiento de la DPM obtenidas en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a una relación molar 400:4 (c) comparación de las DPM's obtenidas en presencia de DTL1, BDP y en el experimento testigo a una relación molar de 300:2 en la polimerización en la polimerización térmica de estireno a 110 °C	77
Figura 34	Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de la polimerización de MMA iniciada por AIBN a 60° C en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a dos relaciones molares	79
Figura 35	Comportamiento del M_n con respecto a la conversión en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a dos relaciones molares. Datos obtenidos a partir de una curva de calibración construida con estándares de PMMA	80
Figura 36	Comportamiento del IDP con respecto a la conversión en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL1 (a) y DTL2 (b) a dos relaciones molares	81
Figura 37	a-d Comportamiento de la DPM con respecto al tiempo en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL1 o DTL2 a dos relaciones molares	82

Figura 38	Comparación entre DPM's de polímeros obtenidos con (línea continua) y sin (línea discontinua) DTL1, curvas determinadas con estándares de PS	83
Figura 39	Comportamiento de la DPM con respecto al tiempo en la polimerización de MMA iniciada con AIBN a 60 °C en presencia de DTL2 a dos relaciones molares. e) comparación entre DPM's de polímeros obtenidos con (línea continua) y sin (línea discontinua) DTL1, curvas determinadas con estándares de PS	85
Figura 40	Comportamiento de la conversión con respecto al tiempo (a) y del Peso molecular M_n con respecto a la conversión (b) en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar)	87
Figura 41	Comportamiento del Peso molecular promedio en peso M_w (a) y en el pico M_p (b) con respecto a la conversión en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar)	88
Figura 42	Comportamiento del IDP con respecto a la conversión en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar)	89
Figura 43	Comportamiento de las DPM's en la polimerización de estireno iniciada con AIBN en presencia de una mezcla de DTL:BDP (variación de la relación molar)	90
Figura 44	Espectro de RMN 1H de PS precipitado una vez comparado con el espectro del residuo de la mezcla de disolventes empleada en el proceso de purificación con el espectro de DTL1 (a) y DTL2 (b)	92
Figura 45	PS sintetizados con (a) BDP (b) DTL1 y (c) sin ditiocompuesto	93
Figura 46	Comparación del espectro de RMN 1H de PMMA precipitado una y dos veces con el espectro de DTL2	93
Figura 47	Comparación de los espectros de RMN 1H de PS obtenido con BDP (Parte superior) y DTL1 (Parte Inferior)	94
Figura 48	Distribuciones de Peso Molecular obtenidas de las reacciones de aminólisis (a) y con un exceso de fuente de radicales	96
Figura 49	(a) DPM's obtenidas en la precipitación con ciclohexano y (b) DPM obtenida en la purificación con acetonitrilo (línea continua) comparada con la DPM del prepolímero	98
Figura 50	Evolución de la concentración de DTL1 en la cinética de estireno seguida por RMN de 1H (C_6D_6 a 75 °C)	99
Figura 51	Evolución de la concentración de BDP en la cinética de estireno seguida por RMN de 1H (C_6D_6 a 75 °C) $[St]/[BDP]/[AIBN]: 23/4.2/1$	100
Figura 52	Comparación de los espectros de 1H RMN de polímeros sintetizados en presencia de DTL1 (arriba), BDP (centro) con respecto al BDB puro (inferior)	101
Figura 53	Espectro de 1H RMN de los residuos del seguimiento in situ por RMN de la cinética de estireno con DTL2 en CD_3Cl	102
Figura 54	Espectro de EPR de la reacción de estireno iniciada con AIBN en presencia de DTL1 (a), DTL2 (b), BDP(c) y sin ditiocompuesto (d) obtenidos a 75 °C	104

Figura 55 Evolución de la concentración de radicales con respecto del tiempo para estireno en presencia BDP (círculos) y DTL1 (triángulos)	106
Figura 56 Espectros de UV de PS sintetizado en presencia de DTL1 (línea continua) y sin DTL1 (.....) comparados con el espectro de UV de DTL1 (- - -) obtenidos a temperatura ambiente	109
Figura 57 Comparación de la conversión (a) y del peso molecular (b) de la polimerización de estireno en presencia de DTBT y DTL1 iniciada con AIBN a 60 °C	110
Figura 58 Comparación entre datos experimentales y simulados (líneas continuas) mediante PREDICI para la polimerización en masa de estireno iniciada por AIBN a 60 °C sin agente RAFT (a) y a diferentes relaciones molares de DTL1 (b)	112
Figura 59 Comparación de las Distribuciones de Pesos Moleculares (DPMs) entre datos experimentales y simulados mediante PREDICI para la polimerización en masa de estireno iniciada por AIBN a 60 °C a dos concentraciones de DTL1	113

Lista de Tablas

	Página
Tabla 1 Categorías de agentes RAFT de acuerdo a la naturaleza química de Z	24
Tabla 2 Rendimientos de diversos ditioésteres obtenidos a partir de reactivos de Grignard	28
Tabla 3 Rendimientos de diversos ditioésteres obtenidos a partir de P_2S_5	29
Tabla 4 Propiedades físicas de los reactivos empleados en este trabajo	38
Tabla 5 Propiedades físicas de monómeros empleados así como agente secante empleado en el proceso de destilación	39
Tabla 6 Propiedades físicas de disolventes empleados así como agente secante empleado en el proceso de destilación	40
Tabla 7 Cantidades empleadas en la reacción de copolimerización (llevada a cabo a 60 °C)	43
Tabla 8 Condiciones empleadas en la síntesis de DTL3 a partir de P_2S_5	54
Tabla 9 Valores de M_n “instantáneo” obtenidos por el ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 21	62
Tabla 10 Constantes de transferencia de DTL1 y DTL2 en la polimerización de estireno a 60 °C calculadas a partir del método de Mayo	72
Tabla 11 Valores de M_n “instantáneo” obtenidos por el ajuste lineal de los datos presentados en la Figura 31	75
Tabla 12 Valores de M_n “instantáneo” y “plateau” obtenidos a partir de la Figura 35	80
Tabla 13 Datos de conversión, peso molecular e IDP obtenidos en la polimerización de acetato de vinilo iniciada con AIBN a 60° C en presencia de DTL2 a una relación molar 300:2:1	84
Tabla 14 Variación en el número de moles de las especies identificadas por el seguimiento <i>in situ</i> de la reacción de estireno con DTL2 y AIBN por 1H NMR a 80° C	101
Tabla 15 Variación en el número de moles de las especies identificadas por el seguimiento <i>in situ</i> de la reacción de estireno con DTL3 y AIBN por 1H NMR a 80° C	102
Tabla 16 Sintaxis y constantes cinéticas empleadas en PREDICI	111

Lista de Esquemas

	Pagina
Esquema 1 Reacciones reversibles de activación-desactivación que experimenta el radical propagante P_1^* en los sistemas de PRV/C	5
Esquema 2 Desactivación temporal del radical propagante por el radical estable TEMPO	10
Esquema 3 Diversos Nitroxidos empleados exitosamente como controladores en SFRP (4-oxo-TEMPO, N-tert-butil-diethyl-fosfono-2,2-dimetil-propil N-oxido (DEPN o también conocido como SG-1)) o el 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano N-oxido (TIPNO)	10
Esquema 4 Mecanismo de ATRP	11
Esquema 5 Mecanismo de reacción de la polimerización radicalica controlada tipo RAFT	13
Esquema 6 Reacción propuesta para la terminación cruzada entre radicales propagantes y radicales intermediarios	17
Esquema 7 Ciclo de reacciones propuesto para la formación reversible de especies de 3 brazos (5) a partir de radicales propagantes de acrilato de butilo (P_k) y radicales intermediarios (4)	21
Esquema 8 Síntesis de ditioésteres mediante el uso de reactivos de Grignard	27
Esquema 9 Mecanismo de disociación de P_4S_{10}	28
Esquema 10 Mecanismo de tiónación para el caso de cetonas mediante P_2S_5 o reactivos de Lawesson	29
Esquema 11 Mecanismo propuesto en la síntesis de ditioésteres a partir de ácidos carboxílicos y tioles (o alcoholes) en presencia de P_4S_{10}	30
Esquema 12 Tritiocarbonatos cíclicos empleados hasta el momento	34
Esquema 13 Polimerización radicalica controlada mediante tiocetonas, los radicales propagantes se adicionan a al doble enlace del tiocarbonilo para formar una especie radicalica más estable	35
Esquema 14 Mecanismo de reacción en presencia de ditiolactonas	37
Esquema 15 Mecanismo propuesto para la síntesis de ditiolactonas a partir de lactonas con P_2S_5	48
Esquema 16 Ataque de radicales propagantes sobre grupos ditioéster localizados a lo largo de la cadena de polímero	64
Esquema 17 Mecanismo propuesto para la desactivación de radicales propagantes mediante la reacción de adición reversible sobre DTL1	107
Esquema 18 Posibles productos de terminación irreversible (a) entre radicales intermediarios (A) con radicales propagantes y (b) consigo mismo	108