TESIS CON CARÁCTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLÍMEROS

AUTOR: **HELVIA CONCEPCIÓN GARCÍA VALDEZ**

TITULO: **SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES Y GRADIANTE, MEDIANTE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA "VIVIENTE"/ CONTROLADA, UTILIZANDO POLIMERIZACIÓN EN MASA Y FASE DISPERSA**

ASESOR: **Dr. Ramiro Guerrero Santos** 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 de Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coah., a 25 de agosto de 2006

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Sello de la Institución

Dr. onell
Firma del Director General
del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN POLÍMEROS

TESIS

"Síntesis de copolímeros en bloques y gradiente, mediante polimerización radicálica "viviente "/controlada, utilizando polimerización en masa y fase dispersa".

PRESENTA:

HELVIA CONCEPCIÓN GARCÍA VALDEZ

Asesor:

Dr. Ramiro Guerrero Santos

Saltillo, Coahuila **Agosto 2006**

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES Y GRADIANTE, MEDIANTE POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA "VIVIENTE"/ CONTROLADA, UTILIZANDO POLIMERIZACIÓN EN MASA Y FASE DISPERSA

Presentada por:

HELVIA CONCEPCIÓN GARCÍA VALDEZ

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLIMEROS

Asesorada por:

GUERRERO SANTO.S

SINODALES

Dr.J,Qsé--ROμ{á·Torr s Lubián
e - d e k : - ·· i

Dr. Zama:so Navarro R guez
Secretario

a-tl-rG Campos
ler. Vocal

Dra. Ana Beatríz Morales Cepeda
2do. Vocal

Dra. Martha Albores Velázquez
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Agosto de 2006

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 25 de agosto de 2006

HELVIA CONCEPCIÓN GARCÍA VALDEZ

Nombre y Firma

Agradecimientos

A todo el personal del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Al ***Dr. Ramiro Guerrero Santos,*** director de esta Tesis, por su enorme paciencia y por ser una persona que trasmite su amor por la ciencia..... mil gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **(CONACYT)** por la beca otorgada para la realización de los estudios de posgrado.

A los Drs. : Román Torres, Dámaso Navarro, Guillermo López, Ana Beatriz Morales y Martha Albores por su tiempo y contribuciones en la evaluación de este documento.

A la M.C. Hortensia Maldonado Textle por su gran disponibilidad de enseñarme y ayudarme en todo momento. Gracias por su valiosa amistad.

A Imelda Vargas García y Nancy Espinosa por su asesoría y gran ayuda en la culminación de ésta Tesis.

A mis compañeros del inolvidable laboratorio B-3

Dedicatoria

Con todo mi amor y gratitud para las personas más importantes en mi vida:

Leopoldo y Rosalba, mis padres

Enrique, mi esposo

Esmeralda, mi hermana

Jaime, mi cuñado

Karla, mi sobrina

INDICE

Capítulo	Página
1.- INTRODUCCIÓN	**1**
2.- ANTECEDENTES	
2.1. Generalidades	5
2.2 Retrospectiva sobre la POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA (PR)	7
2.3 POLIMERIZACIONES VIVIENTES/CONTROLADAS	16
2.3.1 Generalidades	16
2.3.2 Características distintivas de los sistemas vivientes	18
2.3.3 Polimerización radicálica "viviente"/controlada	22
2.3.4 Terminología empleada en polimerizaciones vivientes	28
2.4 INIFERTERS	29
2.4.1 Concepto de iniferter	29
2.4.2 Clasificación de los iniferters	32
2.4.3 Síntesis de polímeros con Foto-iniferters	34
2.4.4 Síntesis de polímeros con iniferters térmicos	37
2.4.5 Compuestos azo asimétricos	37
2.4.6 Familia de los etanos hexasustituídos	39
2.4.7 Síntesis de macroiniciadores ro-funcionalizados utilizando tetrafeniletanos	42
2.5 Otras técnicas desarrolladas en la polimerización radicálica "viviente"/controlada	43
2.5.1 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)	43
2.5.2 Polimerización moderada por reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT)	45
2.5.3 Polimerización por radicales libres estables (SFRP)	47

2.6. Polimerización en fase dispersa 48
2.6.1 Antecedentes 48
2.6.2 Clasificación de los sistemas de polimerización en fase acuosa 49
2.6.3 Mecanismo de la polimerización en emulsión 50
2.6.4 Polimerización en miniemulsión 53
2.6.5 Polimerización radicálica "viviente" en sistemas dispersos 53
2.6.5.1 SFRP en polimerización en emulsión 53
2.6.5.2 SFRP en polimerización en miniemulsión 54
2.6.5.3 ATRP en polimerización en emulsión 55
2.6.5.4 ATRP en polimerización en miniemulsión 55
2.7 Aplicación de la polimerización radicálica "viviente"/controlada en la ingeniería macromolecular (síntesis de copolímeros en gradiente) 56
2.8 Objetivos 59
2.9 Hipótesis 60

3.- PARTE EXPERIMENTAL
3.1 Purificación de reactivos y solventes 61
3.2 Reactivos utilizados en la síntesis del tetrafenilsiloxietano (TPSE) 62
3.3 Monómeros 62
3.4 Metodología 63
3.4.1 Síntesis de 1,2-bis(trimetilsililoxi) tetrafeniletano (TPSE) 63
3.4.2 Polimerizaciones 63
3.4.3 Copolmerizaciones 65
3.5 Preparación de películas 66
3.6 Métodos de caracterización 66
3.6.1 Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) 66
3.6.2 Resonancia Magnética Nuclear 66
3.6.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 66
3.6.4 Morfología 67

4.- RESOLTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis del 1,2-bis(trimetilsililoxi)tetrafeniletano (TPSE) 68

4.1.1 Preparación del TPSE 68

4.1.2 Disociación térmica del TPSE 70

4.2 Utilización del TPSE y AIBN para la síntesis de macroiniciadores PMMA-ro-funcionalizados en masa 76

4.3 Utilización del TPSE para la síntesis de macroiniciadores PMMA-ro-funcionalizados en sistemas disperso 84

4.3.1 Introducción 84

4.3.2 Efecto de la concentración de TPSE en la polimerización en emulsión del MMA a 70°C 88

4.3.2.1 Evaluación del carácter "viviente" mediante la extensión de cadena del PRE-3, utilizando al MMA como segundo monómero 90

4.3.2.2 Síntesis de copolímeros en bloques utilizando al S como segundo monómero y como macroiniciador a los precursores PRE-(1,2,3) 91

4.3.2.3 Preparación de copolímeros a partir del PRE-1 mediante polimerización en masa 92

4.3.2.4 Preparación de copolímeros en bloques a partir del macroiniciador-ro-funcionalizado, obtenido en el PRE-3 93

4.3.3 Efecto de la temperatura sobre la eficiencia del TPSE en la polimerización en emulsión del MMA 96

4.3.4 Polimerización del MMA a 70°C con agitación mecánica. Utilizando diferentes modos de preparación de la emulsión 98

4.3 .4.1 Formación de copolímeros en bloque utilizando al medio de reacción del PRE-7 100

4.3.4.2 Purificación del copolímero PMMA-b-PS, obtenido a partir del macroiniciador sintetizado en el experimento PRE-7 101

4.3.5 Investigación sobre el efecto del KPS y SDS en el sistema de polimerización en emulsión 103

4.4 Síntesis de macroiniciadores co-funcionalizados mediante la polimerización radicálica "viviente"/controlada en miniemulsión 108

4.4.1 Introducción 108

4.4.2 Reacción de rniniemulsión 109

4.4.3 Formación de 1m macroiniciador mediante polimerización en miniemulsión utilizando un surfactante no iónico. 111

4.5 Síntesis de copolímeros de MMNVA mediante polimerización en miniemulsión 113

5.- Preparación de copolímeros en bloque y gradiente a partir del metacrilato de metilo y acetato de vinilo

5.1 Introducción 117

5.2 Preparación de copolímeros en bloques

5.2.1 Síntesis de macroiniciadores de PMMA 122

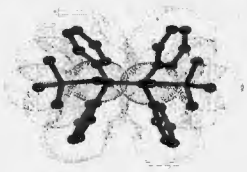
5.2.2 Preparación de copolímero en bloques de PMMA/PS utilizando macroiniciador a-co-difuncionalizado con radicales DPSM 129

5.2.3 Preparación de copolímero en bloques de PMMNPVA utilizando macroiniciador a-co-difuncionalizado con radicales DPSM 132

5.2.4 Preparación de copolímeros en gradiente de PMMA/PVA utilizando TPSE 143
5.2.5 Seguimiento de la copolimerización en masa de MMA/VA/TPSE 153
5.2.6 Seguimiento por RMN H^1 de la copolimerización del MMA/VA/TPSE 159
6. CONCLUSIONES 164
7. BIBLIOBRAFÍA 166
8. SUMARIO DE ABREVIACIONES 172
9. ÍNDICE DE ESQUEMAS 174
10. ÍNDICE DE TABLAS 176
11. ÍNDICE DE FIGURAS 178

CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA.

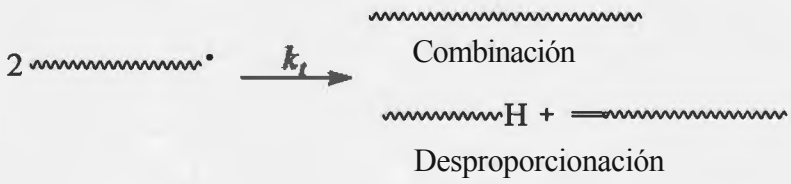
mAPITULO 1



Introducción

La polimerización radicálica convencional (PR) es el proceso comercial más imp01iante para la fabricación de resinas; más del 70% de los monomeros vinílicos **y** más del 50% de todos los plásticos son producidos industrialmente mediante este método de polimerización. Uno de los requerimientos principales de la PR es la ausencia de oxígeno, aunque ésta puede llevarse a cabo en presencia de agua **y** en un amplio intervalo de temperaturas (-80 a 250°C). Además, presenta alta tolerancia a las impurezas, lo que la convierte en un proceso altamente económico.

La formación de cadenas poliméricas en PR involucra la reacción de propagación que es interrumpida por una reacción que es llamada reacción de terminación (Esquema 1.1). Una variante de esta reacción es la reacción de transferencia de cadena. Estas dos reacciones inherentes generan cadenas inactivas **y** delimitan la generación de calor.



Esquema 1.1 Terminación de la polimerización radicálica por combinación o desproporcionación.

A pesar de actuar como moderador interno de la exotermia de la reacción, desde hace varios años la terminación del crecimiento de las cadenas en PR es considerada como una desventaja debido a que la desactivación de las cadenas en crecimiento es irremediable. En otros procesos de polimerización la reacción de terminación está caracterizada por un equilibrio químico entre una especie propagante y un contraión. Este último actúa como moderador del crecimiento según su afinidad con la cadena. Su acción puede ser considerada como una reacción de terminación reversible que permite controlar por medios externos el tiempo de vida de la cadena propagante. La conservación de la actividad de los sitios activos permite su manipulación para efectos de preparación de materiales, con características específicas.

En el caso de la PR la protección contra la reacción de terminación por un "contraradical" es imposible debido a que los radicales libres son especies neutras sin selectividad química; es decir, reaccionan entre ellos para formar especies estables extinguiendo así su capacidad de continuar el crecimiento. En consecuencia, esta reacción elimina la posibilidad de manipular los radicales libres. Por lo tanto, se entiende que en una PR se deben de generar continuamente radicales libres para mantener el consumo de monómero constante porque éstos se consumen a la misma velocidad a la que se generan.

Así que, en reacciones de polimerización iniciadas por radicales libres, el control sobre el peso molecular depende de la relación entre la concentración de monómero e iniciador y depende fuertemente de la velocidad de reacción de las reacciones involucradas (descomposición, iniciación, propagación, terminación), de la efectividad del iniciador, etc.

En cuanto a la polidisperidad (Mw/Mn) es imposible obtener valores por debajo de 1.5, típicamente se obtiene valores superiores a 2 es decir existe una amplia dispersidad en la distribución de tamaño de las cadenas. Estas desventajas no afectan la utilidad de la PR, porque para muchas aplicaciones no es necesario tener una polidispersidad baja o un determinado peso molecular.

Los artificios para delimitar la reacción de terminación y expander las posibilidades de preparación de materiales son actualmente muy variadas. En general, se agregan algunos

compuestos específicos que terminan el crecimiento de las cadenas pero, en una etapa posterior de la reacción, las cadenas son regeneradas en forma de radical libre y reintegradas al medio monomérico para continuar su crecimiento. Dado que el compuesto esta siempre presente las reacciones de terminación y regeneración radicales libres se convierte en un ciclo que a la postre da como resultado el crecimiento uniforme de cadenas sin los requisitos de una polimerización viviente.

Eventualmente, la regeneración de los radicales libres a partir de las cadenas terminadas por un agente de terminación reversible, puede ser producida, en un ambiente monomérico distinto para formar copolímeros en bloques. De hecho esto constituye la principal actividad de la PRC/PRV.

Uno de los artículos más importantes en PR fue publicado por Otsu en 1982, el cual desarrolló el concepto de *iniferter,* es decir compuestos con capacidad para *iniciar, transferir* y *terminar* reversiblemente la polimerización. En ese trabajo se descubrió que en presencia de luz había una disociación reversible de los grupos ditiocarbamatos utilizados como iniciadores, y se observó que en presencia de luz ocurría una re-disociación reversible de los grupos hemiditiocarbamatos terminales del poliestireno o polimetacrilato de metilo resultantes. Aunque las polidispersidades de los polímeros eran altas, el peso molecular se incrementaba con la conversión lo que contrastaba con las polimerizaciones iniciadas con los iniciadores conocidos hasta esa fecha, como lo eran los azo o peroxi compuestos.

Actualmente se sabe que el incremento del peso molecular con la conversión significa que el número total de cadenas es aproximadamente constante y que si la iniciación es completa las reacciones de transferencia están ausentes.

A medida que los requerimientos de los polímeros se hacen más exigentes, es cada vez más importante el control de la arquitectura y el ajuste fino de las propiedades físicas de los polímeros. Ante este escenario, ha sido de particular interés para muchos investigadores el desarrollar diversos sistemas de polimerización dentro de la polimerización radicálica, que ayuden a minimizar las reacciones de terminación y lograr obtener un cierto control sobre la

arquitectura, polidispersidad y peso molecular de los polímeros. Este tipo de macromoléculas bien definidas solamente se obtienen mediante técnicas de polimerización viviente, tal como la polimerización aniónica, difícil desde el punto de vista sintético y poco compatible con la presencia de grupos funcionales.

Posteriormente, en un intento de combinar los atributos de la polimerización aniónica viviente con las ventajas económicas de la polimerización radicálica, se han desarrollando diversos sistemas de polimerización basados en una terminación reversible de las cadenas en crecimiento (ATRP, SFRP o iníter) o polimerizaciones moderadas por adición fragmentación reversible (RAFT) que operan bajo un mismo principio básico: evitar que los macroradicales en crecimiento se encuentren y se desactiven irreversiblemente.

Por otro lado, la polimerización radicálica "viviente" ha sido ampliamente estudiada en sistemas de polimerización en masa o solución, obteniendo materiales con propiedades específicas y pesos moleculares controlados. En los últimos años los investigadores se han enfocado al estudio de la polimerización radicálica "viviente" en sistemas de polimerización en fase dispersa. Esto es debido a que la técnica de polimerización en emulsión es un proceso sencillo y ampliamente utilizado en la industria.

La síntesis de copolímeros mediante el uso de *"initers"* fue seleccionado como tema central de este trabajo de investigación. Se decidió emplear conjuntamente con la técnica de polimerización en masa, la técnica de polimerización en fase dispersa como una herramienta para obtener polímeros-ro-funcionalizados, el enlace formado entre el macroradical y el radical persistente es un enlace termolábil que puede ser utilizado en una reacción posterior para la formación de copolímeros en bloques.

2.1 Generalidades.

Entre los acontecimientos que han marcado la historia de la ciencia de los polímeros, se puede señalar el concepto propuesto por Hermann Staudinger [1,2] sobre la polimerización en cadena y el establecimiento de las ecuaciones que rigen la cinética y reactividad química propuesta por Flory [3]. Estos dos des.cubrimientos básicos representan la génesis de la ciencia misma que se ha diversificado y ha dado origen a un gran número de materiales y aplicaciones. La industria basada en estos conceptos es ahora uno de los pilares de la economía mundial. En los últimos años se han realizado avances muy significativos en el área de la caracterización fisicoquímica, con una avalancha de técnicas sofisticadas que permiten analizar polímeros con determinadas estructuras, y grupos terminales con gran precisión.

En el ámbito preparativo también se han diversificado las técnicas de fabricación, y se han sintetizado nuevas moléculas que permiten modificar las propiedades de los materiales ya existentes, así como también se ha logrado obtener un mayor entendimiento de las reactividades de las especies propagantes.

Uno de los descubrimientos que ha permitido un avance considerable, se produjo en los años 50 con el descubrimiento de las polimerizaciones vivientes. Según este concepto, es posible manipular la propagación de las cadenas y utilizar los sitios reactivos a voluntad para fabricar copolímeros con una distribución de monómeros ad hoc. Este avance fue reconocido en su época y evolucionó con el tiempo, pero se encontró con grandes problemas que hasta la fecha no se han podido sobrepasar; la selectividad de los sitios iónicos responsables de tales polimerizaciones hace imposible su aplicación a toda la gama de monómeros.

Afortunadamente un monómero puede ser polimerizado por uno o varios modos de reacción distintos, cada uno involucrando diferentes tipos de intermediarios.

La idea de que dos distintos tipos de reacciones pueden conducir a la polimeriiación del mismo monómero fue propuesta en primer instancia por Williams[4]\ en un artículo publicado en 1940 en el cual hizo hincapié en la gran diferencia entre la polimerización del estireno iniciada por $SnCl_4$ y la inducida por la descomposición del peróxido de benzoílo. Esto demostró claramente que el mismo monómero era polimerizado por dos diferentes modos de reacción, más tarde estas dos reacciones fueron identificadas como catiónica y radicales libres[5]_ A partir de ese momento el concepto de polimerización catiónica utilizando iones carbenio fue completamente establecido. Posteriormente se estableció el concepto de polimerización aniónica utilizando carbaniones.

El impulso final que revolucionó los estudios de la polimerización aniónica fue dado por Szwarc[6] en 1956, fue perpetuado por quien describió que la polimerización homogénea del estireno e isopreno iniciada por una transferencia electrónica, y consecutivamente demostró la falta de reacciones de terminación y transferencia de cadena en este proceso. Esto condujo a introducir el concepto de polímeros vivientes. Staveli[7]l reportó el descubrimiento de la polimerización estereoespecífica del isopreno iniciada por litio metálico, en disolventes hidrocarbonados produciendo el cis-1,4-poliisopreno, a partir de esta fecha el desarrollo de la polimerización aniónica ha progresado de manera exponencial. En este capítulo se hace una revisión de la polimerización radicá.lica y de las estrategias utilizadas para vencer algunas de sus limitaciones.

2.2 Retrospectiva sobre la POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA {PR)

El requerimiento básico para una reacción de polimerización es que cada molécula de monómero sea capaz de enlazarse a dos o más moléculas de monómero por una reacción química; es decir, los monómeros deben ser al menos bifuncionales. Si este requerimiento se satisface hay muchas reacciones químicas que pueden ser usadas para realizar una polimerización. En esta sección se discutirá con detalle las reacciones de polimerización iniciadas con radicales libres utilizando monómeros conteniendo un doble enlace C= C conocidos como monómeros vinílicos.

La polimerización radicálica comprende cuatro etapas básicas:

(1) *Iniciación.* Es la etapa en la que se generan los radicales libres a partir de una molécula de iniciador. Ésta etapa, está compuesta de dos reacciones, la creación de un radical libre por la disociación homolítica del iniciador y la reacción de este radical libre con una molécula de monómero para formar un nuevo radical monomérico. Ésta adición tiene lugar al carbono menos sustituído del doble enlace, formando un radical sobre el carbono más sustituído, estabilizado por resonancia e hiperconjugación[8].

(2) *Propagación.* Es la etapa en la que se produce la adición sucesiva de moléculas de monómero sobre el radical formado en la etapa 1 para edificar la macromolécula. Los factores que gobiernan esta etapa son la velocidad y la especificidad de la adición radicálica.

(3) *Terminación.* Es la reacción que representa el cese del crecimiento de los radicales propagantes. Dicho cese puede ocurrir de manera monomolecular cuando la viscosidad del medio impide que dos radicales libres propagantes reaccionen, pero la terminación más frecuente es la reacción entre dos radicales libres que produce su extinguimiento. Las reacciones involucradas son la combinación o la

desproporción (dismutación) entre radicales. Estos tipos de terminación pueden ocurrir simultáneamente.

(4) *Transferencia de cadena.* Es una reacción de terminación en la que se produce el cese del crecimiento de la cadena propagante pero en la que los radicales libres no se extinguen sino que se transfieren a otras moléculas (monómero, polímero, agente de trasferencia, solvente, etc.) quienes reinician el crecimiento y forman una nueva cadena.

Una característica distintiva de la polimerización radicálica es que las reacciones de iniciación, propagación y terminación (incluido el modo de terminación por transferencia) se llevan a cabo simultáneamente. Las etapas que componen el mecanismo de polimerización así como las expresiones de velocidad correspondientes se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Etapas del mecanismo general de la polimerización radicálica y sus expresiones cinéticas[9]

Etapa	Expresión de velocidad	Constantes de velocidad
(l)Iniciación		
$I — I \xrightarrow{kd} \bullet\bullet\ 2I\text{-}$	$V_d = k_d[I\cdot]$	$k_i[M] > k_t$
$r + M \xrightarrow{k_i} \bullet\bullet\ r_1\cdot$	$V_i = -d[I\bullet]/dt = 2fk_{d}[I]_0$	$k_d < 10^{-5\pm1} s^{-1}$
	f = eficiencia del iniciador.	
(2)Propagación		
$P_1^{\bullet} + nM \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^{\bullet}$	$V_p = -d[M]/dt = k_p[P\bullet][M]$	k_i,-$10^{3\pm1}$ mol/L · s
	$[P\cdot] = (fk_{d}[I]_0/k_t)^{1/2}$	
(3)Terminación		
$P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$ combinación	$V_t = -d[p]/dt = 2k_t[P\cdot]^2$	k.-$10^{7\pm1}$ mol/L · s
$P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_n = + P_m\text{-}H$ dismutación ó desproporcionación	$k_t = k_{tc} + k_{td}$	
(4)Transferencia de cadena		
$p + T \xrightarrow{k_{tr}} P_n + T\cdot$	$V_{tr} = -d[P_n\cdot] = k_{tr}[P_n\cdot][T]$	$4\text{-}10^{4\pm1}$ mol/L · s

Donde I·, I-I, M, nM, P·(cualquier subíndice), P(cualquier subíndice), y T representan a un radical libre, un iniciador, una molécula de monómero, un número n de moléculas de monómero, un radical polimérico, una molécula de polímero y un substrato no radicálico, respectivamente.

Dado el intervalo de valores de la constante de iniciación, ésta figura como la etapa que limita la velocidad global de polimerización. Pero, contrariamente a la creencia popular, la generación lenta de radicales es importante debido a que las reacciones de terminación se producirían de manera inminente cuando la concentración instantánea de radicales libres se encuentra por arriba de una cierta concentración crítica [P·]*. Cuando se sobrepasa [P·]*, las cadenas terminan rápidamente su crecimiento sin llegar a formar polímero de alto peso molecular.

Por lo tanto, la generación de radicales libres debe producirse a una velocidad tal que las cadenas generadas puedan alcanzar un tamaño apropiado, manteniendo siempre una cantidad de iniciador como fuente de radicales libres para sustentar el consumo de monómero.

Existen diversas formas de producir radicales libres capaces de iniciar la polimerización, por ejemplo, la iniciación química, el método redox, iniciación térmica y reacciones fotoquímicas. En este trabajo se describe la iniciación química debido a que es la forma de iniciación que se utilizó.

La *iniciación química,* es producida por la acción de una molécula generadora de radicales libres, conocida como iniciador. Los iniciadores son substancias que poseen enlaces con bajas energías de disociación susceptibles de descomponerse térmicamente. La velocidad de descomposición del iniciador presenta una gran dependencia con la temperatma. En la Tabla 2.1 se muestra el intervalo de valores de la constante de disociación (k_d), en el que caen las constantes de los principales iniciadores peroxídicos. Este método de iniciación es el más utilizado a nivel industrial.

Un hecho muy importante en la iniciación es que no todos los radicales que proceden de la primera etapa son capaces de acceder a la segunda, sea cual sea el sistema de iniciación. Los radicales antes de difundirse en el medio y reaccionar con el monómero pueden reordenarse, fragmentarse o reaccionar entre ellos en lo que se ha denominado *"efecto caja"* [10-12]. Ésta es la afectación que resienten los radicales en el instante que precede de la homólisis del enlace lábil de un iniciador por las moléculas de su entorno. El par de radicales generados se encuentran atrapados en una caja de moléculas de monómero o disolvente y enfrentados a la disyuntiva de transponerse para generar una molécula estable y un nuevo radical o bien romper la barrera que le anteponen las moléculas circundantes para alejarse de su radical homónimo.

El alejamiento de los dos radicales les permite aumentar la posibilidad de participar en la reacción de iniciación; es decir, de aumentar el factor de eficiencia f Fuera de la *"caja"* se aumenta la probabilidad de que los radicales encuentren una molécula de monómero e inicien la formación de una cadena. Esta descripción es apropiada para la situación que prevalece a bajos valores de conversión y se ve modificada por la viscosidad del medio a mayores conversiones.

Siendo la descomposición del iniciador la etapa limitante de la velocidad de iniciación V_i, la expresión que describe el consumo de monómero por los radicales primarios deberá contener la constante de disociación, k_d, la concentración del iniciador y f

$$V_i = -d[I]/dt = 2fk_d[I]_0$$

Los valores típicos del factor de eficiencia caen en el intervalo de 0.3-0.8; es decir, en promedio sólo cerca de la mitad de los radicales generados participan en eventos de iniciación que culminan con la formación de una cadena.

La etapa de iniciación consume una molécula de monómero por cada cadena, mientras que la etapa de propagación consume n-1 moléculas de monómero. El n-1 representa típicamente un valor de 1000-3000 moléculas, mismas que se encadenan en una fracción de segundo.

La velocidad de propagación es muy rápida comparada con la etapa de iniciación y produce cadenas de polímero de alto peso molecular. Los valores típicos de la constante de propagación son k_p $10^{3\pm1}M^{-1}s^{-1}$. La concentración de radicales libres propagantes, [P·] está establecida por el equilibrio entre la velocidad de iniciación y la velocidad de terminación, y es aproximadamente igual a $10^{-8\pm1}M$.

En una homopolimerización, la propagación o crecimiento de una cadena es generalmente desdefiada debido a que se concibe un solo tipo de adición. Por ejemplo, la representación del poliesireno; $(CH_2\text{-}CHPh)_n$ indica que sólo la adición *cabeza-cofa* puede ocurrir durante la etapa de propagación, debido a que la adición se realiza sobre el carbono menos sustituido del doble enlace, ya que el radical que así se produce es más estable tanto estérica como electrónicamente, resultando imposible la adición cabeza-cabeza.

Sin embargo, para algunos monómeros la propagación es una mezcla de adiciones Markovnikov y anti-Markovnikov que generan "imperfecciones". El caso del cloruro de vinilo es un ejemplo, en donde la proporción de adiciones sobre el carbono a representa el 15 % del total de las adiciones producidas para formar una cadena de PVC. Así, el PVC tiene una microestructura compleja imposible de representar por la manera habitual, $(CH_2\text{-}CHCl)_n$. Las imperfecciones en la microestructura son probablemente la fuente de su inestabilidad química, lo mismo ocurre para otros polímeros pero en menor proporción.

Las adiciones de monómero a wla cadena en crecimiento suceden hasta alcanzar un tamaño promedio denominado tamafio de cadena cinética, o A. Este tamaño es representativo de las condiciones bajo las cuales se forman las cadenas. Por ejemplo, fuera de los efectos de viscosidad (baja conversión) la polimerización del estireno iniciada con un peróxido a 60 ºC producirá cadenas de Al mientras que la misma polimerización realizada a una temperatura de 80 ºC producirá cadenas de A2. Dado que la descomposición del iniciador es más rápida a 80 ºC, la disposición de radicales primarios será mayor, por lo tanto la reacción de terminación será más probable y el tamafio alcanzado (ll_2) será menor al que se alcanza a 60ºC en donde existirá mayor posibilidad de crecer y alcanzar ll_1.

El tamaño de cadena cinética es independiente del modo de terminación; es decir, el peso molecular observado será igual a 2), si la terminación ocurre por combinación y será igual a), para el caso en que la propagación termine por dismutación. Dado que no existen polimerizaciones que operen exclusivamente por uno u otro modo de terminación, el tamafio final de las cadenas, depende del balance de ambos modos de terminación.

La polimerización conjunta de dos o más monomeros es una de las grandes ventajas de la polimerización radicálica. En este caso, la propagación da como resultado, materiales cuya composición depende de la habilidad relativa de los monomeros involucrados para incorporarse en la cadena.

La reacción de terminación es la más difícil de estudiar debido a que involucra vanos mecanismos que operan simultáneamente. Sin embargo, se sabe que el proceso de terminación dominante en la mayoría de los monómeros --en ausencia de agentes de transferencia e inhibidores- es la reacción de terminación bimolecular entre dos radicales. Un factor que complica enormemente el entendimiento exacto de esta reacción es la viscosidad de las soluciones poliméricas por lo que la reacción de terminación es aún un punto de controversia.

El análisis de la literatura revela un marcado desacuerdo en los valores reportados para la constante de terminación k_t, aún en polimerizaciones de los monómeros más comunes. El factor que más alienta esta disparidad es que la terminación bimolecular de radicales es un proceso controlado por la difusión[IJ-IG]. Esto significa que la constante de la velocidad de reacción kl es afectada por el tamaño de las especies reaccionantes y por los factores que afectan la viscosidad del medio de reacción.

Tales factores incluyen la conversión de monómero, el tamaño de la cadena, la calidad del disolvente, etc. Lo anterior es contrario a lo que generalmente se asume en la determinación analítica de la velocidad de polimerización; es decir, se asume que k_μ y k_l son independientes del número de unidades de monómero contenidas en el radical propagante.

De hecho, a altos valores de conversión, la polimerización radicálica presenta un comportamiento complejo. Por arriba de un cierto valor de conversión (20-40%) la velocidad de polimerización empieza a incrementar y alcanza niveles de un orden de magnitud más grandes que los valores obtenidos a baja conversión (>5%). El régimen de incremento en la velocidad de polimerización esta acompañado de un incremento en el peso molecular, y de la producción de calor.

En la PR la terminación bimolecular está controlada por la difusión de las cadenas durante todo el curso de la reacción; a bajas conversiones esta limitada por la difusión segmenta! y altas conversiones por la difusión traslacional.

La reacción de terminación involucra tres pasos; (a) dos radicales migran vía difusión traslacional hasta converger en un punto del reactor y reaccionar; por otro lado es necesaria una difusión (b) segmenta! o reorganización interna de los segmentos de la cadena próximos al extremo radical para que éste pueda funcionar. Finalmente, (c) los radicales vencen la barrera de activación química y reaccionan. Para todos los casos, la energía de activación en la reacción de terminación es muy pequeña.

El incremento en la población de las especies propagantes y el incremento en la concentración de polímero llevarían a una disminución de la constante de terminación k_t con la conversión, (Figura 2.1). Los últimos tratamientos a la cinética de la PR asumen, que la eficiencia del iniciador f y la constante de velocidad de descomposición del iniciador k_d no dependen de la conversión. En realidad dependiendo del iniciador y de las condiciones de polimerización, los valores de f y k_d pueden disminuir con la conversión debido a un incremento del *efecto caja*. Se ha propuesto que la constante de velocidad de la reacción de propagación, k_p podría también disminuir debido a que la difusión del monómero se convierte en la etapa limitante.

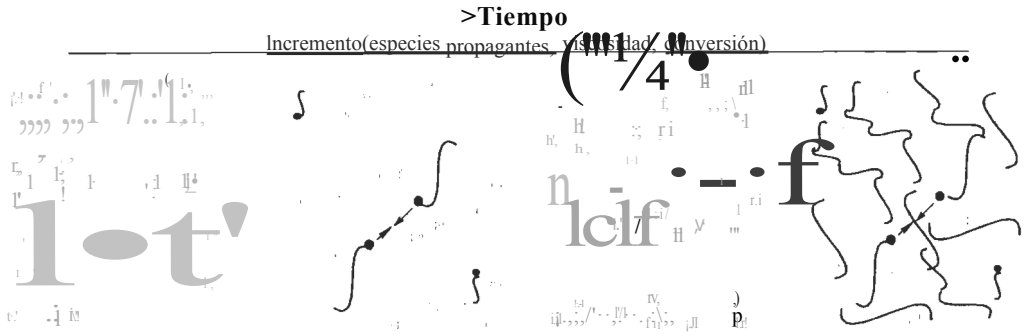


Figura 2.1 Representación esquemática de la polimerización radicálica a diferentes tiempos.

A medida que progresa la polimerización la viscosidad del medio aumenta, produciendo una disminución de la difusión traslacional y por consiguiente de k_l, las cadenas en crecimiento presentan una mayor dificultad de encontrar una especie reactiva y terminar (Figura 2.1). Es importante hacer notar que la mayoría de los polímeros son producidos en presencia de moderadas a altas cantidades de polímero (sólo una pequeña fracción de polímero puede ser formada en condiciones diluidas en las que las cadenas no se sobreponen).

Un incentivo adicional es la tendencia de la industria a producir polímeros en reactores continuos que contienen un polímero como una fracción importante de su carga. Atmque se entiende que el efecto gel resulta en una disminución de la reacción de terminación aún no se entiende la razón exacta de dicha disminución.

La reacción de transferencia de cadena es una reacción de terminación que no tiene efecto sobre la velocidad de polimerización, debido a que la concentración de radicales libres no se ve afectada. Sin embargo, los efectos de viscosidad pueden cambiar dramáticamente la frecuencia de estas reacciones debido a la falta de movilidad de los macroradicales y al aumento de la concentración de polímero. En polímeros sensibles a esta reacción como el poli(acetato de vinilo) la ocunencia de esta reacción resulta en polímeros ramificados. La reacción de trasferencia de cadena tiene una gran utilidad en la industria. La adición ex profeso de agentes de transferencia (AT) en un reactor sirve para reducir el peso molecular y así controlar las propiedades reológicas de las resinas.

Debido a la simplicidad de las condiciones de reacción y la baja selectividad de los radicales libres, la polimerización radicálica es un método popular que permite obtener un gran número de resinas con pesos moleculares moderados por la relación de las concentraciones de monómero e iniciador. Una característica distintiva de este método es que las reacciones que componen el mecanismo de formación de cadenas ocurren simultáneamente además, la velocidad de las reacciones individuales se ven afectadas por la viscosidad del medio.

Esto hace extremadamente complicado el tratamiento matemático de la reacción y sólo se pueden obtener expresiones de velocidad asumiendo que las reacciones elementales son independientes de la longitud de la cadena y de la viscosidad. A pesar de esta complicación, la PR goza de la preferencia de los productores debido a su economía. Por ello, la PR es el método de fabricación de una gran cantidad de polímeros y copolímeros de comodidad.

Desde hace más de dos décadas se ha dado una nueva corriente de renovación de la PR. Los trabajos han dado origen a la nueva era del método basada en la disminución de los eventos de terminación o cese del crecimiento de cadenas. Se han puesto en práctica varias estrategias para evitar que las cadenas propagantes se desactiven. Estas consisten en agregar moléculas de diversa índole que tienen como función terminar el crecimiento de las cadenas antes de que estas se desactiven mutuamente. Las cadenas quedan desactivas pero, a diferencia de la terminación entre cadenas, el enlace formado por la cadena propagante y la molécula agregadas de manera ex profesa se disocia ulteriormente regenerando el rnacroradical quien reinicia su crecimiento.

Cuando las condiciones de reacción son cuidadosamente elegidas, la *terminación reversible* mencionada arriba entra en una etapa cíclica, y da origen a polímeros que crecen simultáneamente en una forma similar a las polimerizaciones iónicas vivientes reportadas hace más de 50 años. La gran ventaja de esta nueva versión de la PR es que se pueden conseguir arreglos de dos o más monómeros en forma de bloques. Las propiedades de estos últimos - dependientes de la microseparación de fases - son diferentes a las propiedades de los copolímeros que se obtienen por la polimerización simultanea (copolimerización) de dos monomeros.

Los trabajos sobre la *terminación reversible* se han publicado en los últimos 20 años, pero sólo desde 1995 se han encontrado los aditivos que efectivamente controlan el crecimiento de las cadenas. La primera generación de estos aditivos es aún imperfecta, pues aunque efectivamente minimizan los eventos de terminación, imparten características indeseables a los polímeros finales.

La imagen de la polimerización radicálica como método asequible y como vía para la producción de polímeros de bajo costo ha ido modificándose poco a poco. Ahora, es posible obtener materiales con propiedades únicas, debido a la universalidad de los radicales libres para formar polímeros a partir de los más de 100 monómeros disponibles comercialmente. Los materiales producidos pueden encontrar aplicaciones de alto valor agregado.

Las nuevas variantes de la polimerización radicálica o *polimerización radicálica viviente* permiten la preparación de una amplia gama de materiales que son de difícil preparación, o bien no son abordables mediante otras técnicas de polimerización. A continuación se describen las características generales de las polimerizaciones vivientes y luego se trasponen los conceptos a las polimerizaciones iniciadas por radicales libres.

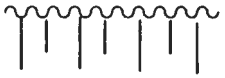
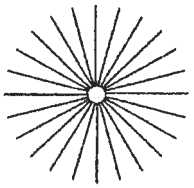
2.3 Polimerizaciones vivientes/controladas.

2.3.1 Generalidades

El término polimerización viviente fue utilizado por primera vez en 1956 para describir una polimerización en cadena, que procedía en ausencia de reacciones de terminación o transferencia [7,15]. Según este concepto, en un sistema de polimerización viviente ideal, cada cadena mantiene la capacidad de crecer infinitamente mientras exista monómero. A partir de ese año, el número de publicaciones sobre las polimerizaciones vivientes tuvo un crecimiento exponencial y en nuestros días las polimerizaciones iónicas vivientes son la base de una industria multimillonaria: la de los elastómeros.

Un resumen de las variaciones en estructura de los polímeros obtenidos en polimerizaciones vivientes y sus aplicaciones se presenta en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Principales estructuras macromoleculares obtenidas mediante sistemas de polimerización vivientes[18].

Polímero	Aplicación
OH Polímero monofunctionalizado	Agentes dispersantes. Síntesis de macromonómeros.
HO OH Polímero a,oo- difuncionalizados	Síntesis de elastómeros. Extensión de cadena. Agentes de entrecruzamiento.
r v v v v v - - - Copolímero en bloques AB	Agentes dispersantes. Compatibilizadores para mezclas poliméricas.
 Copolímero en bloques ABA	Elastómeros termoplásticos.
 Copolímero Injertado	Elastómeros. Adhesivos.
r v \ J V V V V V V V V '\ . , Peine	Elastómeros. Adhesivos.
 Estrella	Control reológico Agentes de reforzamiento
O Cíclico	Control reológico

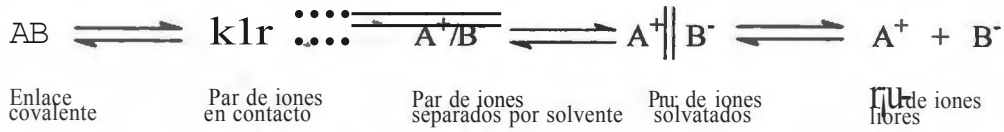
El método de polimerización viviente es una herramienta insustituible para diseñar macromoléculas; permite preparar polímeros con extremidades reactivas (o funcionales), así como polímeros y copolímeros en forma de peine, estrella, dendrítica o simplemente copolímeros en bloques. Los materiales preparados utilizado una polimerización viviente en

condiciones apropiadas superan a las propiedades de los polímeros que se pueden obtener con los mismos monómeros utilizando las polimerizaciones convencionales o no vivientes.

2.3.2. Características distintivas de los sistemas de polimerización viviente.

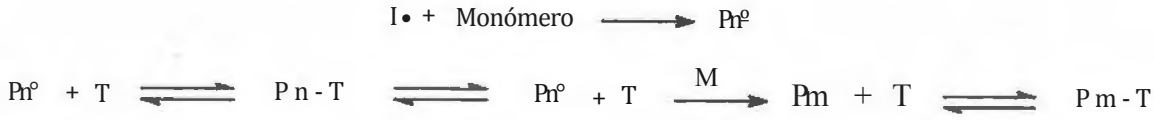
El concepto de *Terminación Reversible* utilizado en polimerizaciones radicálicas con características vivientes, esta inspirado en las polimerizaciones iónicas en las cuales las cadenas en crecimiento llevan asociada una carga negativa (carbanión) o carga positiva (carbocatión) conocido como contraión.

En dichas polimerizaciones, el grado de interacción entre el catión y el anión (par iónico) son afectadas por la temperatura y la polaridad del solvente y/o monómero. La interacción varía de acuerdo al espectro de ionizidades de Winstein[19] (Esquema 2.1); la velocidad de polimerización aumenta proporcionalmente a la disociación así como, el peligro de que los iones participen en reacciones de terminación debido a la desprotección del contraión.



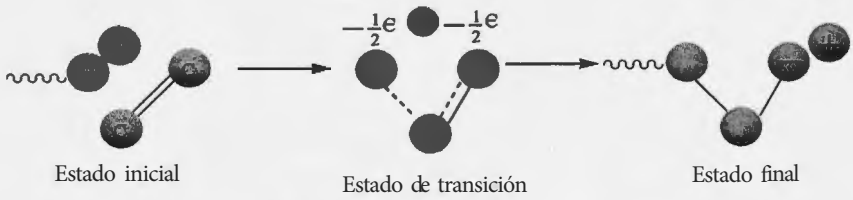
Esquema 2.1 Espectro de Ionizidades de Winstein.

En este espectro, el par de iones en contacto $A+f^{f}$ y el par de iones libres $A^{+} + f^{f}$ corresponderían a la especie desactivada por *terminación reversible* P_{n}-T ó Pm-T, y a los radicales libres Pn• ó Pm•, producidos por la disociación del enlace covalente formado durante la reacción de terminación reversible, respectivamente. Esquema 2.2



Esquema 2.2. Principio de una polimerización Radicálica Viviente: la terminación Reversible.

La dinámica de las reacciones de inserción de una molécula de monómero dentro de un par iónico (propagación aniónica) así como la de intercambio entre especies activas e inactivas en una polimerización radicálica (Esquema 2.3) es muy importante para la cinética de la reacción. En ambas el intercambio de especies activas-no activas depende del grado de asociación y es determinante para el grado de control que se puede tener sobre la reacción.



Esquema 2.3. Representación esquemática de la adición de un monómero vinílico a un par iónico [20].

Por ejemplo en una polimerización radicálica, si la energía de enlace Pm-T es suficientemente alta, se evitaría la reversibilidad de la reacción (inhibición), y un enlace débil permitiría a los radicales libres disociarse fácilmente y, eventualmente, participar en reacciones de terminación irreversibles con otros radicales.

Los sistemas vivientes conducen a polímeros y copolímeros bien definidos con grados de polimerización predeterminados por la relación de la concentración de monómero consumido, y la concentración inicial del iniciador $DPn = \Delta[M]/[I]_0$. Se obtienen polidispersidades cercanas a la distribución de Poisson (DP_w/DP_0 1 + $1/DP_0$) y se ejerce un completo control sobre la naturaleza de los grupos terminales; es decir, sobre la funcionalización [21,22].

Sin embargo, la ausencia de reacciones de terminación de cadena no garantiza por si sola la preparación de materiales bien definidos; existen factores importantes que pueden conducir a desviaciones con respecto al sistema ideal. Por ejemplo, la iniciación no sincronizada de todas las cadenas, producida por la baja velocidad de la reacción de iniciación, conduce a polímeros con pesos moleculares más altos a los valores esperados y amplias polidispersidades. También,

una baja velocidad de intercambio entre especies activas e inactivas puede dar como resultado curvas de distribución de pesos moleculares multimodales.

En las Figuras 2.2 y 2.3 se ilustran los comportamientos típicos para sistemas vivientes y las desviaciones correspondientes. Para simplificar el análisis, cada tipo de desviación será considerada individualmente. Se asume que las condiciones iniciales son $[M]_0$= 1 mol/L, [I]o= O.O1 mol/L, y las constantes de velocidad de iniciación, transferencia, y terminación son 100 veces más pequeñas que la constante de velocidad de la propagación (k_p= 1 mor'Ls-^{1}).

Los sistemas vivientes/controlados poseen las siguientes características (23-26):

- Linearidad de las curvas cinéticas en coordenadas semilogarítmicas (ln$[M]_0$/[M] *vs.* tiempo) si la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de monómero. La aceleración en tal gráfica es una indicación de una lenta iniciación, mientras la desaceleración podría indicar terminación o desactivación del catalizador. La línea continua en la Figura 2.2 indica un número constante de sitios activos. Las reacciones de transferencia no tienen efecto en la cinética.

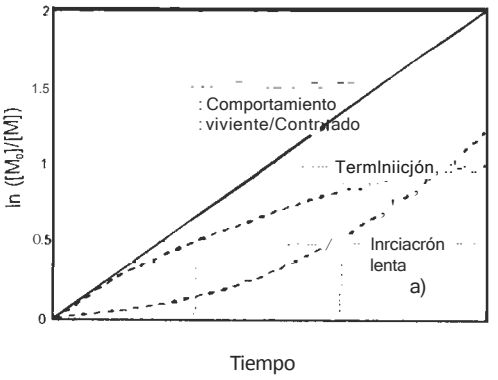


Figura 2.2 Efecto de una velocidad de iniciación baja, terminación unimolecular, cinéticas para (M]o= 1 mol/L, (J]o= 0.0 I mol/L y las constantes de velocidad de iniciación y terminación son 100 veces más pequeñas que la de propagación.

- Evolución lineal del peso molecular con la conversión; Un peso molecular más bajo que el predicho por la relación ó[M]/$[1]_0$ indica que existen reacciones de transferencia mientras que, un peso molecular más alto podría indicar ineficiencia del iniciador o

terminación bimolecular. La línea continua indica un número constante de cadenas incluyendo aquellas en crecimiento y las desactivadas de manera temporal(Figura 2.3).

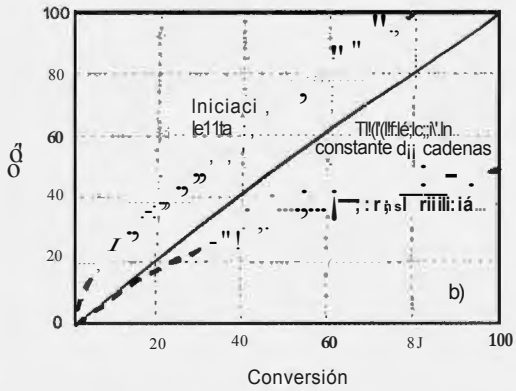


Figura 2.3 Efecto de una velocidad de iniciación baja, transferencia al monómero, cinéticas para $[M]_0$= 1 mol/L, $[I]_0$= 0.0 1 mol/L y las constantes de velocidad de iniciación y transferencia son 100 veces más pequeñas que la de propagación.

- La polidispersidad (Mw/M_O) debería disminuir con la conversión en sistemas donde las velocidades de iniciación e intercambio son altas, y se incrementa con la conversión cuando la contribución de las reacciones de terminación se hacen significativas.

- La tasa de funcionalización no se ve afectada por una baja velocidad de iniciación, pero es reducida cuando los eventos de rompimiento de cadena (terminación/transferencia) son más frecuentes.

En resumen, las reacc10nes de terminación tienen una gran importancia para el diseño macromolecular, la eliminación de esta reacción del mecanismo de formación permite diseñar polímeros y copolímeros con características bien definidas a condición de que la etapa de iniciación sea tan rápida como la propagación.

En otros términos el iniciador debe ser consumido en el menor tiempo posible para poder formar polímeros de tamaño uniforme. Por otro lado, mientras mas rápido sea el equilibrio entre las especies activas e inactivas mayor será la velocidad de consumo de monómero.

Actualmente sólo algunos casos se ciñen a la definición de una polimerización viviente ideal. Estos casos caen dentro de la polimerización iónica.

Para ser más especifico en las definiciones, es habitual clasificar las polimerizaciones vivientes en polimerizaciones controladas y no controladas. En el primer caso, el iniciador es conswnido antes que la conversión de monómero sea alta (preferentemente antes que sea mayor al 4%) y en el que la reacción de intercambio es muy rápida. En este caso se obtiene un perfecto control sobre los polímeros y uno se refiere usualmente a esta polimerización como *viviente/controlada.*

En el caso contrario; es decir, en el que el iniciador no es consumido rápidamente, la iniciación tiene lugar a todo lo largo de la reacción y se producen así nuevas cadenas a cada instante. En este caso se pueden aprovechar las características vivientes para formar --por ejemplo-- copolímeros en bloques, pero no se observará ningún control sobre el peso molecular ni sobre su distribución.

A esta fecha numerosos investigadores se han involucrado en el desarrollo de diversos tipos de polimerización "viviente" basados en la desactivación reversible de las cadenas en crecimiento, con el propósito de disminuir las reacciones de terminación bimolecular y/o transferencia de cadena [27-32]. En la sección siguiente se hace w1 breve recuento de las investigaciones más relevantes.

2.3.3 Polimerización radicálica "viviente"/controlada.

La polimerización radicálica "viviente"/controlada (LRP/CRP), es una de las áreas que ha tenido un rápido desarrollo en el área de la Química, con una amplia gama de aplicaciones comerciales. El control que ejerce sobre la polimerización tiene raíces en la polimerización aniónica[33-35], debido a que ofrece un control similar sobre el proceso sintético, pero con más baja precisión. Pero con la ventaja de que este procedimiento puede ser conducido bajo condiciones menos estrictas de operación y es aplicable a un gran número de monómeros. En contraste con la polimerización aniónica viviente, el control sobre la polimerización depende de la capacidad de crear un equilibrio dinámico entre las especies activas y las durmientes[36-37].

La polimerización radicálica "viviente", existe formalmente desde 1982 año en el que se describió el concepto, pero los sistemas que dieron auge a esta metodología se publicaron en 1993 para el caso de los radicales libres TEMPO y en 1995 para los sistemas de ATRP a base de cobre y de Rutenio. La versión más reciente de este tipo de polimerización, RAFT, se publicó en 1998. Estos años son en los que se han publicado los trabajos más referenciados. Sin embargo, existen muchos otros precedentes poco citados en los que la idea de la reversibilidad se hacía patente.

En particular, los trabajos centrados en la inhibición y retardo de las polimerizaciones publicados por Bamford[38]. Los químicos orgánicos han jugado un papel importante en el descubrimiento de las reacciones reversibles por ejemplo el caso de la reacción de Kharasch[39]. Así como los investigadores que habiendo trabajado en polimerizaciones catiónicas vivientes vieron la posibilidad de transferir los conceptos de la reacción de intercambio a la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP).

La polimerización radicálica "viviente"/controlada es una de las áreas que ha tenido un mayor auge en la ciencia de los polímeros en los últimos años. La Figura 2.4 (usando SciFinder Scholar 2004) expresa que entre los años 1995 - 2004, el número de publicaciones ha tenido un incremento dramático. Ahí, se puede observar la evolución de las tres principales técnicas de la polimerización "viviente" controlada. A saber, la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP), polimerizaciones reversibles mediante radicales nitróxido (NMP) que incluye la polimerización por radicales libres estables (SFRP) y la polimerización moderada por reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT).

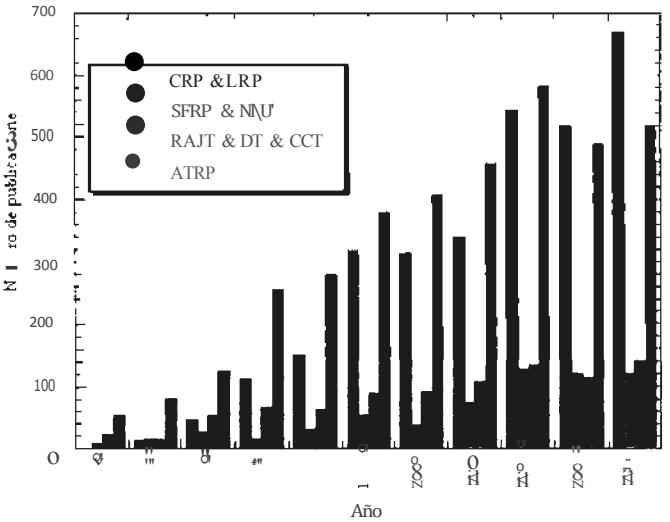


Figura 2.4, Número de publicaciones anuales de los diferentes métodos de LRP/CPR, de acuerdo al SciFinder Scholar, búsqueda 15 de Enero 2005,

La gráfica fue construida de la base de datos Scifinder Acholar, empleando los términos ATRP, RAFT, y NMP o SFRP, tomando como criterio que dichas abreviaciones o sus significados aparezcan en el título de la publicación, Se puede observar que el número total de publicaciones tienen un incremento exponencial desde 1995 se observa también que la técnica que ha recibido más atención es la ATRP con un notable incremento en el número de publicaciones entre 1995 y 2004, A partir de 1998 fecha de la aparición de la polimerización RAFT el número de publicaciones se ha incrementado a una velocidad considerable pero no a la que ha tenido la ATRP, en realidad tanto la ATRP como sus competidores son importantes a nivel industrial.

Tomando como base de las solicitudes de patentes las aplicaciones protegidas, cubren un amplio espectro entre las que puede citar son: los recubrimientos, adhesivos surfactantes no iónicos, dispersantes, elastómeros termoplásticos, membranas, productos para la belleza, detergentes, copolímeros en bloques, medicamentos, geles e hidrogeles, lubricantes y aditivos, polímeros híbridos conteniendo pat1es inorgánicas e orgánicas, y otras aplicaciones hi-tec relacionadas con aplicaciones biomédicas y electrónicas, Para estas aplicaciones las tres técnicas de polimerización radicálica viviente han encontrado utilidad.

Las razones por las cuales ha habido una gran actividad en el área de la polimerización radicálica "viviente"/controlada son debido a que esta polimerización iniciada por radicales libres es el proceso comercial más importante y menos exigente para preparar polímeros y copolímeros y que puede ser aplicado a una gran variedad de monómeros vinílicos bajo condiciones sencillas de reacción y se puede preparar un número infinito de materiales con propiedades dependientes de la proporción de los monómeros constituyentes. En las técnicas de terminación o transferencia reversible mencionadas (ATRP, SFRP, RAFT), se combinan la facilidad y versatilidad de la polimerización radicálica convencional, para dar lugar a materiales novedosos bajo condiciones acequibles.

En todos los métodos de polimerización en cadena (radicálica, iónica, coordinación) se producen reacciones de terminación bimolecular y reacciones de transferencia de cadena (conocidas como reacciones de rompimiento de cadena) debido a la alta reactividad de centros de propagación. Estas reacciones pueden ser espontáneas o bien producidas con la adición de agentes núcleo o electrófilos. Sólo en algunos casos particulares las polimerizaciones aniónicas -llamadas polimerizaciones vivientes- ocurren sin reacciones de terminación espontánea. Las polimerizaciones vivientes son de gran importancia debido a que sólo por este medio, la adición secuencial de dos o más monómeros conduce a copolímeros en bloque. En el Esquema 2.4, se representa la formación de copolímeros en bloques sin especificar la naturaleza del centro propagante.

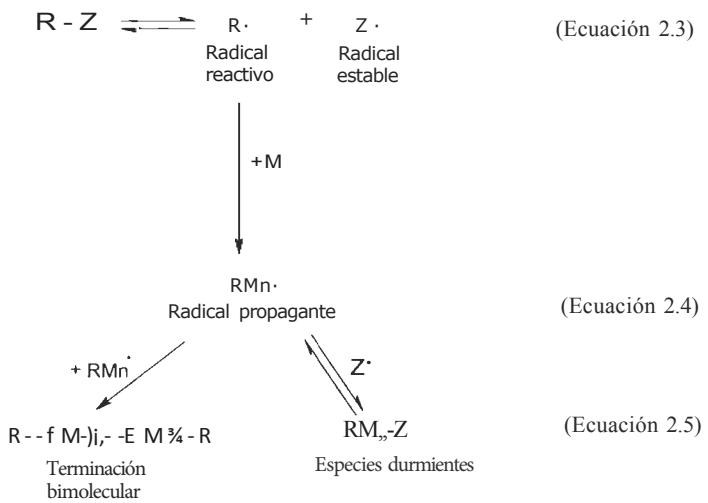
$$I^* \xrightarrow{A} I-A_n^* \xrightarrow{B} I-A_n-B_m^* \qquad \text{(Esquema 2.4)}$$

Una especie reactiva I* inicia la polimerización del monómero A. Cuando la conversión del monómero A es total, los centros reactivos se mantienen intactos debido a la ausencia de reacciones de terminación de cadena. La adición de un segundo monómero B, conduce a la formación de un copolímero en bloques. Antes de desactivar la reacción con un reactivo apropiado, es posible continuar la propagación por la adición de un tercer monómero. La situación es muy diferente para una polimerización radicálica convencional (no viviente). En

este caso, el tiempo de vida media de los radicales propagantes es del orden de unos pocos segundos, debido a que ocurren inevitablemente reacciones de terminación de cadena.

En las nuevas técnicas de polimerización radicálica, se nurnm1zan las reaccwnes de terminación de cadena, lo que prolonga la escala de horas de la vida media de los macro radicales. Esto se logra gracias al *estado durmiente* de las especies propagantes. En el estado durmiente las cadenas se encuentran desactivadas por una reacción de terminación o de transferencia reversible; es decir, se pueden convertir de nuevo en especies activas. La polimerización radicálica viviente es comercialmente más importante que la polimerización iónica viviente debido a la cantidad de monómeros que pueden ser polimerizados.

Puede usarse una de las variantes de la polimerización radicálica viviente, que se basa en la terminación reversible de las cadenas en crecimiento para ilustrar los macroradicales durmientes que resultan de la terminación reversible (Esquema 2.5).



Esquema 2.5 Polimerización radicálica viviente basada en una reacción de terminación reversible.

El iniciador RZ se descompone homolíticamente (por calentamiento, o por un proceso de activación más complejo), produciendo un radical reactivo R y un radical estable Z·. La polimerización de M e s iniciada de manera normal por acción de R, mientras que el radical Z· es demasiado estable para iniciar la polimerización. Es muy importante para el control de la polidispersidad que RZ se descomponga completamente en períodos de tiempo muy cortos y

que R inicie rápidamente la polimerización para que todos los radicales propagantes crezcan al mismo tiempo. Por lo tanto, $Z^{\cdot}$ permite que el crecimiento se produzca sólo durante los periodos en los cuales las cadenas no están en estado durmiente.

El tiempo de crecimiento de una cadena individual se alarga y llega a ser del orden de horas. Durante ese tiempo, la sumatoria de la duración de los periodos en los que las cadenas se encuentran en el estado durmiente es casi igual al tiempo de duración de la reacción (horas), mientras que la sumatoria de los periodos de crecimiento solo duran unos pocos segundos. El intercambio de estados durmiente/propagante es la característica principal de los sistemas radicálicos vivientes. Este equilibrio químico está descrito por la constante de equilibrio K, definida para este caso, por las velocidades de la reacción de terminación reversible y la reacción de disociación (activación) de la especie R_m-Z.

La concentración de especies durmientes es alrededor de 6 ordenes de magnitud más grande que la concentración de radicales propagantes. Los valores típicos de la concentración de radicales propagantes y de las especies durmientes caen en el intérvalo de 10^{-7} : 10-s M y 10^{-1}- 10^{-3} M, respectivamente. La concentración de radicales estables $Z^{\cdot}$ es al menos 4 órdenes de magnitud superior a la concentración de radicales propagantes R-M_{ll}·, y ésta es del mismo orden de magnitud que la concentración de especies propagantes en una polimerización radicálica convencional. Así, la introducción de radicales estables en una reacción de polimerización conlleva a una competencia entre las reacciones de terminación normal (combinación, dismutación, terminación primaria, etc) y las reacciones de terminación reversibles y en la medida que estas últimas sean predominantes se obtienen polimerizaciones.

Así, una polimerización radicálica viviente es esencialmente una PR convencional realizada en presencia de ciertas especies que reaccionan reversiblemente con las cadenas propagantes, lo que mantiene la concentración de sitios activos constante durante un tiempo suficientemente largo o al menos el necesario para completar la preparación deseada.

2.3.4 Terminología empleada para las polimerizaciones vivientes.

La síntesis de polímeros y copolímeros bien definidos es decir, con pesos moleculares predeterminados, baja polidispersidad, funcionalización total con grupos químicos en el extremo de la cadena y control de la arquitectura de la cadena es uno de los propósitos principales de la química de polímeros. Tales macromoléculas pueden obtenerse mediante polimerizaciones vivientes, tal como lo definió Szwarc [17], sin embargo, estas polimerizaciones no resultan necesariamente en polímeros con características moleculares controladas.

Para obtener estas características es necesario que la velocidad de iniciación sea al menos comparable con la velocidad de propagación, y que la velocidad de intercambio del equilibrio químico que modera el crecimiento de las cadenas sea más rápida que la velocidad de propagación. Si se cumplen estos requisitos la polimerización es llamada polimerización *controlada.* El término controlado aplicado a una polimerización se refiere únicamente al peso molecular, su distribución y la funcionalidad, pero no incluye la estereoregularidad de las cadenas.

En los últimos años han aparecido métodos de polimerización que son variantes de la polimerización radicálica convencional en las cuales, ocurren reacciones de terminación irreversible en cierta medida. Como éstas no son detectables por las técnicas convencionales se puede considerar que se obtiene un control sobre la estructura molecular de los polímeros. Para diferenciar estas polimerizaciones de las polimerizaciones *vivientes* se ha introducido el término *"viviente"* [D-47]_

Los términos viviente/controlada y/o "viviente"/controlada, se refieren a procesos que dan lugar a polímeros y copolímeros con estructura bien definida. La diferencia estriba en que empleando el término "viviente" se admite que una pequeña fracción de cadenas participa en reacciones de terminación o transferencia irreversible. En este trabajo se han evitado los términos cuasi-viviente, pseudo-viviente, aparentemente viviente y/o inmortal, para evitar

confusiones. Por otro lado para referirse a polimerizaciones en las cuales una fracción detectable de cadenas participan en reacciones de terminación, se usa la descripción: polimerización con carácter "viviente".

Actualmente las técnicas de polimerización radicálica "viviente" así como todas sus variaciones posibles han sido protegidas mediante la figura de patente. A la fecha sólo la oficina de patentes de Estados Unidos ha concedido 1976 patentes relacionados con la polimerización radicálica con carácter viviente. De tal modo que existen muy pocas posibilidades de desarrollar un trabajo innovador en esta área; una de ellas es desarrollar aplicaciones de los sistemas de polimerización "viviente"/controlados que han sido menos estudiados debido a que son académicamente menos atractivos que los sistemas en los que se obtienen bajas polidispersidades. Por ejemplo, el empleo de compuestos denominados "Initers", que tienen la capacidad de iniciar y terminar de manera reversible las cadenas poliméricas en crecimiento formando especies durmientes que son activas para la polimerización de un segundo monómero.

La ventaja de esta variante es que la síntesis de los compuestos controladores es menos laboriosa que la de aquellos utilizados en los sistemas mencionados anteriormente. A continuación se describe en detalle el concepto de iniferter e iníter que es considerado como una alternativa interesante en este trabajo.

2.4 INIFERTERS

2.4.1 Concepto de iniferter

El vocablo iniferter fue creado para describir a aquellos compuestos que participan simultáneamente en reacciones de iniciación, transkencia de cadena y terminación [4,49]. En una subclase de estos compuestos se encuentran los iníters que sólo participan en reacciones de iniciación y terminación.

Muchos iniciadores clásicos tales como los peróxidos y los azo compuestos se ajustan a esta definición, pues aparte de su acción como iniciadores también pueden participar en reacciones de transferencia de cadena (descomposición inducida) y/o en reacciones de terminación (terminación radicálica primaria), sobre todo cuando se opera a temperaturas altas, bajo las cuales el tiempo de vida media del iniciador es comparable al tiempo de vida media de la cadena propagante.

$$M + RN{=}NR \longrightarrow Mn\text{-}R + N_2 + R\cdot$$

$$M + RO\text{-}OR \longrightarrow Mn\text{-}OR + RO\cdot$$

Sin embargo, en condiciones normales los peróxidos y los azo compuestos sólo participan en reacciones de terminación primaria y/o de descomposición inducida de manera limitada, por lo que la apelación no es aplicable.

Existen compuestos como por ejemplo, los ditiocarbamatos ($R_2NC(S)S\text{-}S(S)CNR_2$) y los tetrafeniletanos ($R\text{-}(Ph)_2C\text{-}C(Ph)_2R$), los cuales bajo condiciones normales participan en reacciones de terminación primaria (Esquema 2.6 reacción 4) y/o de descomposición inducida (Esquema 2.6 reacción 5) de manera tan importante como participan en la reacción de iniciación (Esquema 2.6 reacción 2). Ambas reacciones producen el cese del crecimiento del polímero, pero su particularidad es que los polímeros funcionalizados se redisocian ulteriormente para regenerar los radicales de origen.

Una vez regenerado el macroradical y el fragmento del iniferter se reinicia la polimerización y el macroradical entra en una repetición cíclica de las reacciones (3,4/6, y 5) que permite aumentar el peso molecular promedio de las cadenas a medida de que avanza la conversión. Esta idea es la base que dio origen a las polimerizaciones vivientes conocidas actualmente.

Descomposición: R-R ----- R· + R' · (1)

Iniciación/Propagación: *R* · + *M* *R* - **M** - ***R(MJ*** · **(2,3)**

Te:min ción :ªd cá i a przmanalredzsoczac1on: R{MJf;-1 · + R' · R(MJ;"1-R' **(4,5)**

Descomposición inducida.R{MJ · + R-R R(M){;-1-R' + R· **(6)**

Esquema 2.6 Mecanismos de terminación reversibles de cadena propagante por razón de iniferters o iníters.

No obstante los iniferters o initers no siempre inducen una polimerización radicálica viviente. Esta característica depende principalmente de la capacidad de disociación del grupo final de una cadena polimérica.

Las características de la polimerización radicálica con el uso de iniferter son:

1. El peso molecular del polímero se incrementa en función del tiempo.
2. La distribución de pesos moleculares también se incrementa con respecto al tiempo desde wl valor aproximadamente dos, el cual es típicamente obtenido en una polimerización radicálica convencional.
3. El número promedio de fragmentos iniferters presentes en las extremidades de los polímeros es independiente del tiempo de reacción.
4. Se pueden sintetizar copolímeros en bloques a partir de los homopolímeros o macroiniferter funcionalizados con fragmentos de iniferter o iníter.

A continuación se describe la clasificación de los iniferters de acuerdo al tipo de radical estable producido.

2.4.2 Clasificación de los iniferters

Los iniferters pueden ser clasificados en dos tipos de acuerdo a la simetría de la molécula, los de tipo A-B producen dos radicales distintos cuya reactividad es muy diferente, y los simétricos representados por C-C que producen dos radicales de reactividad similar. (Esquema 2.7). Ambos tipos pueden ser disociados empleando calor o luz[50-51].

A - B -Aábv.,.· A- + B· —nM-,...· A Mt,,B

Esquema 2.7 Representación de la foto o termo disociación de un iniferter asimétrico de tipo A-8.

En el Esquema 2.7, el iniferter asimétrico (A-B) produce un radical reactivo A' propenso a las reacciones de iniciación y un radical B· -menos reactivo-- propenso a participar en la reacción de terminación primaria. En la Figura 2.5, se muestran el fenilazotrifenilmetano (1), el bencil N,N-dietilditiocarbamato (2) y el p-xilileno bis(N,N-dietilditiocarbamato) (3), que son ejemplos de este tipo de iniferters.

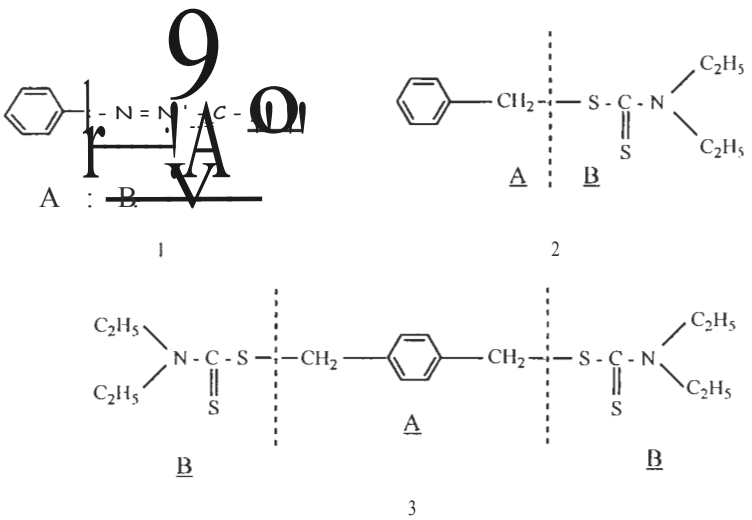


Figura 2.5 Ejemplos de iniferters del tipo A - B.

Contrariamente a los iniferters A-B, en el caso del iniferter tipo C - C, Esquema 2.8, los dos radicales generados C tienen la misma reactividad y ambos pueden participar en las reacciones de iniciación y terminación primaria.

C - C –A á bv,-- G + C. —nM—, .- C-{Mm-C

Esquema 2.8 Representación de la foto o termo disociación de un iniferter simétrico C-C.

Ejemplos de este tipo de iniferters son el tetrafenilsuccinodinitrilo (4) y el disulfuro de tetraetiltiurano (5), Figura 2.6, mismos que producen polímeros que contienen en ambos extremos de la cadena (a y ω) los fragmentos del iniferter.

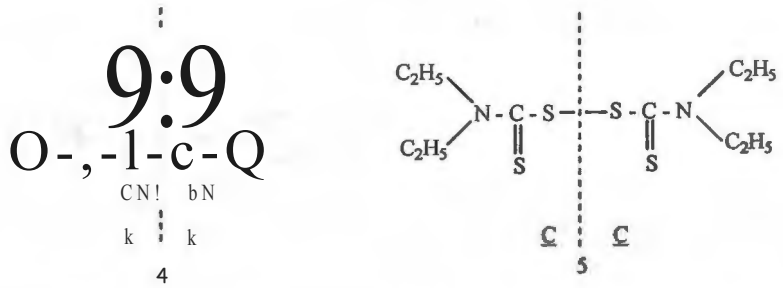
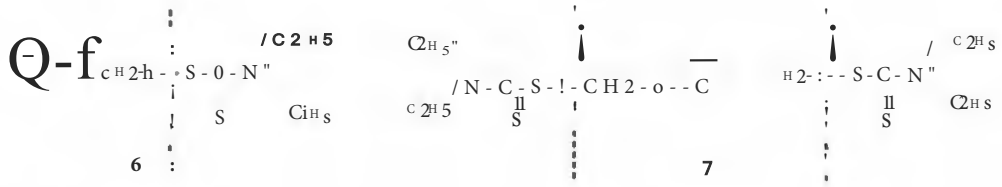
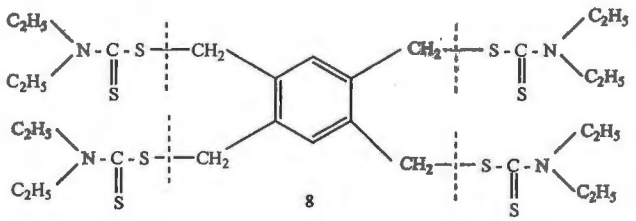


Figura 2.6 Ejemplos de iniferters del tipo C-C.

Los polímeros obtenidos a partir de los compuestos 1, 2, 4 y 5 pueden ser usados como macroiniferters monofunctionales para la polimerización de un segundo monómero, mientras que el agente 3 es un macroiniferter bifuncional.

Los iniferters más utilizados son los del tipo A - B, debido a que presentan una mayor eficiencia en la síntesis de polímeros con pesos moleculares controlados en comparación con los iniferters del tipo C - C. Los iniferters se clasifican de acuerdo al número de grupos disociables en: monofuncionales (6), bifuncionales (7), tetrafuncionales (8), o iniferteres hexafuncionales, etc.

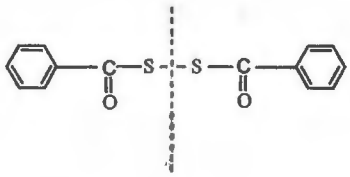




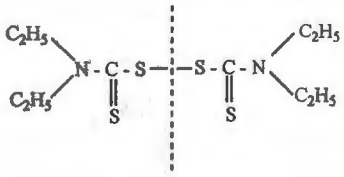
8

2.4.3 Síntesis de polímeros con Foto-iniferters.

Se ha encontrado que los ditiocarbamatos forman polímeros con grupos ditiocarbamatos terminales redisociables, en presencia de irradiación UV. La descomposición fotoquímica de estos compuestos genera un radical alquilo reactivo y un radical ditiocarbamato de muy baja reactividad, el cual juega un papel importante como agente de terminación, posteriormente actúa como contra-radical moderador del crecimiento de las cadenas C[52-54]_ Otsu reportó que los disulfuros tales como el difenil disulfuro PhS-SPh (91[55]) y el disulfuro de tetraetil ditiurano (1ü1[56]), actúan como foto-iniferters.

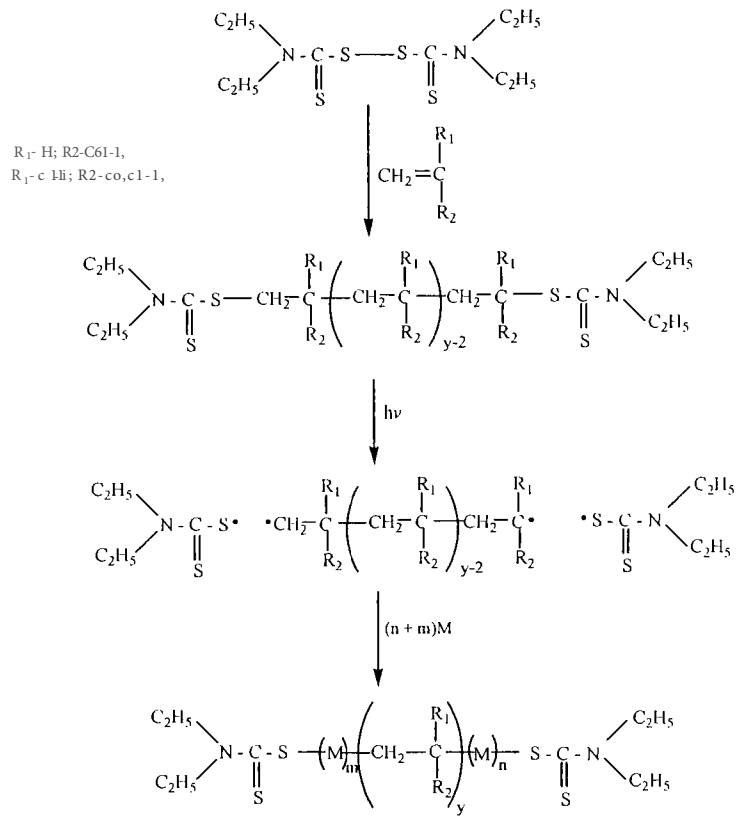


9



10

Con esos iniciadores la transferencia al iniciador (por transferencia de grupo) juega un papel importante en la terminación de cadenas poliméricas. Sin embargo, las extremidades de las cadenas formadas no se distinguen de los formados por terminación radicálica primaria. En el esquema 2.9, se esquematiza el mecanismo de polimerización del estireno y del MMA utilizando el compuesto 1O.



Esquema 2.9 Polimerización de un ditiocarbamato.

El mecanismo de polimerización del estireno y del MMA utilizando el disulfuro de tetraetil ditiurano iniferter (10) empieza con la foto-disociación del enlace S-S del compuesto 10 produciendo dos radicales libres primarios simétricos, uno de ellos reacciona con el monómero para generar un radical polimérico, y el otro radical se porta como agente de terminación, posteriormente actúa como contra-radical moderador del crecimiento de las cadenas produciendo una especie o un polímero durmiente, la cual de manera subsecuente puede disociarse para regenerar el radical polimérico y reiniciar su crecimiento. Este ciclo se realiza hasta que el monómero haya sido consumido.

Las Figuras 2.7 y 2.8 muestran el incremento del peso molecular con la conversión y su comparación con el peso molecular teórico. En lo que concierne al estireno, a 20% de conversión ambos puntos el experimental y teórico son aproximadamente iguales. Lo que significa que efectivamente se forman polímeros bifuncionales y que la tasa de

funcionalización es próxima de 1. Sin embargo, por arriba del 20%, se evidencia una mala correlación y las líneas se alejan una de otra.

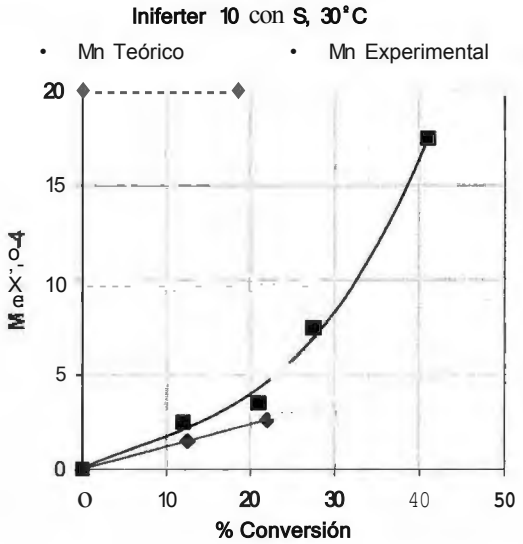


Figura 2.7 Foto-polimerización en masa del Sutilizando el iniciador 10, a 30°C. [10]=7.7X10-^{3} mol/L, [1]=4.6X10^{-3} mol/L.

Esto puede ser interpretado como la pérdida de radicales centrados en el azufre debido a su participación en la reacción de iniciación. La disminución de estos radicales produce un aumento del peso molecular así como wl incremento de los eventos de terminación bimolecular entre cadenas lo que provoca un aumento del peso molecular. La eficiencia del iniciador determinada a conversiones del orden de 40% cae en el intervalo de 0.1.

En el caso del MMA es más favorable, debido a que hasta el 50% de conversión los valores experimentales y teóricos tienen una mejor aproximación, el peso molecular es aproximadamente constante con la conversión. Figura 2.8.

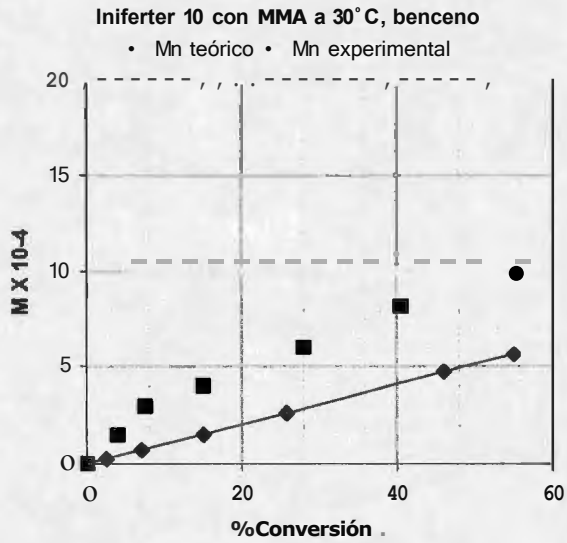


Figura 2.8 Foto-polimerización en benceno del MMA utilizando el iniciador 10, a 30°C. [10]=4.7X10-^{3} mol/L, [I]=4.6X 10-^{3} mol/L.

2.4.4 Síntesis de polímeros con iniferters térmicos.

Los iniferters térmicos se conocen desde 1939, cuando Schulz utilizó por primera vez como iniciadores a los compuestos; 1,2-dicianotetrafenil etano y fenilazotrifenil metano.

2.4.5 Compuestos azo asimétricos

Los resultados de la polimerización radicálica en masa del MMA a 60, 80 y 100°C utilizando el fenilazotrifenilmetano (compuesto 11) como iniferter térmico del tipo A-B, se presentan en la Figura 2.9. En esta reacción, la conversión se incrementa con el tiempo mostrando una mayor pendiente a medida que se incrementa la temperatura. Se preconiza que los radicales fenilo -más reactivos- y trifenilmetilo generados participan en las reacciones de iniciación y terminación, respectivamente, obteniendo el polímero a,ro difuncional 12.

El hecho que el radical trifenilmetilo sea lo suficientemente estable -para no iniciar una nueva cadena polimérica y que sólo participe en las reacciones de terminación- es requisito indispensable para obtener las características vivientes de la polimerización. Además, se supone que durante la reacción el extremo ro de la cadena polimérica terminada por el radical

trifenilmetilo se redisocia térmicamente y la cadena re-inicia la polimerización, compuesto 12. Esto conlleva al aumento del peso molecular con respecto a la conversión, Figura 2.9.

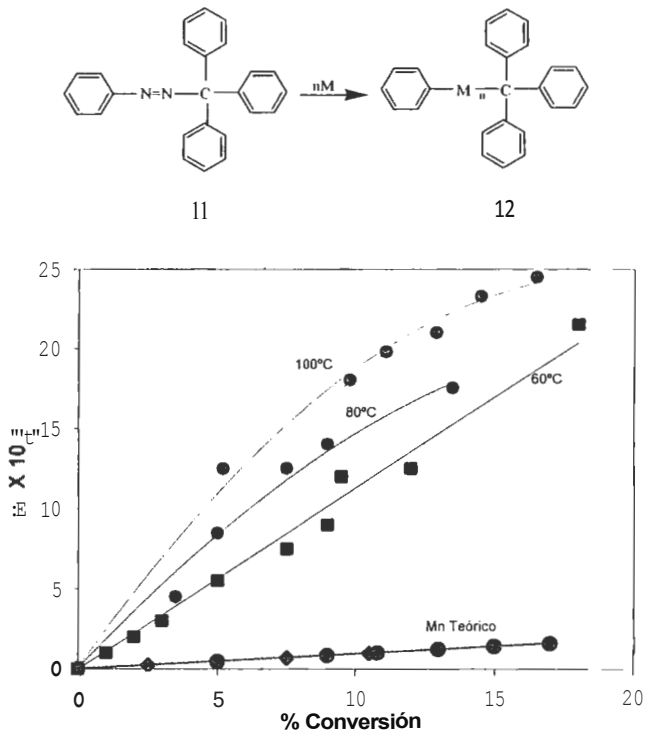


Figura 2.9 Relación peso molecular *(M) Vs* conversión para la polimerización en masa del MMA utilizando al iniciador 11 a 60-1 00°C. [11]= 1.0 X 10^{-2} mol/L.

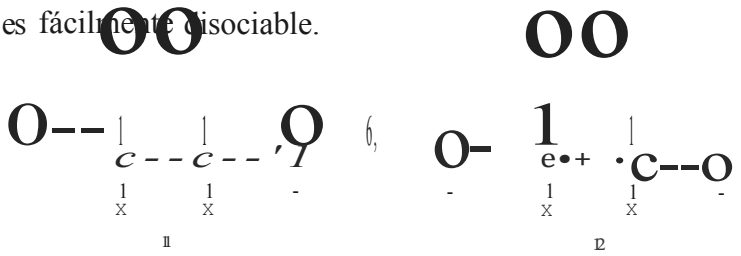
A partir de los datos mencionados en el titulo de la Figura 2.9 es posible calcular *el* peso molecular teórico (Mnt) utilizando la relación molar entre el monómero y el iniciador. Al cien por ciento de conversión y suponiendo que cada molécula de iniciador produce una cadena de polímero, Mn_1 = 96,600 g/mol. En la gráfica las conversiones reportadas son menores al 20% en todos los casos.

La relación del peso molecular con la conversión en una polimerización viviente/controlada es lineal, así la fracción de conversión puede ser utilizada para determinar el peso molecular teórico a cualquier conversión. Por ejemplo, a una conversión del 15% el Mn experimental mostrado es de 170,000, 210,000 y 240,000 para 60, 80 y 100 ºC, respectivamente. A la misma conversión el Mn_1 = 14,040 g/mol. La discrepancia entre los valores repoliados y Mn_1 indica que solo una parte del compuesto 11 es efectivo en la iniciación de las cadenas.

Por otra parte, la forma de la curva se ajusta al modelo según el cual existe terminación irreversible de cadenas (Figura 2.2). La eficiencia del iniciador, calculada dividiendo el peso molecular teórico entre el peso molecular experimental cae en el intervalo de 0.04 a 0.08.

2.4.6 Familia de los etanos hexasustituídos

En 1900 Gomberg[57, 58] repotió la síntesis y disociación del hexafeniletano ($X = C_6H_5$), el cual forma radicales estables pero no inician la polimerización vinílica. En 1939, Schulz y col.[59] demostraron que los tetrafeniletanos 1,2 disustituídos, Esquema 2.10, generan radicales persistentes de tipo difenilmetilo por disociación del enlace central C-C. Dicho enlace es sumamente frágil debido al gran impedimento estérico ejercido por los grupos fenilo, por lo que térmicamente es fácilmente disociable.



X = H (11a), C_2H_5 (11b). -C_2H_4-(11c), OC_6H_5(11d). $OSi(CH_3)_3$ (11e), OH (11f), $OCOCH_3$ (11i), OCH_3 (11h), CH_3(11i), CO_2CH_3 (11j), CN (11k)

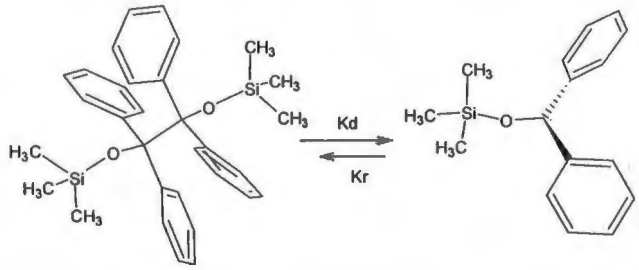
Esquema 2.10 Derivados del tetrafeniletano 1,2-disustituído.

En 1939, Schulz[60-61] fue el primero en reportar la polimerización radicálica del MMA y S, utilizando al iniciador (11k). Pos.teriormente Borsig y col.[62, 63] reportaron en 1967 la polimerización del MMA y S con 3,3,4,4-tetrafenilciclohexano (11b) y 1,1,2,2-tetrafenilciclopentano (11c) y observaron que predominantemente ocurrían las reacciones de terminación radicálica primaria. Por otra parte, notaron que el peso molecular del polímero incrementaba en función del tiempo de polimerización, pero no describieron las razones de ese comportamiento. Posteriormente, los mismos autores reportaron que el polímero resultante podría inducir a la formación de copolímeros en bloques[64].

En 1981, Braun y col.[65-69] estudiaron sistemáticamente la polimerización del MMA con 1,2-difenoxi-1,1,2,2-tetrafeniletano (11d), y aseguraron que la polimerización con 11d ocurría en tres etapas: (i) formación de un oligómero por terminación radicálica primaria, (ii) posteriormente el enlace final (C-C) de la cadena oligomérica es redisociable y genera macros

y pequeños radicales, y (iii) después del consumo total del iniciador se lleva a cabo una propagación y terminación radicálica primaria.

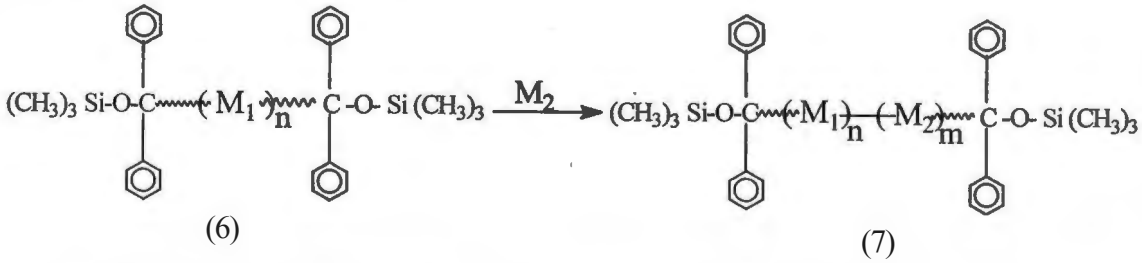
Braun y Bledzki utilizaron etanos hexasustituídos (11 d y 11 e) como iniciadores de la polimerización radicálica del MMA[70-76]), obteniendo PMMA-a-ro-DPSM bifuncionalizados, encontraron que el bis(trimetilsilil)tetrafeniletano (TPSE) sufre disociación térmica reversible partir de 50°C. Esquema 2.11.



TPSE **2DPSM**

Esquema 2.11 Disociación térmica del TPSE

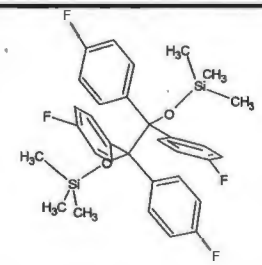
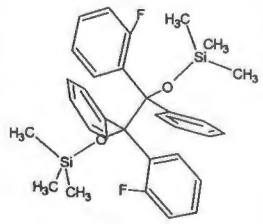
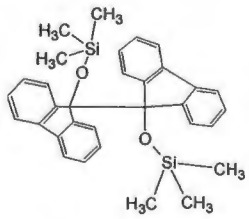
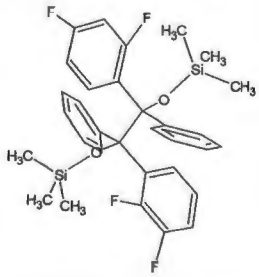
Los radicales libres primarios formados de la termólisis del iniciador, inician la polimerización del monómero vinílico. La adición consecutiva de más unidades de monómero (M1) y la terminación primaria reversible con un radical difenilmetilo resulta una cadena a,ro-difuncionalizada. Los polímeros formados pueden ser utilizados posteriormente como macroiniciadores de un segundo monómero (M2). En efecto el extremo ro-funcionalizado puede ser activado térmicamente y generar un radical polimérico el cual puede adicionar nuevas unidades monoméricas y formar copolímeros en bloques del tipo AB. Este copolímero pudiera ser nuevamente terminado por reacción primaria del contra radical, manteniendo así una extremidad activa, Esquema 2.12.



Esquema 2.12 Formación de copolímeros en bloques a partir de macroiniciadores a,w-difuncioonalizados.

Por otra parte Crivello[77] y posteriormente De Leon y col.[7 & 79] se 1nteresaron en la síntesis de silil éteres y derivados, Tabla 2.3, y su uso en polimerización como "Initers", los cuales son compuestos capaces de iniciar y terminar reversiblemente el crecimiento de las cadenas poliméricas. De León estudió de manera detallada varios compuestos conteniendo átomos de Fluor como sustituyentes de los anillos aromáticos. Se demostró que la velocidad de polimerización se ve afectada por varios factores como lo son: el efecto estérico que ejercen los sustituyentes en el etano hexasustituido, así como la presencia de grupos electroatractores en los anillos aromáticos.

Tabla 2.3 Diversos silileteres utilizados como initers en la polimerización.

Nombre	Estructura
11 1,2-bis(trimeti lsil iloxi)tetra(4-fluorofenil)etano	
111 1,2-bis(trimetilsililoxi)-1,2-bis(2-fluorenil)-1,2-(difenil)etano	
I V Trimetilsilileter del bis(2-indeool)	
V l,2-bis(trirnetilsililoxi)-1,2-bis(2,4-difluoreni l)-1,2-(difenil)etano	

Los resultados obtenidos mostraron que el iniciador más eficiente para el control del carácter viviente fue el TPSE que porta los átomos de fluor en posición orto (111). Más sin embargo el aumento en la complejidad de las moléculas no reditúa considerablemente en el incremento del carácter viviente, por lo que en este trabajo se utilizó la benzo-e nona y el clorotrimetilsilil para obtener el derivado más simple y económico el 1,2-bis(trimetilsililoxi)tetrafeniletano (I) o TPSE.

Otra variedad de iniferter fue desarrolJada por K. Tharanikkarasu[S0-32], quien sintetizó un nuevo iniferter al hacer reaccionar el 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etanodiol (TPED) con toluen-diisocianato obteniendo un poliuretano iniferter (PUI), Figura 2.11, capaz de actuar como iniciador de la polimerización del estireno a través de un mecanismo de polimerización radicálica con características vivientes. El peso molecular del poliestireno se incrementa con respecto al tiempo, así como su conversión. Posteriormente el poliestireno obtenido fue post-polimerizado con metacrilato de metilo, y se obtuvo la formación de copolímeros en bloques de PS-b-PMMA con buen rendimiento.

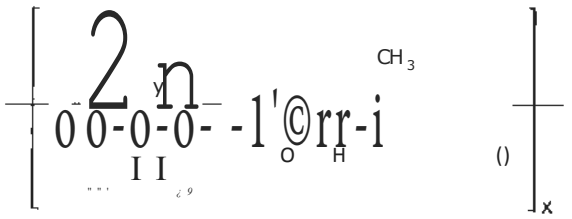


Figura 2.lO Poliuretano (PUJ) utilizado como iniferter.

2.4.7 Síntesis de macroiniciadores ro-funcionalizados utilizando tetrafeniletanos

De Leon y cot[79] llevaron a cabo la preparación de oligómeros ro-funcionalizados mediante polimerización radicálica utilizando para ello el di(2-etilhexil)peroxidicarbonato (DEHPC) en presencia del TPSE II ó III. La estrategia utilizada está basada en la diferencia de reactividad de los radicales para iniciar la polimerización. A 40-S0°C el DEHPC se descompone con facilidad dando lugar a radicales muy reactivos.

A esa temperatura los TPSE's también se descomponen con facilidad pero su capacidad para iniciar la polimerización de un monómero es muy baja en comparación con los radicales

generados por el DEHPC. Esta desigual competencia favorece que los radicales provenientes del DEHPC sean aquellos que inicien la polimerización.

Los radicales provenientes de los TPSE's se mantienen al margen de esta reacción y participan preferencialmente en la reacción de terminación. De este modo los polímeros formados tendrían una estructura como la mostrada en la Figura 2.12. Esta estructura posee en la extremidad w un enlace termo disociable a temperaturas superiores a 100°C.

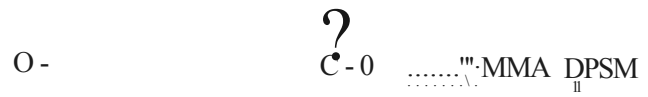


Figura 2.11 Formación de oligómeros PMMA-co-DPSM

La exploración de esta idea permitió confirmar que los macroiniciadores w-funcionalizados fueron efectivamente producidos. Sin embargo, se observó que también se produjeron reacciones cruzadas entre los dos radicales. Esto trajo como consecuencia una disminución de la efectividad del TPSE lo que originó que esta idea fuera abandonada. Otras desventajas del método de preparación de los macroiniciadores w-funcionalizados son: a) el almacenamiento y manejo de los compuestos peroxídicos tipo DEHPC es riesgoso, b) se obtienen cadenas de PMMA desprovistas de la cabeza reactiva en la extremidad w.

2.5 Otras técnicas desarrolladas en la polimerización radicálica "viviente"/controlada.

2.5.1 Polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP)

La polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP[83-86]) es un proceso en el cual participa un halogenuro de alquilo R-X, donde X= Cl, Br, y un complejo organometálico en el cual el metal se encuentra en su estado reducido (Mt^{II}). Este último abstrae homolíticamente el

halógeno de la especie R-X pasando así a un estado oxidado transitorio (Mt^{II+1}). De esta manera se genera un radical libre R. que inicia y propaga la polimerización. Esquema 2.13.

La oxidación del metal Mt es reversible y regresa a su estado reducido, transfiriendo el átomo de halógeno al radical alquilo transitorio o macroradical. Esta reacción permite la síntesis de polímeros con pesos moleculares moderados y baja polidispersidad. La ATRP ofrece muchas ventajas, sin embargo uno de los inconvenientes que ha limitado su desarrollo es que el complejo organometálico imparte color a los polímeros.

$$Pn\text{-}X + M^{II} \underset{k_{deact}}{\overset{k_{act}}{\rightleftharpoons}} Pn^{*} + X\text{-}M^{n+1}$$

M = complejo de metal de transición

n = estado de oxidación del metal

Esquema 2.13 Mecanismo general de ATRP.

El control sobre el tamaño (Mn) y polidispersidad de los polímeros, así como sus propiedades dependen de la concentración estacionaria de radicales en crecimiento y de las velocidades relativas de propagación y desactivación. Consecuentemente durante el tiempo de vida media del macroradical, pueden ser adicionados algunos monómeros permitiendo el crecimiento de los polímeros. Si el proceso de desactivación es muy lento o no existe, ATRP viene a ser una polimerización radicálica convencional iniciada por redox. El carácter viviente es proporcionado por la reversibilidad de la reacción.

Debido a que el catalizador no se enlaza a la cadena en crecimiento, la ATRP se comporta en forma similar en sistemas homogéneos y heterogéneos. Se observan polidispersidades ligeramente mayores en sistemas heterogéneos debido a las menores concentraciones de desactivador (especies $X\text{-}M^{1+1}$) y a procesos de desactivación más lentos, aún así la diferencia con los sistemas homogéneos no es muy grande.

Para que un complejo de metal de transición sea un buen catalizador en la ATRP, el metal debe ser capaz de participar en un ciclo redox M^{II}/M^{II+1} y además tener alta afinidad por un

grupo/átomo X y baja afinidad para un radical alquilo o hidrógeno. Por lo tanto debe ser posible que la esfera de coordinación interna de M^{II} se expanda para acomodar un nuevo ligante X (teóricamente un sistema organometálico coordinadamente insaturado o con ligantes lábiles, sería un buen candidato como catalizador en la ATRP).

La efectividad del complejo metálico depende de los ligantes asociados al centro metálico. La mayoría de los complejos que se han utilizado para los sistemas de ATRP contienen halógeno(s) y otros ligantes que pueden ser fosfinas, aminas,. piridinas y carbonilos. Por ejemplo, la estabilidad de los complejos de Ni(II) depende del tipo de fosfina; con una fosfina alifática *i.e.* PBu_3 es térmicamente más estable y se desempeña mejor que con las fosfinas aromáticas como PPh_3 (S7)_

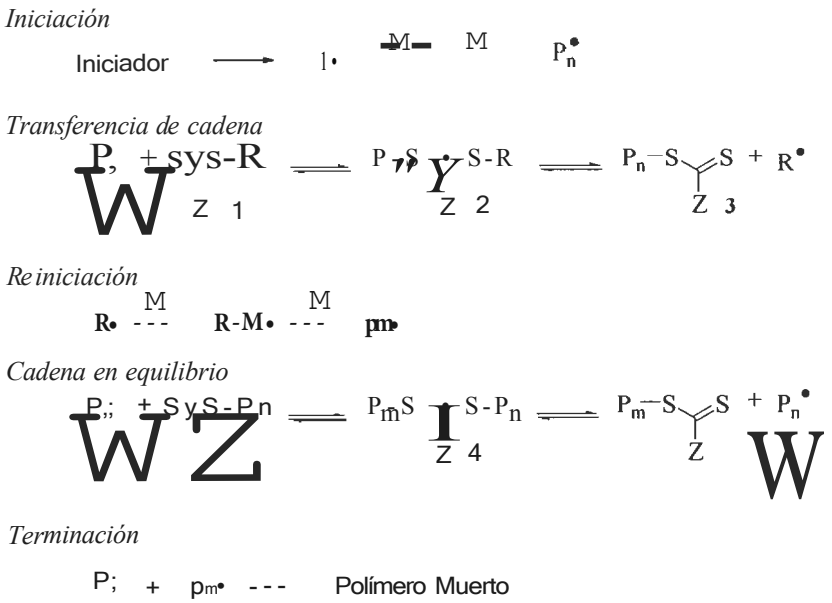
En el caso de los catalizadores basados en rutenio existen complejos usados exitosamente en la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) y estireno. Por ejemplo se ha reportado que complejos con ligantes indenilo (Id), o ciclopentadienilo (Cp[188]) y un halógeno son catalizadores muy activos para llevar a cabo la polimerización viviente con bajos índices de polidispersidad (Ip;:::: 1.1, Mn > 10^5).

2.5.2 Polimerización moderada por reacciones reversibles de adición-fragmentación (RAFT).

La polimerización moderada por reacciones de transferencia de cadena en las cuales se ve implicada un proceso de adición-fragmentación reversible (RAFTi8[9]), es el método reportado más recientemente. En esta reacción se utilizan ditioésteres que actúan como agentes de transferencia. El mecanismo de polimerización se muestra en el Esquema 2.14. Para iniciar la polimerización se utiliza un iniciador común como el AIBN o el BPO.

Posterior a la etapa de iniciación, el radical propagante $P_n\cdot$ se adiciona al agente de transferencia de cadena **(1)** y genera el intermediario **(2).** Dicho intermediario se fragmenta en un polímero funcionalizado con el grupo ditiocarbonilo (3) y en un radical R·. En la siguiente

etapa el radical R° reinicia la polimerización para dar una nueva cadena propagante P,n". La especie (3) puede actuar nuevamente como un macroagente de transferencia con una reactividad similar a la del ditiocompuesto original **(1).**



Esquema 2.14 Mecanismo de polimerización RAFT.

Durante la reacción de adición-fragmentación el grupo ditioester no se consume, sino que es transformado y preservado. Adiciones subsecuentes llevan a un equilibrio dinámico entre las especies propagantes P_n" y P,n" y las especies durmientes **(3).** Al terminar la polimerización, la mayoría de las cadenas de polímero quedan funcionalizadas con el grupo ditioester, awlque es importante mencionar que un pequeño número de cadenas muertas son producidas por terminación bimolecular. La estructura general de un agente RAFT se ilustra en la Figura 2.13.

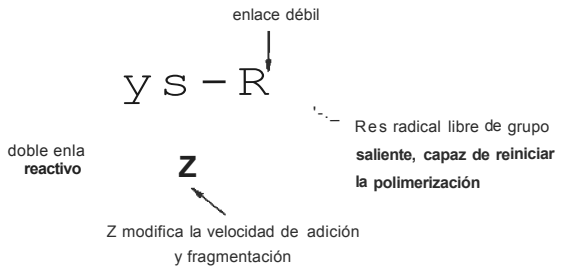
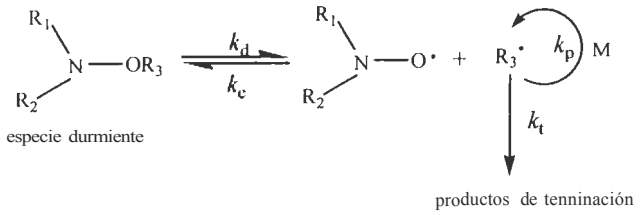


Figura 2.12 Estructura general de un agente RAFT.

Este método ha sido probado en reacciones de homopolimerización de una amplia variedad de monómeros. Además, ha resultado ser útil en la formación de copolímeros en bloques. En todos los casos se obtienen polidispersidades menores a 1.3 y pesos moleculares con una variación menor al 10% con respecto a los pesos moleculares teóricos. A pesar su gran versatilidad este método de polimerización adolece de un fuerte olor derivado de la baja presión de vapor de los tio compuestos y la coloración de los productos.

2.5.3 Polimerización por radicales libres estables SFRP

El tercer y más antiguo método de polimerización radicálica controlada es el denominado SFRP[9ü] . En este método la estrategia consiste en bloquear reversiblemente a las cadenas en crecimiento usando radicales estables. Los aductos formados por una macromolécula y un radical estable se denominan especies durmientes. Estas especies son susceptibles de sufrir una termólisis regenerando el macroradical y el radical estable. Esquema 2.15.



Esquema 2.15 Mecanismo general de una alcoxiamina.

El hecho que el radical estable sea totalmente inerte frente al monómero favorece que su acción se vea limitada a la terminación de los radicales en crecimiento. En este método se utilizan principalmente nitroxi radicales y alcoxiaminas. k_d es la constante de velocidad para la homólisis del enlace C-ON de la alcoxiamina (llamada especie durmiente), k_c es la constante de velocidad para la regeneración de la alcoxiamina, y k_p y k_l son las constantes de velocidad de propagación y terminación respectivamente.

Al igual que los sistemas de polimerización viviente ATRP y RAFT, la SFRP posee grandes virtudes: produce polímeros con distribución de peso molecular en el intérvalo de 1.1 a 1.5.

2.6 Polimerización en fase dispersa

2.6.1 Antecedentes

Los polímeros sintetizados en emulsión han tenido un desarrollo espectacular en los últimos treinta años, la gran diversificación de estos productos y sus muchas posibilidades de aplicación (adhesivos, pinturas, recubrimientos de papel, textiles, etc.,) han aumentado notablemente su demanda.

Los polímeros en emulsión se fabrican en batch, semi-continuo y continuo. El proceso de la polimerización en batch, se realiza cargando inicialmente en el reactor todos los ingredientes y se utiliza en la obtención de homopolímeros y copolímeros vinílicos de reactividades semejantes para que el polímero tenga una estructura uniforme (por ejemplo: acetato de vinilo y etileno).

En la polimerización semi-continua, todo o gran parte del monómero se dosifica en el reactor a lo largo de un tiempo, lo que favorece el control del calor generado (exotérmica) y permite obtener copolímeros con una composición uniforme aunque sus reactividades sean diferentes. Este método de polimerización es el más utilizado para la fabricación industrial de los polímeros en emulsión con casi todos los monómeros convencionales y tiene la ventaja de admitir gran cantidad de variables con lo que se pueden obtener productos de muy diversas características.

La polimerización continua, podría considerarse como una prolongación de la semi-continua, que se inicia cuando el reactor esta lleno. En ese momento se empiezan a cargar en continuo todos los ingredientes del proceso y a la vez, y en esto difiere totalmente de los otros métodos,

se va obteniendo producto terminado del reactor de modo que el volumen ocupado se mantiene constante.

Aunque la polimerización continua parece semejante a la semi-continua, su cinética es diferente, fundamentalmente por que el producto se esta polimerizando constantemente en presencia de un polímero ya formado lo que desencadena importantes cambios en la formación de las partículas.

2.6.2 Clasificación de los sistemas de polimerización en fase acuosa

M----emulsiones

Los sistemas de dispersión en fase acuosa son típicamente clasificados en tres tipos de emulsiones: macraemulsiones, micraemulsiones y miniemulsiones (M----emulsiones). Lo que las distingue entre ellas es el tamaño de las gotas que se forman en cada sistema. Una segunda diferencia entre estas tres categorías es la estabilidad de la emulsión. La "estabilidad" es referida al tiempo transcurrido antes de una visible desestabilización de la emulsión, por la formación de gotas mucho más grandes que la emulsión original, o separación macroscópica de fases.

El tamaño de las gotas en la *macroemulsión* es el más grande de las tres categorías (1-1 OOun) y la estabilidad está limitada a minutos ya que ocmre una rápida separación de fases, al no ser que haya una buena agitación. El tamaño de las gotas depende de la relación surfactante/agua y de las características de mezclado.

Por otro lado, la micraernulsión es termodinámicamente más estable, el tamaño de las gotas varía de 1Oa 100nm, y se usan grandes cantidades de mezclas de emulsifiantes; usualmente es utilizado el SDS y un alcohol de cadena corta (pentanol).

En lo que respecta a las miniemulsiones, el tamaño de las gotas (50 a 500nm) y la estabilidad se encuentra entre las macraernulsiones y micraemulsiones. Las miniemulsiones son estables

en el intérvalo de algunos días hasta meses. Las gotas están generalmente estabilizadas por una combinación de un surfactante iónico y un co-surfactante de tipo alcano u alcohol de cadena larga. La función del cosurfactante es actuar en combinación con el surfactante para crear una barrera para evitar la coalescencia entre gotas.

2.6.3 Mecanismo de la polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo en el cual los monómeros son dispersados con la ayuda de un surfactante en una fase continua y se polimerizan mediante un mecanismo de polimerización por radicales libres. El producto es una dispersión coloidal del polímero llamado látex, ampliamente utilizado a nivel industrial para el desan-ollo de diversos materiales como por ejemplo: pinturas, adhesivos, recubrimientos y resinas[9 1].

Presentan en su molécula a grupos aniónicos y catiónicos, constituidos por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario conteniendo un radical aniónico, son productos completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos, son básicos en el área cosmética por su inocuidad a la piel, también tienen aplicación en inhibidores de la con-osión y en neutralización de cargas.

Los ingredientes que contiene por lo general una polimerización en emulsión convencional son: monómeros, agua, iniciador, surfactante, algunas veces un búfer y/o agentes de transferencia.

Los monómeros utilizados en este sistema son poco solubles en agua, como el estireno, metacrilato de metilo. Los surfactantes utilizados pueden ser aniónicos, catiónicos, amfotéricos o no iónicos. El surfactante aniónico como el dodecil sulfato de sodio es el más comúnmente empleado. Por otro lado, los surfactantes no iónicos se utilizan en formulaciones comerciales, debido a que se ha observado que proveen al sistema una gran estabilidad coloidal.

Los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión son solubles en la fase acuosa. Al añadir el iniciador al reactor, este se descompone en la fase acuosa formando radicales primarios que inician la polimerización con el monómero que se encuentra disuelto en el agua.

Una vez alcanzado cierto tamaño los oligorradicales pueden penetrar a las micelas, adsorberse en las gotas, y continuar creciendo. Una vez que comienza la polimerización, la micela es considerada como una partícula.

Este proceso de formación de las partículas de polímero se llama nucleación y es el aspecto de la polimerización en emulsión sobre el cual existe mayor controversia. Las partículas poliméricas pueden crecer hasta pesos moleculares extremadamente elevados, especialmente si la concentración de iniciador es baja. Eso hace que la concentración de radicales y la velocidad de terminación también sean bajas. A veces se adiciona a la mezcla un agente de transferencia de cadena para impedir que el peso molecular sea demasiado alto.

Prosiguiendo con la polimerización, el monómero migra desde las grandes gotas que forma hacia las micelas. En promedio, existe un radical por micela. En las polimerizaciones por emulsión prácticamente todo el monómero es consumido, lo cual quiere decir que el látex puede ser usado sin purificación. Esto es de gran importancia para pinturas y revestimientos.

Cada micela puede considerarse como una polimerización en mini-masa. A diferencia de las polimerizaciones en masa tradicionales, no existe monómero residual sin reaccionar y no se forman "puntos calientes". En las polimerizaciones en masa (es decir, sólo el rnonómero y el iniciador, sin solvente) los puntos calientes causan degradación y decoloración y la transferencia de cadena ensancha la distribución de pesos moleculares. A veces un incremento de la temperatura puede hacer que la velocidad de polimerización se incremente demasiado.

En cambio el agua actúa como refrigerante para todos estos mini-reactores. La velocidad de polimerización es la misma que la velocidad de desaparición del monómero, el cual desaparece más rápido cuando existen más partículas. Para que existan más partículas debe haber más micelas. Si se incrementa la concentración de surfactante, obtendremos más micelas. Pero supongamos que la concentración de iniciador no se modifica. En ese caso, tendremos más partículas y menos radicales. Lo cual significa que el número de radicales por micela cae

por debajo de uno. En otras palabras, la velocidad de terminación será baja, ya que hay menos radicales.

Por lo tanto disminuyendo la concentración de iniciador se incrementa el peso molecular y la velocidad de polimerización. Esto es exactamente lo contrario a las polimerizaciones en masa y en solución. Para incrementar la velocidad de polimerización en estos casos, debemos aumentar la temperatura o la concentración de iniciador, con lo que lograrnos un incremento en la velocidad de terminación y una disminución en el peso molecular.

La primera descripción cualitativa del proceso de emulsión fue desarrollada por Harkins en 194]-92)_El primer modelo cuantitativo sobre la polimerización en emulsión fue propuesto por Smith y Ewart en 1943-93)_Desde entonces se han desarrollado una gran cantidad de artículos reportando aspectos teóricos y experimentales de este proceso.

Para lograr un mejor entendimiento sobre el proceso de la polimerización en emulsión, se ha dividido en tres intervalos.

Intervalo I: es donde el número de partículas *(N)* se incrementa con respecto al tiempo y alcanza un valor constante hacia el final de este período, el cual permanece constante en los intervalos II y III, también llamada etapa de nucleación. Aquí se encuentran también presentes gotas de monómero y micelas. La velocidad de polimerización y el tamaño de partículas se incrementa. Este intervalo termina cuando desaparecen las micelas.

Intervalo II: durante este intervalo la velocidad de polimerización *(dx/dt),* permanece constante al igual que el número de partículas *(N),* la conversión *(X)* aumenta. Desaparecen las gotas de monómero.

Intervalo 111: la velocidad de polimerización disminuye debido a la disminución de la concentración del monómero. Al final de este intervalo es factible llegar a conversiones del 100%.

2.6.4 Polimerización en miniemulsión.

La polimerización en miniemulsión tiene muchas similitudes con la polimerización en emulsión incluyendo la compartimentalización[91]. El producto final es un látex con el mismo tamaño de partícula que el obtenido en polimerización en emulsión, pero el mecanismo de nucleación de las partículas es totalmente diferente. En polimerización en miniemulsión la presencia de coestabilizadores hidrófobos estabilizan las gotas de monómero evitando la degradación difusional. La fase acuosa como en una polimerización en emulsión contiene surfactante e iniciador y la concentración de surfactante se mantiene por debajo de la CMC para evitar la nucleación micelar, cuando la reacción es calentada y el iniciador se descompone térmicamente, las gotas de monómero son nucleadas por la entrada de oligoradicales.

Idealmente, todas las gotas de monómero se transforman en partículas, y no hay nuevas partículas formadas por nucleación homogénea, aunque alguna nucleación heterogénea puede ocurrir y no todas las gotas se hacen partículas. La nucleación de las gotas conduce a un comportamiento cinético más simple por la eliminación de la etapa de nucleación de partículas. Una desventaja de la miniemulsión es que podría ser necesario eliminar el compuesto hidrófobo de la miniemulsión.

2.6.S Polimerización radicálica "viviente" en sistemas dispersos.

A continuación se engloban los progresos recientes correspondientes al uso de la polimerización radicálica "viviente" en polimerizaciones en fase dispersa[94].

2.6.5.1 SFRP en polimerización en emulsión.

Recientemente reportaron el primer trabajo sobre la polimerización del estireno en emulsión sembrada usando como iniciador a una alcoxiamina (1-tert-butoxi-2-fenil-2-(1-oxy-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)etano) a 125°C durante 36 h de reacci6n[95]. Observaron que al awnentar progresivamente la conversión se obtiene una amplia distribución de pesos moleculares (1.41-1.54) atribuida al coeficiente de partición de la alcoxiamina y a la polimerización térmica. El

peso molecular obtenido experimentalmente está por debajo del calculado teóricamente. También observaron que la amplitud de la distribución de pesos moleculares se incrementaba cuando el calentamiento se continuaba después de llegado a 100% de conversión, indicando que se produce una terminación bimolecular por la inestabilidad del enlace de la alcoxiamina.

Por otro lado Marestin y col.([96]) fueron los primeros que reportaron la polimerización en emulsión del estireno mediante nitróxidos con sistema de ab inicio. Ellos tuvieron muchos problemas para encontrar las condiciones adecuadas para obtener un producto estable y con altas conversiones. Ellos notaron que los surfactantes más comunes se descomponen bajo ciertas condiciones (prolongados tiempos de reacción y altas temperaturas). También observaron que al utilizar hexadecanol en una polimerización en emulsión provee una mejor estabilidad. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando se utilizó 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi(4-amino-TEMPO), con un 69% de conversión en 36 h (Mn= 6000g/mol, polidispersidad= 1.7). Las polidispersidades obtenidas son más altas que los valores de polimerización en masa por SFRP (1.1-1.3).

El uso de sustituyentes en la posición 4 del anillo piperidinilo arroja resultados interesantes[97]. Los sustituyentes que disminuyen la solubilidad del nitróxido en el agua dan lugar a polimerizaciones descontroladas, mientras que los sustituyentes que aumentan la solubilidad en el agua dan lugar a polimerizaciones con baja velocidad de iniciación que limita la velocidad de polimerización.

En esta polimerización se produce tma pequeña fracción (7-10%) de polímero de alto peso molecular, probablemente debido a la nucleación de algunas partículas en ausencia del nitróxido. Hasta el momento, todavía no se ha reportado un sistema de polimerización SFRP exitoso. La estabilidad coloidal es el principal problema en SFRP.

2.6.5.2 SFRP en Polimerización en miniemulsión.

El primer trabajo acerca de SFRP en polimerización en miniemulsión fue realizado por Prodpr-a11 Y co l.([98,99]) qmenes reportaron la po l1menzac10n en m11lemulsl0n del est1reno mediante el uso de nitroxidos. Utilizaron peróxido de benzoílo y TEMPO y al hexadecano

como coestabilizador a 125°C, siendo capaces de producir un látex estable con más de un 90% de conversión en 12 h. El peso molecular obtenido fue de aproximadamente Mn= 40,000 g/mol, con un intérvalo de polidispersidad entre 1.5 a 1.6. El peso molecular varía linealmente con la conversión, por lo que confirma que se trata de tma polimerización "viviente". La polimerización en masa usando los mismos reactivos polimeriza a velocidades mayores, la estabilidad de la miniemulsión fue problemática alrededor de 125°C. El empleo de KPS en lugar de BPO, dio lugar a polimerizaciones más rápidas y con mejores polidispersidades (1.1-1.2).

2.6.5.3 ATRP en polimerización en emulsión

Gaynor y col.[100]) estudiaron la polimerización del n-butil-metacrilato, utilizando etil 2-bromoisobutirato como iniciador, como catalizador al CuBr y como ligando al dNbpy (4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina), y SDS como surfactante. Observaron que obtenían altos pesos moleculares pero también amplias polidispersidades. La amplia distribución del peso molecular fue atribuida a la reacción del bromuro de cobre (II) o cloruro de cobre (II) con los aniones sulfato para formar sulfato de cobre (II) y bromuro de sodio, y como consecuencia los radicales en crecimiento no son desactivados. Por lo tanto polímeros bien definidos fueron obtenidos en presencia de un surfactante no iónico Brij 97 y Brij 98. Por lo que concluyen que es menos eficiente la utilización de ATRP en polimerización en emulsión que en polimerización en masa.

2.6.5.4 ATRP en polimerización en miniemulsión

La aplicación de la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) en polimerización en miniemulsión fue reportada por Matyjaszewski y col.([101]), utilizando un sistema similar al de la polimerización en emulsión (n-BMA, Brij 98, $CuBr_2$/dNbpy) descrito anteriormente. El hexadecano fue utilizado como coestabilizador, a 90°C conjuntamente con AIBN. Este sistema da lugar a polímeros con polidispersidades menores a 1.5, pero la baja velocidad de descomposición del iniciador conduce a que una fracción de las cadenas presenten pesos moleculares con valores más altos que los calculados teóricamente. Por lo que no se logró obtener un buen control en el peso molecular.

2.7 Aplicación de la polimerización radicálica "viviente"/controlada en la ingeniería macromolecular (síntesis de copolímeros en gradiente)

La incorporación de nuevos conceptos, productos, técnicas y en general, de nuevos desarrollos científicos, demandan la necesidad de buscar y crear constantemente nuevos materiales. Las nuevas técnicas de polimerización, en particular, la polimerización radicálica "controlada" pueden ser empleadas para generar diversos copolímeros. La preparación de los copolímeros en gradiente es una de varias posibilidades y quizás la más práctica. Estos materiales son copolímeros cuya composición difiere a lo largo de la cadena. En la Figura 2.14 se hace una representación esquemática de tales copolímeros[102].

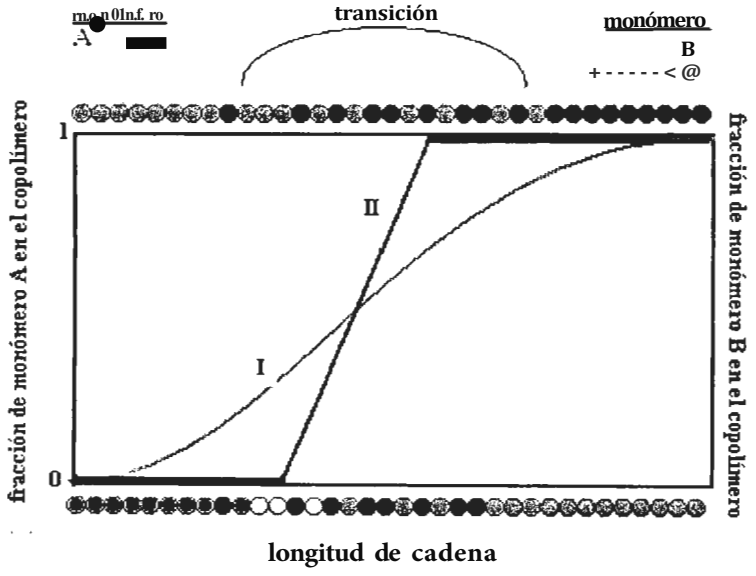


Figura 2.13 Gráfica de la composición en fracción mol del monómero A y B en el copolímero. Variación gradual: curva I; variación súbita: curva II.

Se puede inferir que existe un gran número de gradientes posibles para un mismo par de monómeros. El caso límite es aquel en el que existiría un cambio súbito en la composición instantánea del copolímero, pasando de la más alta a la mas baja concentración de uno de los monómeros. En tal caso el material resultante es un copolímero en bloques. Figura 2.14, curva II.

La forma de la variación de composición depende de:

1. La relación molar entre monómeros en la alimentación
2. La relación de reactividad r_1, r_2
3. De la adición periódica de uno de los monómeros durante la polimerización.

Para un par de monómeros determinado, se podrían producir copolímeros de acuerdo a la variación de estos tres factores.

La condición necesaria para poder preparar copolímeros en gradiente es que la reacción de terminación sea eliminada, o al menos minimizada del proceso de formación de cadenas. Así sólo las polimerizaciones vivientes pueden dar origen a copolímeros en gradientes.

Aquellos métodos, como la polimerización radicálica (clásica) iniciada con peróxidos, no podrían dar origen a gradientes en composición, debido a que las cadenas completan su formación en períodos de tiempo muy cortos.

Los copolímeros en gradiente más comunes son preparados mediante polimerización aniónica viviente; por ejemplo copolímeros compuestos de monómeros estirénicos y dienos[7-10] y copolímeros de óxido de etileno y óxido de butileno son los casos más citados. Sin embargo la polimerización aniónica tiene algunos inconvenientes prácticos (uso de solventes, pureza de reactantes, costo), su empleo se limita a pocas familias de monómeros (estirénicos, diénicos) por lo que las nuevas técnicas de polimerización han hecho resurgir el interés por producir copolímeros en gradiente[10-108].

Por ejemplo en estudios recientes se ha reportado el empleo de la técnica de polimerización radicálica "viviente"/controlada, como una alternativa para la síntesis de una amplia variedad de copolímeros en gradiente con acrilatos y acrilamidas, ejemplos de copolímeros poli(estireno-grad-acrilato de butilo) mediante ATRP, poli(estireno-grad-metacrilato de metilo) mediante SFRP. La ATRP ofrece la posibilidad de sintetizar copolímeros con baja polidispersidad.

En esta técnica de polimerización cuasi-viviente, la relación molar del par de monórneros se modifica continuamente de tal modo, que el monómero menos reactivo aumenta su concentración provocando que la reacción de propagación cruzada sea más probable. Esto hace que el primer segmento de la cadena sea rico en un monómero y el segmento final sea rico en el otro (reacción de lote).

Conclusiones parciales del estudio bibliográfico

Analizando las opciones reportadas por la literatura acerca de la disminución de las reacciones de terminación, se ha seleccionado para este trabajo de investigación un sistema basado en la utilización de iniciadores derivados de los etanos hexasustituídos como agentes de iniciación y terminación *("JNITER ")* primaria reversible de las cadenas poliméricas en crecimiento. Estas especies permiten un cierto grado de control sobre las dimensiones macromoleculares y estructura de los polímeros, además permiten la formación de copolímeros en bloques. A diferencia de los sistemas ATRP, RAFT y SFRP este sistema ha recibido poca importancia en la literatura y se encuentra fuera de la protección internacional.

Es además un sistema interesante por varios factores entre los cuales destacan aspectos prácticos que repercuten en la economía del proceso, fácil preparación y purificación, condiciones sencillas de almacenamiento a la temperatura ambiente. Sin embargo este sistema requiere una idea original que le permita preparar polímeros en bloques de manera más eficiente y rápida.

OBJETIVOS

- El primer objetivo de este trabajo es desarrollar un mecanismo de polimerización que imparta características vivientes, mediante la técnica de polimerización en fase dispersa y la aplicación de los macroiniciadores obtenidos en la síntesis de copolímeros.

- El segundo objetivo es la preparación y estudio de copolímeros en bloque y gradiente de metacrilato de metilo (MMA) y acetato de vinilo (VA), mediante una polimerización radicálica iniciada por el 1, 1,2,2-tetrafenil-1,2-bis(trimetilsiloxil) etano (TPSE).

Las Hipótesis sobre las que reposa son las siguientes.

1. La polimerización en emulsión de monómeros vinílicos es iniciada en la fase acuosa por un iniciador hidrosoluble y podría ser terminada en la fase orgánica por un radical del tipo DPSM.

2. Los polímeros formados pueden ser aislados y utilizados como macroiniciadores de la polimerización de un segundo monómero.

3. La taza de conversión del monómero puede ser llevada a valores próximos al 100%.

4. Los polímeros formados podrían ser utilizados *in situ* para polimerizar un segundo monómero.

5. Mediante el uso de TPSE se puede obtener copolímeros en gradiente de PMMA/PVA, debido a la gran dferencia de reactividades entre ellos, y sabiendo que los radicales derivados del TPSE, no inician la polimerización del VA.

3. Parte experimental

3.1 Purificación de reactivos y solventes

Solventes

Tetrahidrofurano (THF) (98% Aldrich)

El THF se destiló pnmero con sodio metálico, y posteriormente se realizó una segw1da destilación sobre sodio metálico y benzofenona. La ausencia de humedad y/o sustancias próticas está dada por la formación de un color azul, característico de la formación del complejo sodio-benzofenona.

Metanol, hexano, ciclohexano y acetonitrilo

Estos reactivos fueron utilizados para la purificación de homopolímeros y copolímeros tal como se recibieron.

3.2 Reactivos utilizados en la síntesis del 1,2-bis(trimetilsililoxi) tetrafeniletano (TPSE)

Benzofenona (99%, Aldrich)

La benzofenona se recristalizó en etanol. La mezcla se calentó a reflujo para después dejarse enfriar a temperatura ambiente. Los cristales formados se filtraron y se secaron bajo vacío hasta obtener peso constante.

Clorotrimetilsilano (99%, Aldrich)

El clorotrimetilsilano fue destilado bajo vacío antes de usarse.

Hexametilfosforamida (HMPA) (85% Tech, Aldrich)

Se destiló bajo vacío antes de usar.

Magnesio (Malla 50, 99%, Aldrich)

Usado como se recibió.

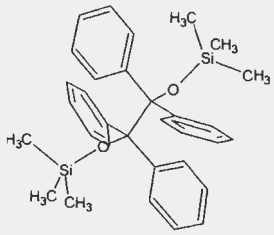
3.3 Monómeros.

Metacrilato de metilo (MMA), estireno (S) y acetato de vinilo (VA), (99%, AJdrich).

Fueron destilados sobre hidruro de calcio, bajo vacío y posteriormente almacenados a -9°C con argón, evitando la luz y exposición a la humedad.

3.4 Metodología

3.4.1 Sfotesis de 1,2-bis(trimetilsililoxi) tetrafeniletano (TPSE).



La síntesis del TPSE se realizó bajo condiciones inertes en un matraz de tres bocas, provisto de un agitador magnético, embudo de adición y wl refrigerante. El equipo se flameó bajo vacío para eliminar trazas de humedad. Primeramente se adicionó 0.lmol(18.2g) de benzofenona, 0.05mol(l.216g) de Mg y 100ml de THF seco, una vez disuelta la benzofenona se procedió a agregar 0.lmol{l2.6915g) de clorotrimetilsilano, y finalmente se adicionó el HMPA (5 ml), como promotor de la reacción. Se observa un incremento de la temperatura debido a la exotermicidad de la reacción, por lo que se utiliza un baño de hielo para mantener la reacción a temperatura ambiente. La reacción se deja por l2 horas en agitación constante, y se extrae con benceno-agua. El solvente fue eliminado bajo vacío, y el producto final fue purificado mediante la técnica de purificación por cristalización, con wla mezcla de etanol/cloruro de metileno 1/1.

El TPSE se obtuvo en forma de cristales con un rendimiento variable entre 30 y 55%. La estructura del TPSE fue caracterizada por RMN H^1 en solución de cloroformo deuterado CDCh sin TMS, en el espectro de resonancia se observó una señal correspondiente a los protones aromáticos con un desplazamiento de 7.0-7.4ppm, y la señal correspondiente a los protones de los metilos a 0ppm.

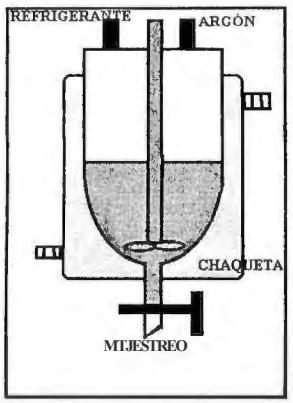
3.4.2 Polimerizaciones

Síntesis de macroiniciadores a,co-difuncionalizados mediante la técnica de polimerización en masa. (Tl-T4 y TT1-TT4)

Los experimentos se realizaron en tubos de vidrio para ignición (Aldrich, No.9860), en los cuales se adicionó el monómero y el iniciador {TPSE), posteriormente, hasta que se encuentra

completamente disuelto el iniciador en el monómero se procede a desgasificar el medio de reacción, mediante tres ciclos de congelamiento (N_2 líquido)-vacío-descongelamiento (temperatura ambiente). Y por último se sellaron los tubos bajo vacío y se colocan en el baño de calentamiento a la temperatura requerida.

Síntesis de macroiniciadores (precursores, PRE) ro-funcionalizados mediante la técnica de polimerización en emulsión.



A continuación se describe el desarrollo de un experimento típico de una polimerización en emulsión. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor enchaquetado de 1L provisto de agitación mecánica, o en ILII reactor enchaquetado de 250 ml con agitación magnética. Como primer paso se procede a preparar la solución micelar que contiene agua desionizada (199g) y lg de surfactante (SDS y/o nonil fenol). Una vez disuelto el surfactante en el agua desionizada se adiciona al reactor con la finalidad de desgasificar la solución micelar a 70°C con flujo de argón por espacio de lh. Cabe mencionar que en este proceso se hace todo lo posible por llevarse en condiciones inertes. Después es adicionada una solución desgasi f i cada de monómero/TPSE; el TPSE se disuelve en el monómero. Por último se agrega el iniciador soluble en la fase acuosa (KPS). Una vez terminada la polimerización se procede a coagular con HCl, y se purifica con abundantemente metano!, el producto obtenido es liofilizado y caracterizado por GPC y RMN H^1.

Síntesis de macroiniciadores ro-DPSM funcionalizados mediante la técnica de polimerización en miniemulsión.

En el caso de la polimerización en miniemulsión, se lleva a cabo en el mismo tipo de reactor, primeramente se desgasificó por una hora a 80°C la solución micelar que contenía 100g de agua desionizada, 0.29g de SDS y 0.17g de bicarbonato ácido de sodio. Posteriormente se adicionó el TPSE y el oligómero (semilla) disuelto en el MMA, se utilizaron diferentes concentraciones de dicho monómero, e inmediatamente se adiciona el KPS, finalmente se

sonifica por espacio de 15min, y una vez terminada la polimerización la reacción se trata igual que el producto de la emulsión.

3.4.3 Copolimerizaciones.

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo en tubos de ignición en los cuáles se utilizó una solución que contiene al macroiniciador sintetizado mediante las técnicas anteriores y el segundo monómero a polimerizar; se procedió a desgasificar mediante tres ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento con nitrógeno líquido y se sellaron los tubos bajo vacío.

Las soluciones se colocaron en un baño de aceite estabilizado a temperatura constante entre 70 y 120°C, hasta observar una alta viscosidad. El monómero residual se eliminó mediante evaporación bajo vacío y la conversión se determinó a partir del peso del polímero obtenido. Los copolímeros son caracterizados por resonancia de protón y SEC. Los homopolímeros se eliminaron por precipitación en solventes selectivos cicloexano para el PS, acetonitrilo para el PMMA y en hexano para el PVA.

Síntesis de copolímeros *PMMA-grad-PVA*.

Se llevó a cabo la síntesis del copolímero *PMMA-grad-PVA* mediante la técnica de polimerización en masa, en la que en un tubo de ignición de 1Oml se introdujo un porcentaje mol de VA, más un porcentaje mol de MMA y 4 o 4.6 % en peso de TPSE, la mezcla se desgasificó mediante tres ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento con nitrógeno líquido Yse sellaron los tubos bajo vacío. Se polimerizan a 100-120°C, el producto obtenido es precipitado tres veces en abundante hexano para eliminar el monómero residual, y la conversión se determinó a partir del peso del polímero obtenido. Los productos fueron caracterizados por RMN H^1, GPC, DSC, TEM.

3.5 Preparación de películas.

Una vez obtenido el copolímero puro se procede a tomar de 0.5 a 1.0g de producto y se disuelve en la menor cantidad de tolueno destilado posible, para posteriormente verterlo en una caja petri parcialmente cubierta con el fin de lograr una lenta evaporación del solvente bajo la campana de extracción. Una vez que se ha evaporado completamente el solvente se procede a despegar la película formada. Las propiedades evaluadas en esta prueba son: la translucidez de la película y su flexibilidad.

3.6 Métodos de caracterización

3.6.1 Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) o cromatografía de permeación en gel (GPC).

Los cromatogramas de los homopolímeros y copolímeros obtenidos, fueron realizados en un equipo Hewlett Packard HP serie 1100, acoplado con un software de GPC para Polymer Laboratories, provisto de dos detectores UV (ultravioleta-visible), refractómetro diferencial (IR, HP 1047A), utilizando THF grado HPLC como fase móvil a un flujo de 1 ml/min.

3.6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN H^1 fueron obtenidos en un equipo FT-NMR JEOL 300 MHz. Las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado sin TMS, dentro de tubos de cuarzo de 5 mm de diámetro, y se corrieron a temperatura ambiente.

3.6.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las pruebas de caloría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un DSC 2920 de TA INSTRUMENTS empleando un barrido de temperatura de 0-1 $SO^{\circ}C$ a una velocidad de

calentamiento de 5°C/min. De estas pruebas se obtuvo la capacidad calorífica a presión constante (Cp) y la Tg de los copolímeros.

3.6.4 Morfología

La morfología de los copolímeros se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microcopio electrónico de transmisión JEOL a lOKV (Instituto de Fisiología celular UNAM, México, DF). Las muestras analizadas fueron primero cortadas utilizando un ultramicrotomo LEICA ULTRACUT-R con cuchilla de diamante y el espesor obtenido en los cortes fue de 150nm y colocadas en rejillas de cobre de 200-300 mech y expuestos a vapores de tetraóxido de osmio o de rutenio, logrando obtener un contraste de las fases.

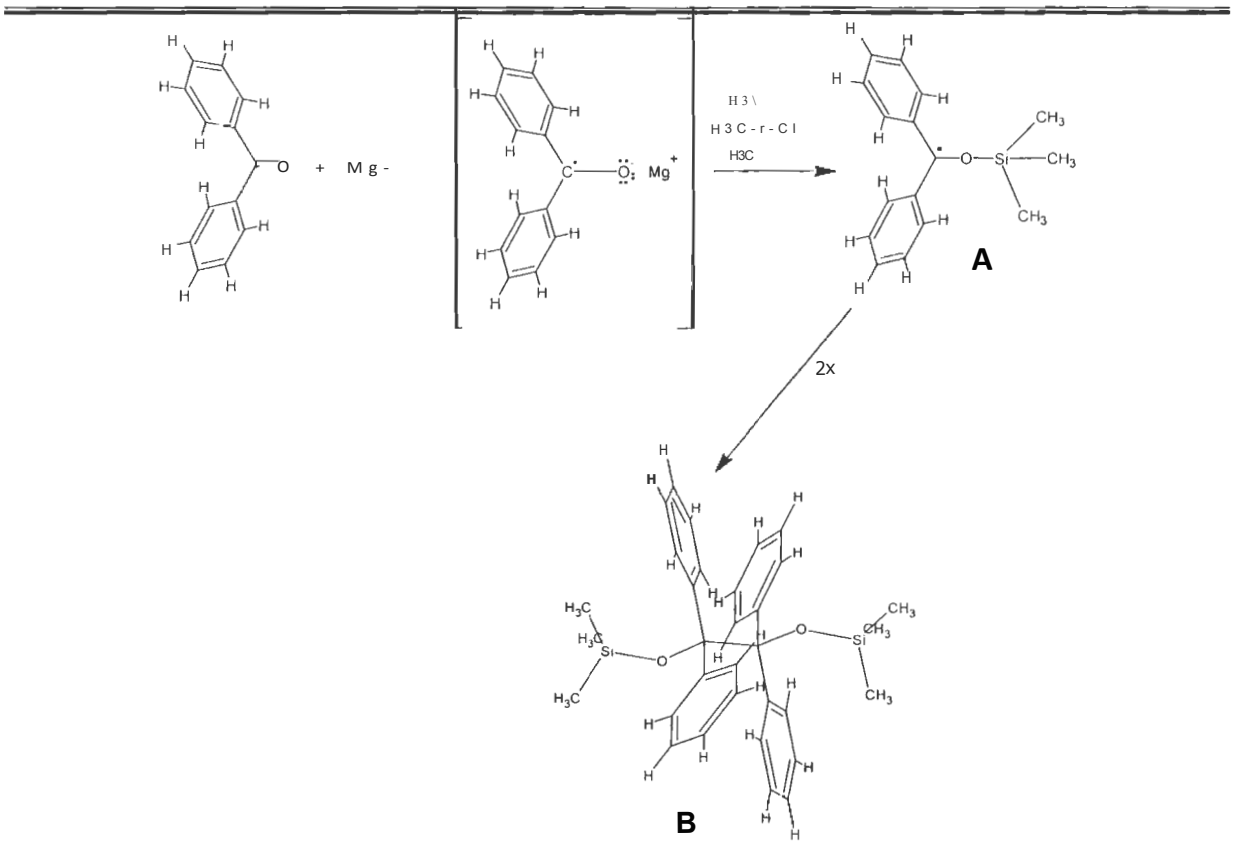
Síntesis de macroiniciadores m-funcionalizados en sistemas dispersos mediante polimerización radicálica "viviente"/controlada, utilizando al 1,2-bis(trimetilsililoxi)tetrafeniletano

4.1 Síntesis del 1,2-bis(trimetilsililoxi)tetrafeniletano (TPSE)

4.1.1 Preparación del TPSE

La síntesis de los silileteres derivados del tetrafeniletano, se realiza mediante una dimerización de la benzofenona promovida por el magnesio de acuerdo a una receta descrita en 1968 [109].

La preparación del 1,2-bis(trimetilsililoxi)tetrafeniletano (TPSE) se basa en la reducción de la cetona aromática con magnesio metálico en presencia de clorotrimetilsilano, utilizando THF anhidro como disolvente y hexametilfosforamida (HMPA) como promotor de una reacción exotérmica que conduce al producto (Esquema 4.1). Después de los tratamientos de rigor, el producto de la reacción es cristalizado para obtener cristales estables fácilmente manejables de color blanco con un rendimiento en producto puro del orden de 55 %.



Esquema 4.1 Mecanismo de dimerización de los tetrafenil sililoxietanos.

El mecanismo propuesto (47) incluye la transferencia de un electrón del magnesio metálico hacia el grupo carbonilo de la cetona aromática para formar el anión cetonilo de la benzofenona, quien reacciona con el clorotrimetilsilano para producir el radical A. Siendo éste estable, y no existiendo una fuente de protones fácilmente asequible, se produce la reacción de acoplamiento para formar el TPSE (B) en disolventes apróticos

Durante esta reacción existe la posibilidad de que el radical DPSM sea también reducido por el magnesio para producir el anión correspondiente quien podría directamente reaccionar con el clorotrimetilsilano para producir el difeniltrimetilsilil(trimetilsililoxi)metano. Otras reacciones laterales podrían conducir al tetrafeniletanodiol.

El producto puro obtenido despues de la cristalización en wla mezcla de hexano-etanol se analizó mediante RMN-H^1 utilizando $CDCl_3$ (sin TMS) como solvente para evitar

interferencias. Las señales y los valores de las integrales observadas en el espectro mostrado en la Figura 4.1 coinciden con la estructura esperada y muestra ausenta de subproductos.

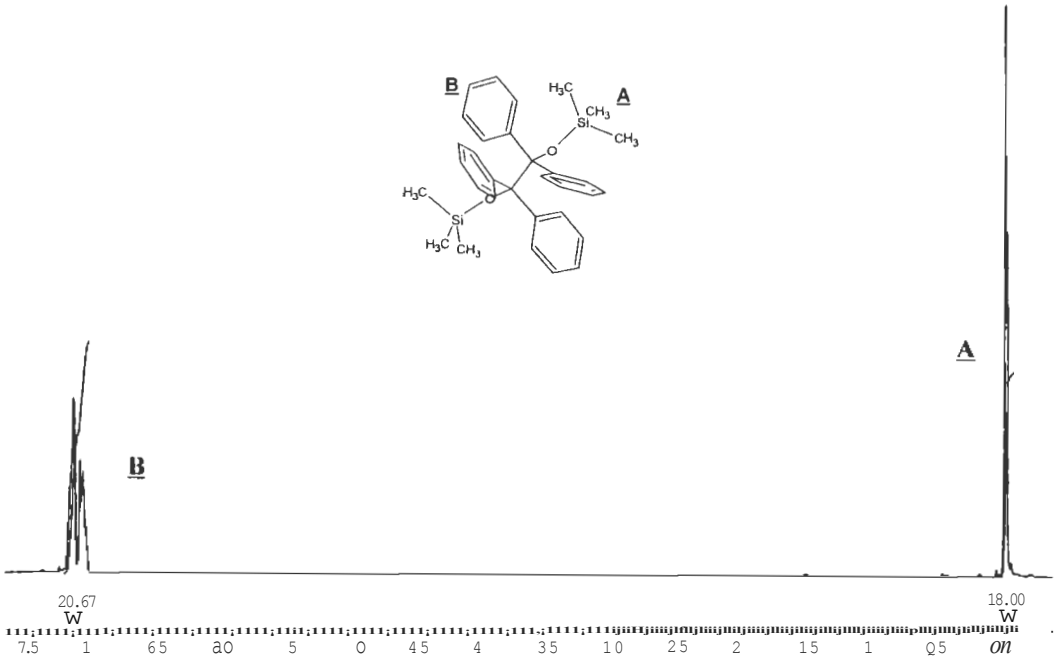
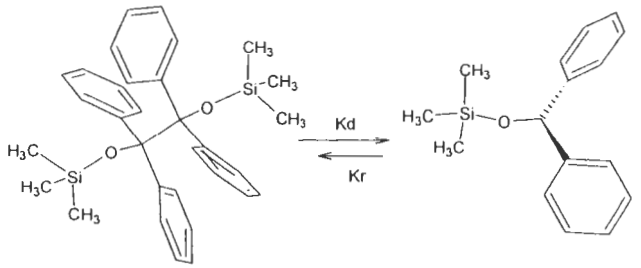


Figura 4.1 RMN-H[1] correspondiente al 1,2-bis(trimetilsililoxi)tetrafeniletano (TPSE).

El singulete a 0ppm, integra para 18 protones correspondientes a protones de los grupos metilo unidos al átomo de silicio $(CH_3)_3$-Si, mientras que el multiplete centrado a 7.1ppm cuya integración es igual a 20 corresponde a los protones aromáticos.

4.1.2 Disociación térmica del TPSE.

El Esquema 4.2 muestra la disociación del TPSE, debido al impedimento estérico, esta disociación se produce apreciablemente desde temperaturas del orden de 50°C. Por ejemplo en disolución en benceno, aparece una tenue coloración rosa a partir de la temperatura mencionada, misma que se intensifica a medida que la temperatura se incrementa. En disolventes inertes de mayor punto de ebullición, como por ejemplo el decano o el triclorobenceno, es posible aumentar la temperatura hasta 140°C y obtener una coloración rosa intensa. En ambos casos el TPSE puede recuperarse cuantitativamente aun después de varios ciclos sucesivos de calentamiento enfriamiento. Esto demuestra la reversibilidad de la ruptura homolítica en el enlace central C-C.

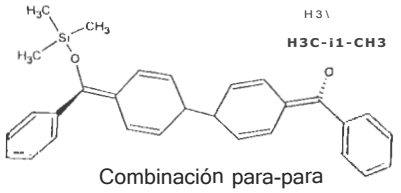


TPSE **20PSM**

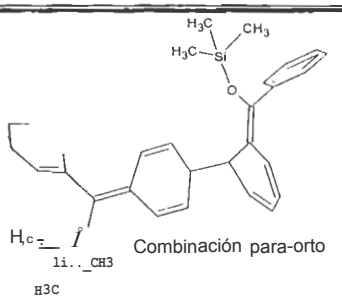
Esquema 4.2 Representación esquemática de la disociación del TPSE, se descompone en dos radicales difenil(sililoxi)metilo (DPSM).

Existen dos efectos aditivos que facilitan la disociación de este enlace, por un lado la tensión sobre el enlace C-C provocada por la voluminosidad tanto de los anillos aromáticos como de los sustituyentes -OSi(Me)$_3$ que hace que el enlace C-C tenga una longitud de 1.558 A, sensiblemente mayor a la del hexametiletano (1.4157 A). El modelamiento de la estructura muestra que dicha voluminosidad hace también que los ángulos de torsión formados por el enlace etilénico C-C y los carbonos sustituidos de los anillos se modifiquen con relación a los de su similar, el hexametiletano. Esto debido al impedimento estérico entre anillos originado por la cercanía de las nubes electrónicas de los átomos de hidrógeno en las posiciones orto (calculados por ACD/chemSketch).

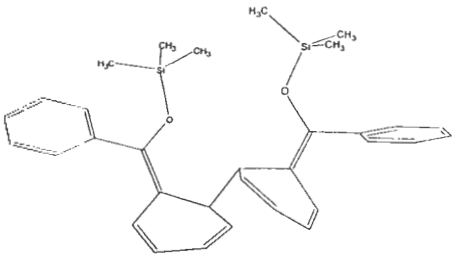
La otra fuerza motriz responsable de la homólisis del enlace, es la estabilidad de los radicales libres. Estos radicales resonan en el sistema aromático deslocalizándose en las posiciones *orto* y *para* de los anillos. La circulación del electrón en el sistema simétrico produce una mayor densidad electrónica en el carbono alfa debido a que se encuentra en el eje de simetría. La deslocalización del electrón ofrece varias posibilidades de recombinación de los radicales DPSM, así que puede existir la recombinación entre radicales centrados en el carbono en las posiciones orto de los anillos y entre los radicales centrados en las posiciones para, así como los enlaces cruzados entre los dos tipos de radicales para dar los productos siguientes:



Combinación para-para



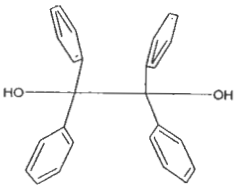
Combinación para-orto



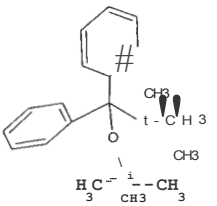
Combinación orto-orto

Aunque la posibilidad de encontrar tales productos es mínima, se ha detectado en los espectros de resonancia magnética nuclear de protón del TPSE señales pequeñas que no corresponden a la estructura del compuesto. El modelamiento de los espectros de resonancia (utilizando el programa ACD/ChemSketch) de los compuestos presentados arriba indica que el compuesto resultante de la combinación para-orto podría ser un contaminante del TPSE.

Cuando la reacción de síntesis del TPSE (Esquema 4.1) se lleva a cabo con el compuesto marcado isotópicamente (carbonyl-13 benzofenona) se hace más evidente la presencia de los productos secundarios obtenidos, sin embargo ninguna de las estructuras mostradas arriba corresponde a los productos obtenidos. Aunque en este trabajo no se estudiaron dichos productos, la simulación de compuestos y el análisis de los espectros RMN H^1 indica que entre los productos secundarios se incluyen los compuestos siguientes:



Tetrafeniletanodiol



Difeniltrimetilsilil(trimetilsililoxi)metano

Evidentemente, éstos son eliminados por cristalización en etanol obteniendo el TPSE puro, sin embargo una doble cristalización es necesaria para obtener calidad "gold". La aparición de la coloración rosa mencionada arriba es un claro indicativo de la formación de radicales libres, su presencia ha sido confirmada con anterioridad mediante resonancia de spin electrónico.

La velocidad de disociación y su capacidad para iniciar la polimerización es de gran importancia, pues de ello depende el carácter viviente. En cuanto a la velocidad de disociación se ha establecido que a 50 y 60 ºC, el tiempo de vida media es de 44.6 y 19.6min, respectivamente, sin embargo, el dato que mejor ilustra la velocidad a la que se disocia el TPSE es su constante de disociación a 60 ºC. Esta es 300 veces más rápida que la del AIBN. Tal velocidad es importante pues permite generar radicales libres persistentes a temperaturas moderadas y utilizarlos para terminar reversiblemente las cadenas en crecimiento.

Señalemos que si se disociara el AIBN a la misma velocidad que el TPSE a 60 C, también se formarían telómeros pero serían inactivos, debido a la no reversibilidad de la reacción de terminación primaria. Así que, la reiniciación con los telomeros producidos con TPSE es posible debido a la reversibilidad de la reacción y a la relativa estabilidad química de los radicales formados.

A baja temperatura, dicha estabilidad impide que los radicales DPSM sean utilizables como iniciadores efectivos en una polimerización radicálica. Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura la estabilidad disminuye convirtiéndose en radicales más proclives a la iniciación. Esto contrasta con los radicales nitroxilo amplian1ente conocidos en polimerización radicálica "viviente" como por ejemplo el 2,2,6,6-tetrametil-l-piperidinoxil (TEMPO), quienes son inertes todo el intervalo de temperatura utilizado para la activación de las polimerizaciones radicálicas.

En resumen los radicales DPSM --poco reactivos y producidos a gran velocidad- tienen ventajas en el esquema de una polimerización viviente, en la cual, es necesario producir y consumir rápidamente los radicales iniciantes y observar la reversibilidad de la reacción de terminación primaria.

Lo mencionado arriba, muestra que la rápida producción de radicales y la reversibilidad de la reacción - al menos como lo sugiere la reversibilidad de su propia disociación- se produce durante la polimerización sin embargo, como ya es conocido, el consumo de los radicales DPSM en la reacción de iniciación es una característica que afecta su carácter viviente.

Es necesario aclarar aquí el término de *estabilidad* referido a los radicales libres. Un ejemplo de radical estable es el TEMPO, este radical pertenece a una familia de radicales libres conocidos en el área de la polimerización radicálica "viviente" por ser inerte a la reacción de apertura de dobles enlaces $C^{=}C$, y es exactamente la definición que adoptada en este trabajo. Bajo esta definición el DPSM no es un radical estable sino más bien un radical *persistente,* es decir uno que participa en la apertura de dobles enlaces $C^{=}C$ a una velocidad baja o muy baja. Así el DPSM es un radical que puede cumplir una doble función: iniciar lentamente y terminar rápidamente las cadenas en propagación. Contrariamente, los radicales TEMPO son solo agentes de terminación reversible y necesitan de una especie radicálica activa para iniciar la polimerización.

Los radicales TEMPO son utilizados ,para formar macroiniciadores de estireno. Para ese efecto se conocen dos estrategias, la bimolecular en donde los radicales TEMPO son utilizados en combinación con un iniciador (Ejemplo: BPO) y la monomolecular en donde se utilizan derivados del TEMPO conocidos como alcoxiarninas. Para determinar las diferencias entre los radicales TEMPO y los radicales DPSM se presenta en la Tabla 4.1 el rango de valores de las constantes involucradas en la polimerización radicálica con iniciadores convencionales, polimerización en presencia de radicales estables (alcoxiaminas) y la polimerización en iniciada con TPSE.

Tabla 4.1 Constantes involucradas en una polimerización radicálica.

Constante	Polimerización radicálica convencional		Polimerización radicálica "viviente" con alcoxiaminas	Polimerización por radicales DPSM
kct lis	baja	-10^{-5}	alta	muy alta -10^{-4}
k_i	alta	$-10^{3\pm1}$	alta	baja
k_p	alta	$-10^{3\pm1}$	alta	alta
k_t (primaria)	Alta	$-10^{7\pm1}$	alta	alta
k_{-t} reversible	0		alta	alta

La diferencia esencial entre una polimerización iniciada con alcoxiaminas y wla iniciada con radicales DPSM es la velocidad de iniciación. En el caso de la primera ocune con un radical activo generado de su descomposición, mientras que en una polimerización iniciada con DPSM sin la presencia de radicales activos, la iniciación es lenta. Por otro lado los radicales DPSM se consumen en reacciones de iniciación, mientras que, los nitroxi radicales permanecen activos todo el tiempo de la reacción.

El uso de los radicales estables en polimerización no es trivial. Los radicales difenilsililoximetilo (DPSM) derivados de los tetrafeniletanos 1,2-disustituídos (TPSE), actúan como agentes de iniciación y terminación primaria reversible de las cadenas poliméricas en crecimiento, y la estabilidad de estos radicales se ve favorecida tanto por efectos de resonancia como por efectos estéricos. En este trabajo se pretende desarrollar un sistema de polimerización en fase dispersa, donde se utiliza al TPSE como terminador de las cadenas en crecimiento, obteniendo un macroiniciador ro-funcionalizado,

En primer instancia se describe el estudio realizado en masa donde se utilizó al AIBN para iniciar la polimerización del MMA y al TPSE como terminador de las cadenas iniciadas por el AIBN.

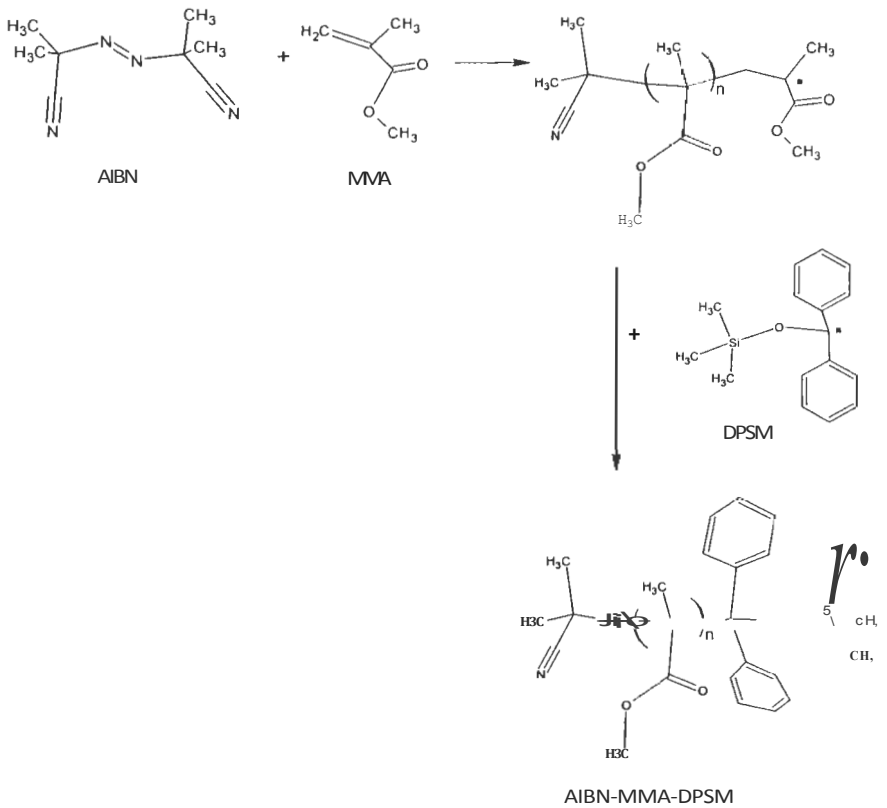
4.2 Utilización del TPSE y AIBN para la síntesis de macroiniciadores PMMA-ro-funcionalizados en masa

Los tetrafeniletanos siempre han sido utilizados en sistemas monomoleculares utilizando su función dual; es decir, como iniciador y terminador de monómeros vinílicos, lo que resulta en polímeros a,m-difuncionales, capaces de re-iniciar la polimerización debido a la re-disociación de la extremidad m. Estos macroiniciadores son similares a los que se obtienen en las polimerizaciones vivientes con los radicales estables de tipo TEMPO; en ese caso se utiliza un peróxido para iniciar las polimerizaciones que a la postre son terminadas por el radical estable (TEMPO).

En este trabajo se genera un polímero cuya extremidad *a*, estaría constituida por el radical iniciante y la extremidad m por el radical DPSM. La ventaja de este sistema podría ser doble. Por un lado, se elimina la incertidumbre en la capacidad iniciante de los radicales DPSM, concediendo dicha acción a otro radical y, por otro lado, se aumenta la eficiencia de los radicales DPSM en la reacción de terminación de cadenas. Es decir, se obtendría una mayor utilización de los radicales DPSM en la formación de cabezas reactivas.

Para poner en práctica ésta idea se hizo una polimerización del metacrilato de metilo iniciada con AIBN en presencia de TPSE. Considerando la diferencia en velocidad de disociación entre el TPSE y el AIBN se calcularon las concentraciones a las cuales se producirían la misma cantidad de radicales de cada uno de los compuestos de manera tal que por cada radical iniciante existiera en el medio un radical terminador. La relación molar empleada fue [AIBN]/[TPSE]= 35. Con esta relación, a 60 °C se generaría los radicales libres en el mismo flujo hacia el medio, produciendo el polímero funcionalizado deseado (Esquema 4.3) si el radical AIBN inicia y el DPSM termina la polimerización. Una ventaja de llevar a cabo la reacción a 60°C es que el enlace terminal entre el DPSM y el polímero no se redisocia a esa temperatura.

La incapacidad de los radicales DPSM para iniciar la polimerización a esta temperatura nos aseguraría el óptimo aprovechamiento de los radicales DPSM en las reacciones de terminación primaria.



Esquema 4.3 Mecanismo de polimerización propuesto para la obtención de los macroiniciadores: ATBN-PMMA-DPSM.

El experimento fue realizado a diferentes tiempos de polimerización entre 42 y 78 mm y empleando las cantidades siguientes; 9.36g (9.34 x 10^{-2} moles) de MMA, 0.287g (174.77x10^{-5} moles) de AIBN y 0.0255g (5 x 10^{-5} moles) de TPSE, la mezcla de los reactivos fue dividida en 4 tubos de ignición, posteriormente fueron desgasificados y sellados para eliminar la presencia del oxígeno, y finalmente los tubos de ignición se colocaron en un baño de recirculación de aceite. Los resultados obtenidos de peso molecular calculados a partir de los cromatogramas de SEC y de los espectros de RMN H^1 de los experimentos T1-T4 correspondientes se presentan en la Tabla 4.2, y la comparación de los cromatogramas se presenta en la Figura 4.2. El experimento blanco contiene MMA y AIBN.

Tabla 4.2 Pesos moleculares de los experimentos T1-T4 calculados por SEC (Std. PMMA) y RMN H^1.

Experimento	tiempo (min)	Conversión (%)	Mn SEC,R (g/mol)	Mw SECJR (g/mol)	Mp SECIR (g/mol)	I	Mn (RMN H^1) (g/mol)	Mn (SEC)/ Mn(RMN H^1)
Blanco	42	88	49,600	526,468	112,797	11	-	-
TI	42	0.756	15,089	45,592	16,060	3	11,500	1.22
T2	54	1.966	15,492	46,429	15,535	3	16,800	0.66
T3	66	8.18	20,634	73,254	59,301	4	39,300	0.43
T4	78	17.85	21,335	72,544	73,729	4	40,800	0.44

Las polidispersidades reportadas en la Tabla 4.2, son muy amplias y difieren de los resultados que se obtienen típicamente con radicales estables, lo que indica que los radicales DPSM no actúan totalmente de acuerdo a lo esperado.

El peso molecular obtenido por SEC (Figura 4.2), se puede tomar como referencia debido a que su cálculo sólo considera su relación con la curva de calibración e incluye un porcentaje de error bajo e inferior al 10%. En cambio el peso molecular determinado por RMN H^1 --basado en la consideración de la estructura- puede tener variaciones importantes si ésta es errónea. Así, si la estructura es exacta ambos valores deben coincidir (MnsEc/MnRMN iH= 1).

El significado del caso contrario es que una parte del polímero no contiene el DPSM como pmle de su estructura. La Tabla 4.2 muestra que a 42 minutos la relación es lo más próxima del valor teórico de 1. Lo que significa que este polímero tiene la estructw-a esperada. A tiempos mayores se forma un polímero cuya estructura no contiene el DPSM probablemente debido a que el TPSE ha sido agotado.

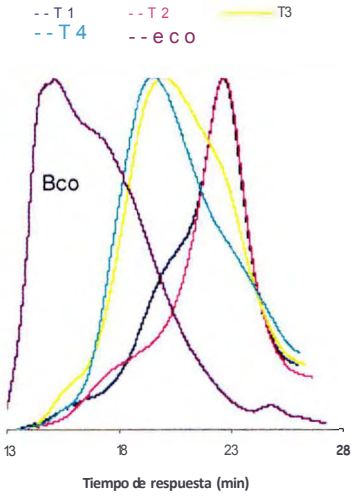


Figura 4.2 Cromatogramas de SEC correspondientes a los experimentos TI-T4.

La superposición de los cromatogramas (Figura 4.2) confirmar lo anterior. A 42 y 54 minutos los cromatogramas de T1 y T2 son muy semejantes, lo que significa que se esta llevando a cabo la reacción esperada; mientras que a tiempos mayores se forma una segunda población iniciada por AIBN y terminada de modo normal sin la intervención de los radicales DPSM, pero sin alcanzar el peso molecular ni la forma de la señal del blanco.

Podemos observar en la Gráfica de tiempo-conversión (Figura 4.3), que al inicio de la polimerización los radicales provenientes de la disociación térmica del TPSE actúan como un inhibidor de la polimerización, capturando los radicales libres provenientes de la disociación térmica del AIBN. En efecto, al tiempo que la conversión en el testigo es del 88% la conversión para el experimento es menor al 1%. Esto indica que la reacción principal es la desactivación mutua entre radicales primarios y que la reacción deseada ocurre solo en menor grado.

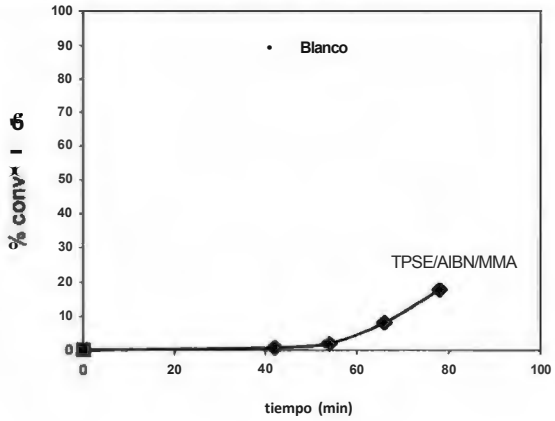


Figura 4.3 Gráfica de tiempo **(min)** Vs conversión(%)

En la gráfica se aprecia que una vez que los radicales DPSM son consun1idos en la reacción con los radicales primarios del AIBN, la reacción de polimerización continúa como una polimerización convencional. En la Figura 4.4 se muestran los espectros de RMN H^1 correspondientes a los macroiniciadores Tl-T4.

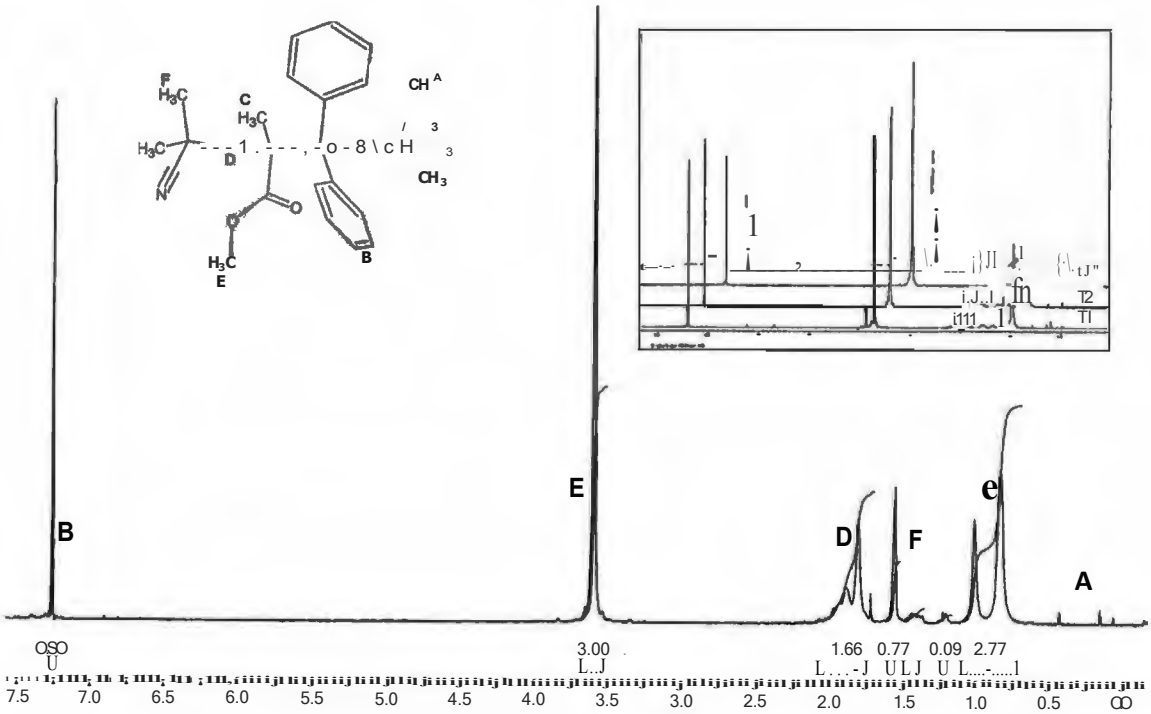


Figura 4.4 Espectro de RMN H^1 ($CDCl_3$) del tubo T2; y comparación de los espectros TI-T4.

De estas observaciones sobresale que el TPSE en un sistema bimolecular (presencia de un iniciador) no es tan eficaz en el control del peso molecular ni de la homogeneidad del tamaño de las moléculas. Las razones no son bien entendidas, si se considera que a 60 °C el DPSM es wl radical extremadamente lento en la iniciación y que la disociación del enlace terminal formado es difícil de re-disociarse. Quizás otras reacciones, como por ejemplo, la reacción de transferencia, intervienen en la disociación del TPSE agotándolo antes de tiempo. La formación de productos secundarios como las formas quinónicas o combinación AIBN-DPSM, podría dar respuesta a esta duda, y por lo tanto se realizó un análisis de los residuos contenidos en el metano! utilizado para la precipitación de los polímeros.

Los sobrenadantes recuperados después de las tres precipitaciones de los polímeros, fueron secados para luego recolectar el espectro de RMN H^1 con el fin determinar la existencia de productos oligoméricos con estructura similar a la de los polímeros deseados y por tanto con similitudes en su espectro, Figura 4.5.

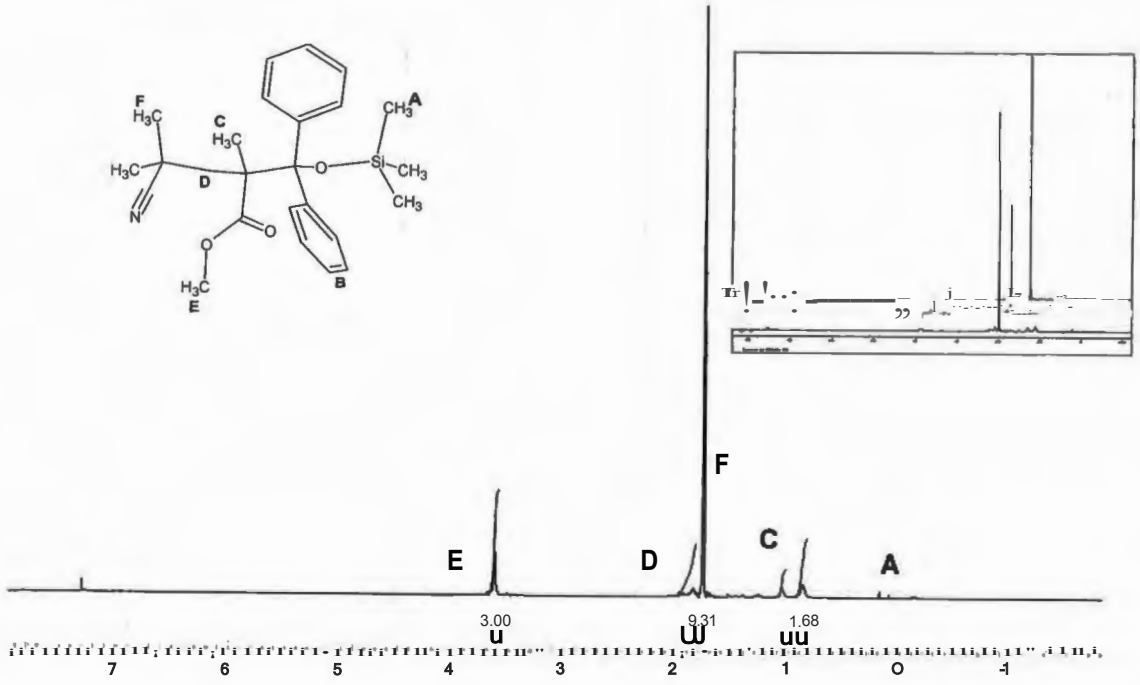


Figura 4.5 Espectro de RMN H^1 de las aguas del tubo T3; y comparación de los espectros Tl-T3, recolectados a diferentes tiempos.

En este espectro observamos la señal del singulete correspondiente al AIBN a 1.73 ppm, pero contrariamente a lo esperado, las señales correspondientes al $(CH_3)_3Si$- y a los protones

aromáticos en el TPSE se desdoblan en varias señales cuya asignación es difícil; es decir, no se observó el singulete correspondiente a los protones $(CH_3)_3Si$- en aproximadamente Oppm y un multiplete en la región de 7.3 para los protones aromáticos.

El desdoblamiento de las señales de los metilos pertenecientes a los radicales DPSM, tanto en el polímero purificado como en el residuo de las aguas madres sugiere que el radical terminal adquiere varias conformaciones o transposiciones. Es difícil obtener información adicional de estas mezclas debido a la variedad de especies (Mn= 2,100 - 4135, 2400 g/mol, determinado por RMN H^1) y a la baja concentración del radical DPSM.

Con la intención de dar mayor claridad a éste estudio se repitió la prueba, con el objetivo de producir oligomeros ω funcionalizados se aumentó la cantidad de TPSE hasta alcanzar una relación [AIBN]/[TPSE]=28, a 60°C. Con esta relación los resultados fueron sustancialmente diferentes; las conversiones fueron en todos los casos inferiores a 1 y las polidispersidades fueron inferiores a 1.4. Sin embargo, a tan bajas conversiones no se aprecia una tendencia clara, Tabla 4.3. Los polímeros obtenidos fueron secados a vacío para eliminar monómero residual.

El hecho que los pesos moleculares no sean proporcionales a los valores de conversión sugiere que los radicales libres DPSM no son tan eficaces en la reacción de terminación. En este caso a conversiones próximas de 1% el peso molecular ya es del orden de 20,000 g/mol lo que indica que los radicales DPSM tardan en terminar las cadenas iniciadas por el AJBN.

Tabla 4.3. Pesos moleculares de los experimentos TI-T4 calculados por SEC (Std. PMMA) y RMN H^1.Se utilizó 19.6×10^{-5} moles de TPSE, 174.77×10^{-5} moles de AIBN 9.34×10^{-2} moles de MMA.

Experimento	tiempo (min)	Conversión (%)	Mn SEC1R (g/mol)	Mw SECiR (g/mol)	Mp SEC1R (g/mol)	I	Mn (RMNH') (g/mol)	Mn (SEC)/ Mn(RMN H^1)
Blanco	42	74	60,000	549,642	722,600	9.1	-	-
TT1	42	0.23	21,400	29,000	25,214	13	18,125	1.18
TT2	54	0.51	21,500	29,357	24,859	1.4	15,890	1.35
TT3	66	0.8	25,194	30,900	25,125	1.2	12,986	1.92
TT4	78	0.81	20,862	30,202	24,948	J.4	10,969	1.91

La conversión del experimento testigo realizado a 42min difiere considerablemente en conversión y en peso molecular, a los TT1-TT4, lo que da testimonio de la acción de los radicales DPSM. Sin embargo, en esta parte del estudio no se pudieron obtener los polímeros ro-funcionalizados (AIBN-PMMA-DPSM) en conversiones adecuadas debido a la inevitable interacción entre radicales $(CH_3)_2CNC$ con los radicales DPSM lo que resulta en la perdida de ambos por su desactivación mutua antes de que la reacción de iniciación pueda ocu1Tir. Esto limita enormemente el aumento de la conversión y produce el consumo total de radicales de manera acelerada, lo cual se ve reflejado en *el* no aumento del peso molecular con respecto al tiempo de los experimentos TT2-TT4. Figura 4.6.

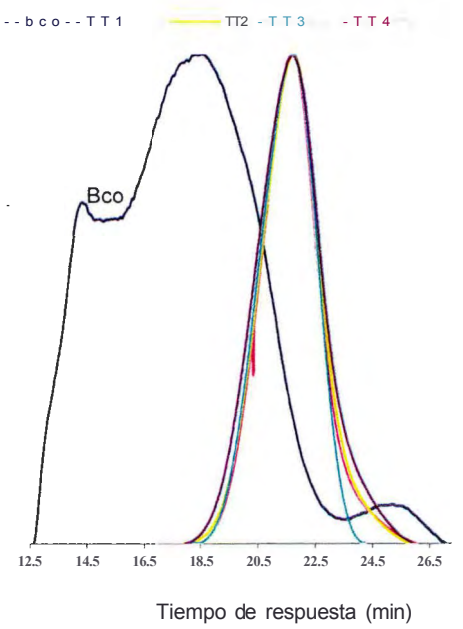


Figura 4.6 Distribución de pesos moleculares de los experimentos TT l-TT4 y blanco.

Las distribuciones de pesos moleculares calculados por SEC para todos los tiempos de poi imerización TT1-TT4 (Figura 4.6), tienen el mismo tiempo de retención, por lo que se deduce que desde los 42min los radicales DPSM ya han sido consumidos en reacciones colaterales, y por otro lado se podría especular que es difícil a esa temperatura la redisociación del enlace ro del PMMA-ro funcionalizado. En la Figura 4.7 observamos *los* espectros de resonancia del polímero obtenido en el experimento TT1; aún es posible observar la presencia de TPSE y se observa benzofenona (8=7.8ppm).

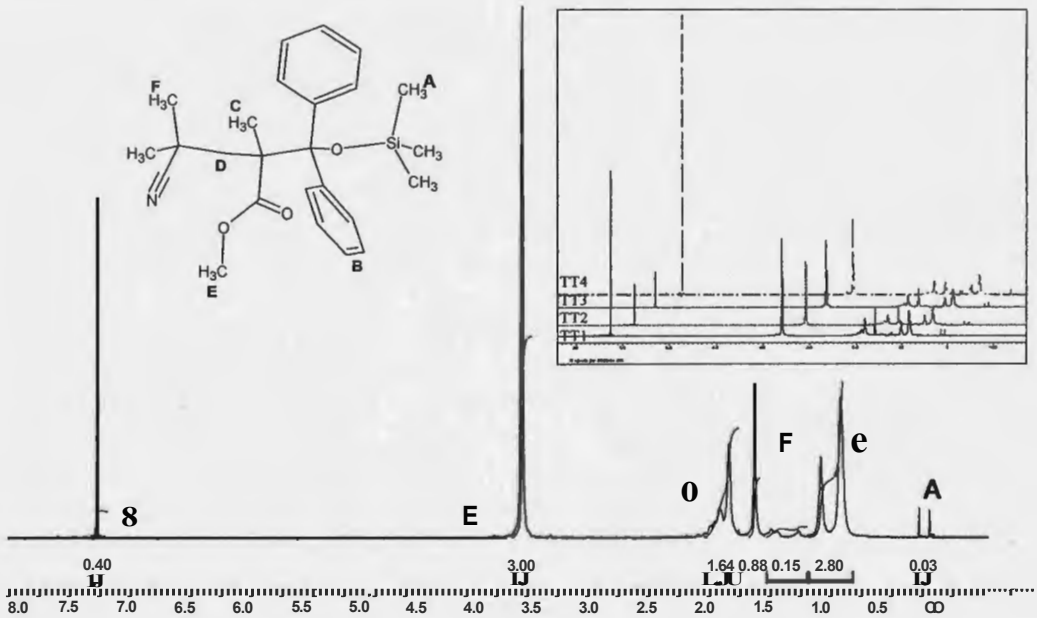


Figura 4.7 Espectro de RMN H^1 del TT2, y empalme de los espectros (TT1-TT4) recolectados a diferentes tiempos.

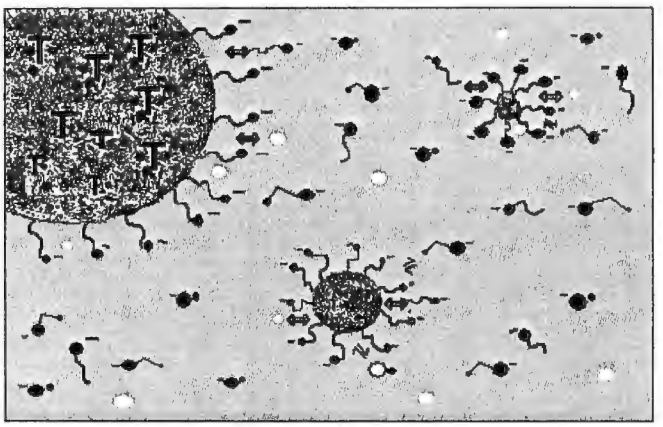
Por lo anterior se consideró conveniente producir la reacción de iniciación y la de terminación primaria con los radicales DPSM en el mismo reactor pero de manera separada para que no existiera la reacción de desactivación de radicales primarios. La idea que surgió para responder a esta necesidad fue la utilización de la polimerización en un medio heterogéneo. Como se sabe, en la polimerización en emulsión o la miniemulsión se compartimentaliza el monómero y las reacciones de iniciación y de terminación ocurren en las fases acuosa y oleosa respectivamente. Consecuentemente, este tipo de polimerización se reveló como una vía útil para el objetivo perseguido. Los resultados de esta aproximación se describen en la parte siguiente.

4.3 Utilización del TPSE para la síntesis de macroiniciadores PMMA-ro-funcionalizados en sistemas dispersos

4.3.1 Introducción

La polimerización en fase dispersa es un sistema multicomponente, en este sistema la polimerización ocurre en la fase oleica; La velocidad de conversión de monómero está sujeta a

la entrada de radicales en crecimiento desde la fase acuosa. La formación de polímero en la fase oleica ocurre en su enorme mayoría en las micelas hinchadas con monómero. Su presencia en ese ambiente confinado es la fuerza motriz de wla serie de eventos tendientes a mantener el equilibrio termodinámico. El más importante es la permeación de moléculas de monómero a través de la fase acuosa, desde las gotas de monómero hasta las miceJas nucleadas; es decir, conteniendo polímero. Éstas son llamadas partículas (Figura 4.8).



Su,iactante anl611ico
Radical oligomérico
Radical primario
Equilibrio
Radical entrada/salida
Rfidicales del TPSE(DPSM)

Figura 4.8 Representación esquemática de la polimerización en emulsión del MMA en presencia del TPSE.

En un sistema clásico se utiliza un iniciador hidrosoluble que forma radicales primarios mediante su homólisis térmica o inducida por una reacción redox. Los radicales iniciail la polimerización del monómero presente en el agua, y al alcanzar un tainaño en el que el balance hidrofóbico/hidrofílico no permite su estancia en la fase acuosa e produce la adsorción del oligoradical en las micelas. Dentro de éstas, en un ambiente totalmente monomérico, la especie radicálica continua el crecimiento bajo nuevas condiciones hasta encontrai· otro radical con el que se desactiva mutuamente. Esta imagen simplificada del mecanismo de formación del polímero es en realidad más complicada. Esto debido a la naturaleza supranlolecular de las micelas, a la dinámica a las que están sometidas los edificios micelares, y a la velocidad de corte.

La necesidad de separar las reacciones de iniciación y de terminación para evitar la interacción entre dos radicales DPSM, podría ser solucionada realizando la reacción en un sistema compartimentalizado. Sin embargo, los radicales darían lugar a polímeros de bajo peso molecular si se asume que al ser adsorbidos los radicales propagantes en la fase oleica son terminados de manera casi inmediata.

Para poner en práctica esta idea se utilizó el KPS como fuente de radicales primarios iniciantes en la fase acuosa, y en combinación con el TPSE disuelto en la fase orgánica. Para realizar la emulsión del MMA se eligió como surfactante al dodecil sulfato de sodio (SOS) debido a que es un compuesto bien conocido.

El KPS disuelto en la fase acuosa genera radicales libres primarios que inician la polimerización al adicionarse a una unidad de monómero (MMA) que se encuentra disuelto en el medio de reacción, esta etapa está precedida por la adición consecutiva de más unidades de monómero, y cuando la cadena en crecimiento se hace insoluble en el medio acuoso es adsorbida en la micela hinchada por monómero, y terminada por los radicales DPSM que se encuentran presentes en el interior.

De esta manera se obtiene el macroiniciador KPS-$(PMMA)_n$-w-funcionalizado, Figura 4.9. En este trabajo se buscó definir las condiciones adecuadas para llevar a cabo la homopolimerización en emulsión, moderada por TPSE y obtener mediante esta vía macroiniciadores, útiles para la polimerización de un segundo monómero.

La reacción de iniciación referida en este trabajo es la siguiente:

$$K^+SO_4^- \quad -SO_4^- \; K^+ \xrightarrow{\Delta} 2\,K^+SO_4^-$$

$$K^+SO_4^-\cdot \; - - \overset{M}{\bullet} \qquad K^+SO_4 - - M\cdot$$

La especie radicálica producida inicia la etapa de propagación en el medio acuoso antes de la adsorción en las micelas y en el medio oleico poblado de radicales DPSM después de dicha adsorción.

lM · -M--- lMM· M l[MhM ' - M l[M)xM ·

Para iniciar se calculó la cantidad de TPSE necesaria para terminar todas las cadenas iniciadas por el KPS así como la relación MMA/DPSM apropiada de acuerdo al peso molecular deseado para el macroinicador.

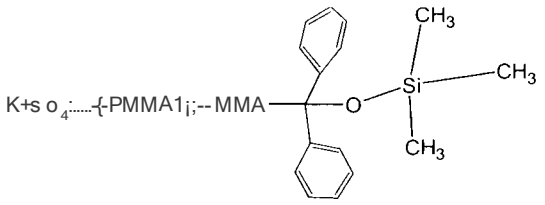
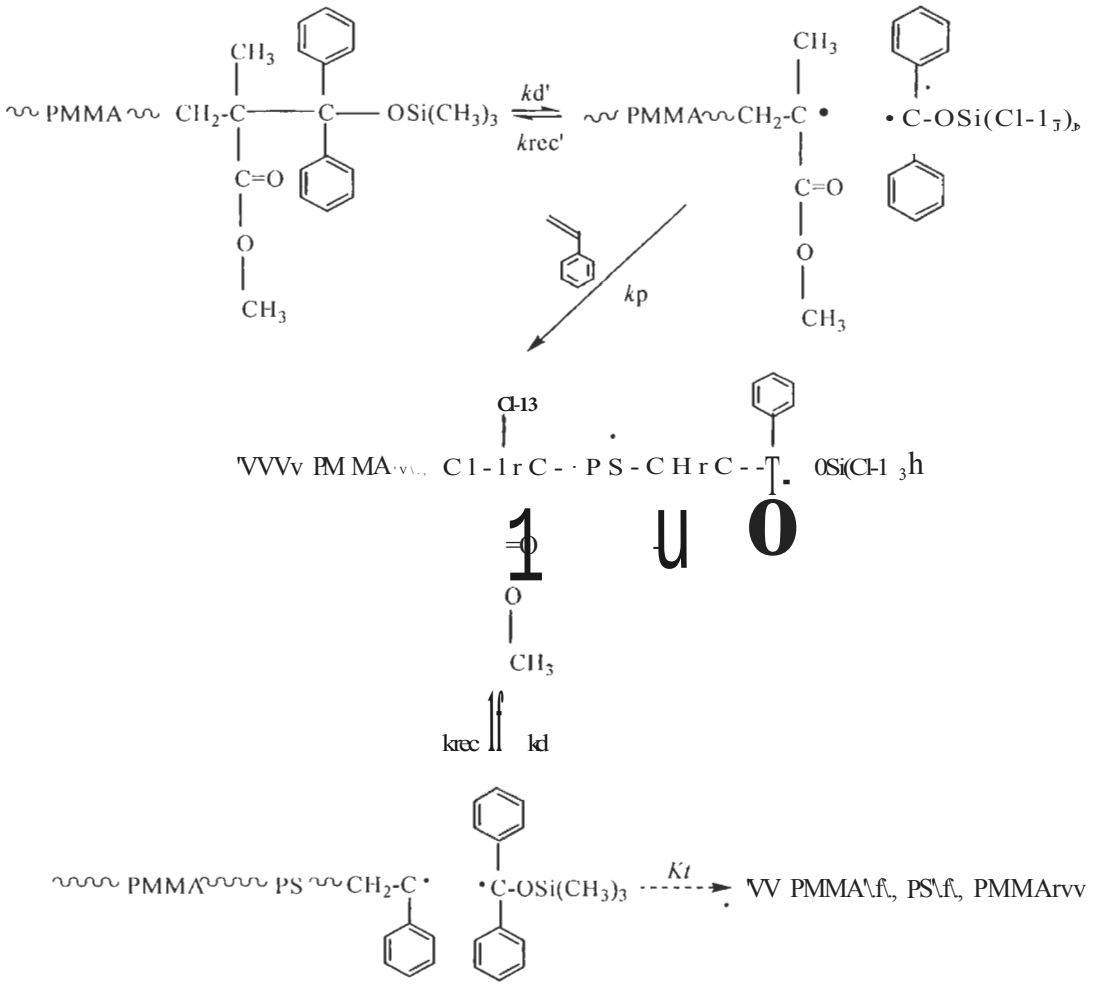


Figura 4.9 Representación esquemática de un macroiniciador KPS-(PMMA)$_{11}$-MMA-DPSM.

Como veremos más adelante dichos macroiniciadores fueron aislados y utilizados para formar copolímeros en bloques aprovechando para ello la termolabilidad del extremo *CD*- como se detalla en el Esquema 4.4 para la síntesis de copolímeros PMMA-b-PS.



Esquema 4.4 Reacción simplificada de la copolimerización del estireno a pailir de un macroiniciador PMMA-w-funcionalizado.

4.3.2 Efecto de la concentración del TPSE en la polimerización en emulsión del MMA a 70°C

Se desarrollaron tres experimentos para evaluar el efecto de la concentración del TPSE sobre el grado de funcionalización de las cadenas poliméricas. Los experimentos se realizaron en un reactor provisto de agitador magnético. Como primer paso se añadió al reactor la solución micelar (99.5 g agua desionizada y 0.5 g de SDS) y KPS (se utilizó el 3% con respecto al monómero), enseguida se procedió a desgasificar la solución utilizando calentamiento y burbujeo de argón durante 1 h.

Posteriormente se agregó al reactor el monómero MMA (10g) en el cual se encontraba disuelto el TPSE; esta solución fue previamente desgasificada mediante tres ciclos de congelamiento-descongelamiento con nitrógeno líquido, bajo vacío para posteriormente polimerizar en el baño de aceite con temperatura controlada a 70°C. Se eligió dicha temperatura para estar seguros que los radicales del TPSE sean incapaces de iniciar la polimerización. Las polimerizaciones se detuvieron a los 60min de reacción. Durllilte el transcurso de la reacción se observó que la mezcla del monómero y la solución micelar conducen a una emulsión estable que permanece sin cambio durante la reacción, por lo que es superada la primera incertidwnbre sobre el TPSE y la estabilidad del sistema. El látex obtenido fue coagulado utilizando pequeñas cantidades de HCl posteriormente se lavó con abundante metanol. Finalmente, el polímero fue filtrado y secado bajo vacío para calcular la conversión y para su caracterización. En la Tabla 4.4 se ilustran los resultados obtenidos.

Tabla 4.4 Condiciones experimentales de la polimerización en emulsión del MMA en presencia de TPSE.

Macroinicia-dor	[MMA]/ [TPSE] (mol/L)	t (min)	Convc,·sión (%)	Mrlcn g/11101	Mnc. ii g/mol (IR)	Mw g/11101 (IR)	Mp g/mol (IR)	Mn g/11101 (llV)	I	Mf=Mnfo/ Mn,.,,
PRE-1	197	60	78	20,000	102,250	232,378	164,723	1,451	2	0.1973
PRE-2	141	60	82	15,000	79,589	611,958	425,000	10,219	8	0.1846
PRE-3	91	60	95	9,700	49,970	195,576	199,983	20,634	4	0.1931
Blanco		60	92	n/a	552,448	1,192,196	1,198,690	-		-

(a) El indice de eficiencia (f), se calculó por la división del peso molecular experimental entre el calculado teóricamente.

Los datos experimentales obtenidos (Tabla 4.4) reflejan que existe terminación de las cadenas poliméricas en crecimiento por los radicales generados del TPSE (DPSM) dentro de la fase oleica. Pero, es imposible afirmar que todas las cadenas presentes se hallan ceñido al esquema antes propuesto.

Antes, se debe hacer notar que la participación de los radicales DPSM en la reacción de iniciación es muy marginal a la temperatura empleada, fue demostrado en un experimento en el que se calentó el monómero en presencia de TPSE a 70°C por 60min y sólo se obtuvo el 3% de conversión. Basándose en este resultado, se puede afirmar que las conversiones alcanzadas en los experimentos de la Tabla 4.4 son debidas sustancialmente a la iniciación producida en la fase acuosa por los radicales provenientes del KPS o por radicales generados por la

interacción de estos con otras sustancias. Así, a la temperatura utilizada (70°C), es inequívoco que se generan radicales DPSM y que su capacidad de iniciar cadenas es muy limitada por lo que se puede postular razonablemente que los radicales DPSM actúan como terminadores de cadenas en la fase oleica. Así, el principal gasto de radicales DPSM es debido a las reacciones de terminación como se había planeado.

En lo que se refiere a los cromatogramas obtenidos mediante SEC, en el detector UV observamos una señal la cual corresponde a un grupo cromóforo. Se asume que ésta es producida por los radicales DPSM enlazados en las extremidades de las cadenas de PMMA, y no por la propia cadena. Como es sabido es imposible observar al homopolímero PMMA mediante el detector UV.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, se realizó un experimento testigo, en el que se llevó a cabo la polimerización en emulsión del MMA de manera idéntica a los experimentos realizados en presencia de TPSE pero se omitió este. El polímero obtenido fue caracterizado mediante SEC. Como se esperaba el polímero no muestra señal en el detector UV y, el peso molecular calculado a partir de la señal en el detector refractómetrico es un valor típico de una polimerización radicálica en emulsión clásica (Mn= 552,448g/mol).

4.3.2.1 Evaluación del carácter "viviente" mediante la extensión de cadena del PRE-3, utilizando MMA como segundo monómero

Con el objeto de demostrar el carácter reversible del extremo w del PRE-3, se realizó un experimento en el que se utilizó al PRE-3 para polimerizar un segundo monómero, en este caso se escogió al MMA con la finalidad de observar una señal única del PMMA por SEC (detectores: refractórnetro diferencial y UV), y observar con más claridad el desplazamiento de la señal hacia pesos moleculares mayores. Se seleccionó al PRE-3 de la serie de experimentos de la Tabla 4.4, porque ser el homopolímero de más bajo peso molecular y por lo tanto posee un mayor número de centros reactivos. Una solución de MMA conteniendo 15% del polímero PRE-3, se colocó en dos tubos, después se desgasificaron y se sometieron a un calentamiento de 90°C por un tiempo de 1 y 3h en un baño de recirculación de aceite. Los resultados y los cromatogramas correspondientes son mostrados en la Figw-a 4.1 O.

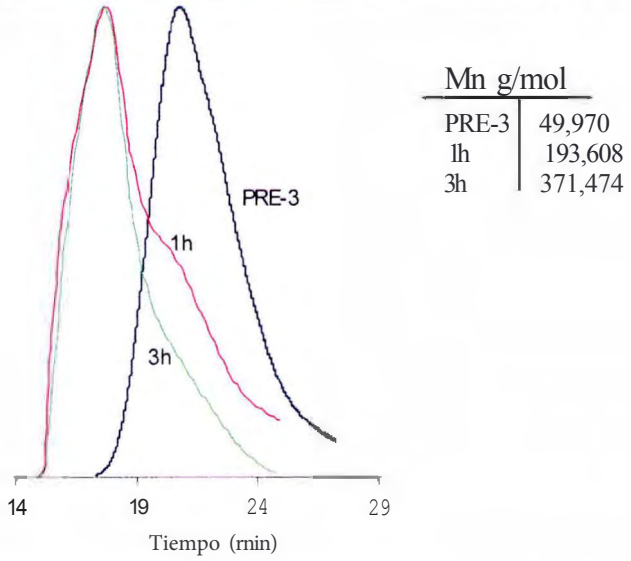


Figura 4.10 Cromatogramas de SEC (detector LR) correspondientes a la extensión de cadena del PRE-3.

A 1h y 3h la conversión alcanzó 47% y 86 %, respectivamente. Este valor es alto con respecto a la conversión que se hubiera producido por la polimerización puramente térmica del MMA. Efectivamente, a 11 O°C el MMA puro se polimeriza a una velocidad inferior a 6% por hora. Por lo que a 1 y 3 horas de polimerización, la conversión debería ser del orden de 6 y 18%, sin embargo las conversiones obtenidas son considerablemente más altas. Esto prueba que el polímero PRE-3 inicia la polimerización e incrementa su peso molecular. En los cromatogramas mostrados en la Figura 4.1 O, cabe señalar que se observa además una población de bajo peso molecular que podría corresponder a una fracción del macroiniciador que no estaba funcionalizada. Para evaluar el grado de control y la actividad de los PRE-(1 y 3) en la formación de copolímeros en bloques, se realizó la polimerización del estireno (S) utilizando éstos precursores.

4.3.2.2 Síntesis de copolímeros en bloques utilizando al estireno (S) como segundo monómero y como rnacroiniciador a los precursores PRE-(1 y 3)

La síntesis de copolímeros en bloques, independientemente de su polidispersidad, es quizás el resultado mas esperado de una polimerización "viviente". Los rnacroiniciadores PMMA-ro-funcionalizados obtenidos en las reacciones anteriores fueron probados en cuanto a su

capacidad de producir este tipo de copolímeros. Para ello, se eligió el estireno (S) para fonnar el bloque correspondiente en un copolímero de tipo AB. Este monómero ofrece la posibilidad de formar copolímeros en bloques fácilmente purificables mediante precipitación en solventes selectivos, obteniendo el copolímero puro. El copolímero en bloques de PMMA-b-PS en sí, no es un material con características muy atractivas debido a la proximidad de las temperaturas de transición vítrea y a la naturaleza no cristalina de ambos polímeros. Sin embrago, permite demostrar que la síntesis de copolímeros en bloques a partir de macroiniciadores de PPMA es técnicamente viable.

4.3.2.3 Preparación de copolímeros en bloques a partir del PRE-1 mediante polimerización en masa

Se preparó una solución que contenía 13% del PRE-1 en estireno como segundo monómero, la mezcla de polimerización fue desgasificada y sellada. Posteriormente se colocó en un baño de recirculación de aceite. Las condiciones experimentales utilizadas así como los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Síntesis de copolímero en bloques utilizando el macroiniciador obtenido en el PRE-1, con estireno a 120°C por I h.

	Conversión (%)	Mn(IR)	Mw(IR)	Mp(JR)	Mn (IJV)	I
PRE-1	0	102,250	232,378	164,723	1,451	2.27
PREI-b-PS	68.3	80,772	382,116	377,738	17,404	4.73
PREI-b-PS puro	-	77,991	237,695	180,538	19,940	3.04

En la Figura 4.11, se comparan los cromatogramas obtenidos con el detector refractómetro diferencial, del macroiniciador utilizado y del copolímero resultante antes y después de purificar. El máximo de la curva del PRE-1 se desplaza hacia pesos moleculares mayores, por lo que se confirma su participación en la reacción de iniciación. Pero se observa que existe una gran cantidad de especies inactivas que son incapaces de polimerizar al estireno.

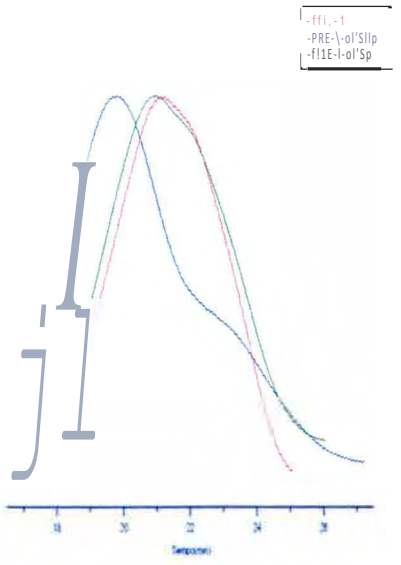


Figura 4.1 J Cromatogramas de SEC obtenidos por el refractómetro diferencial del macroiniciador PRE-1 y del copolímero sintetizado (s/p) sin purificar y (p) purificado.

Para calcular el % de PMMA en el copolímero en bloques libre de homopolímeros se procedió de la siguiente manera, el copolímero crudo; es decir, el producto obtenido por precipitación en metano!, fue precipitado primero en ciclohexano para eliminar el PMMA homopolímero, y luego se precipitó en acetonitrilo para eliminar el PS homopolímero. De estas precipitaciones se obtuvo el copolímero libre de homopolímeros y es un material que contiene 87.85% de PMMA determinado por RMN H^1.

4.3.2.4 Preparación de copolímeros en bloques a partir del macroiniciador-co-funcionalizado, obtenido en el PRE-3

Con la finalidad de evaluar la eficiencia de la disociación térmica del macroiniciador PRE-3. Se realizó un experimento para observar el incremento del peso molecular y de la conversión con respecto al tiempo. En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de una cinética de polimerización llevada a cabo utilizando una relación de estireno PRE-3 igual a 15%p/p. Dicha solución fue calentada a 120° C durante tiempos variables. Los resultados de conversión y peso molecular se presentan en dicha tabla.

Tabla 4.6. Cinética de formación de copollmeros en bloques PMMA-b-PS.

	Tiempo min	Conversión %	Mn (UV)	Mn (IR)	Mwc,Rl	'Mp;IR)	Ic,R>
PRE-3	0	0	20,634	49,970	195,576	199,983	3.19
COP1	60	8.26	18,649	129,154	391,031	362,050	3.02
COP2	90	25.70	16,274	63,069	195,815	182,390	3.10
COP3	120	36.74	15,372	49,726	206,577	197,943	4.15
COP4	180	54.28	18,353	80,471	298,311	226,247	3.70
COPS	210	66.46	13,090	85,629	300,314	221,630	3.50

Es imp011ante resaltar que al cabo de 3.5 h la conversión alcanzó el 66.4%. Este valor de conversión -inalcanzable por la autopolimerización del S a la misma temperatura- indica que el macroiniciador actúa como tal.

En la comparación de los cromatogramas del macroiniciador con respecto a los copolímeros formados a diferentes tiempos mediante detector UV, se observa un desplazamiento del máximo de la curva del PRE-3 hacia pesos moleculares mayores.

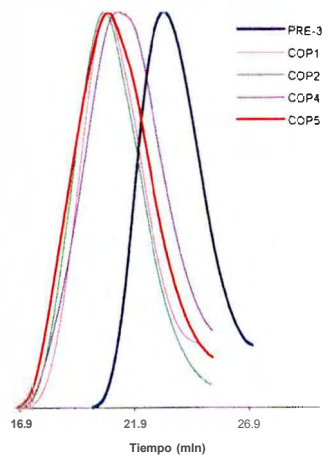


Figura 4.12 Cromatograma de la síntesis del PMMA-b-PS, a diferentes tiempos (detector UV).

El desplazamiento del máximo de la curva del PRE-3 hacia pesos moleculares mayores significa, que todas las cadenas funcionalizadas sufrieron disociación del enlace ro; es decir, regeneran el radical polimérico y el radical DPSM, posteriormente el radical polimérico es capaz de adicionar más unidades de monómero, en este caso de estireno que es el que se encuentra en el medio, para formar una extensión de la cadena del PRE-3, que correspondería

al segmento de estireno, formando de ésta manera los copolímeros en bloques de PMMA-b-PS, pero también observamos que existe un problema con la re-disociación del enlace terminal formado por el estireno y el radical DPSM para seguir aumentando el peso molecular con respecto al tiempo.

En la Figura 4.13 se muestra un espectro de RMN H^1 del COP 4, conespondiente al copolímero en bloques de PMMA-b-PS.

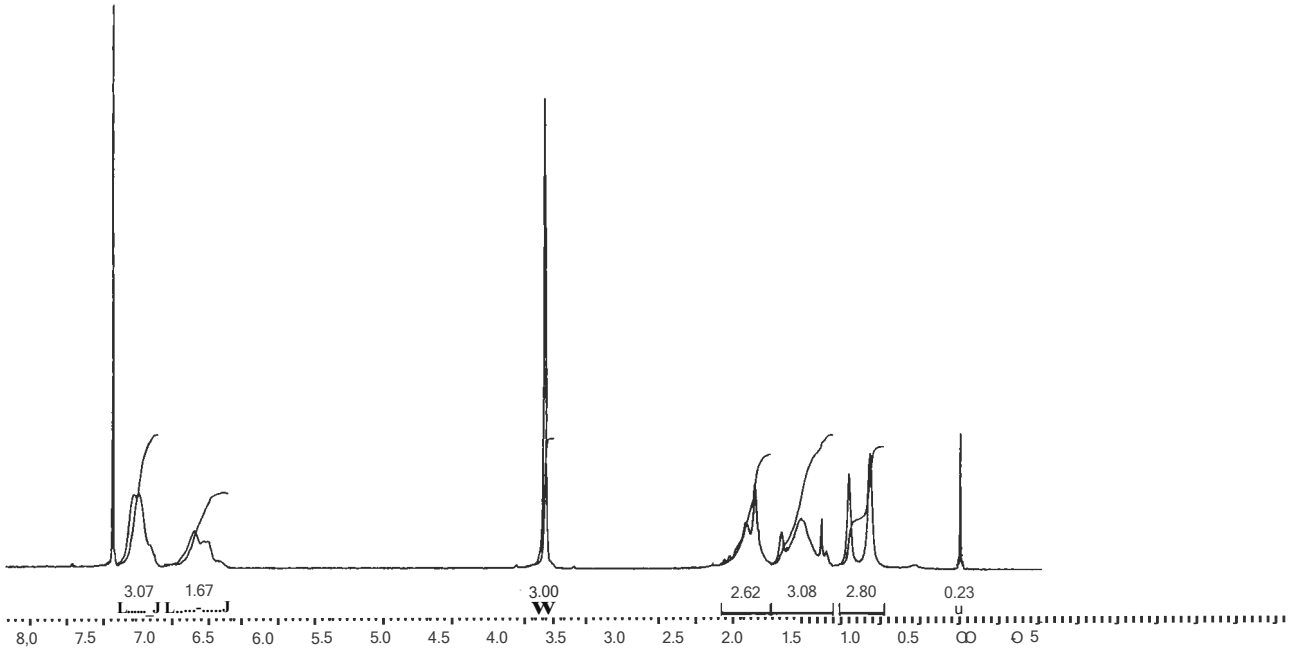


Figura 4.13 Espectro de RMN H^I del copolímero en bloques PRE3-b-PS,

La señal que se desplaza a 3.6ppm corresponde a los protones del grupo metoxi del MMA, la señal en 6.5 y 7ppm corresponde a los anillos aromáticos del estireno.

De esta serie de experimentos se puede concluir que: La formación de los macroinjciadores ω-funcionalizados en fase dispersa se llevó a cabo de acuerdo a lo postulado en nuestra hipótesis. Sin embargo, el análisis de los productos por SEC indica que la fw1cionalización de las cadenas de PMMA no es total. Esto se desprende de la comparación de las cmvas obtenidas por el detector IR. Por otro lado los macroiruciadores inducen la polimerización pero en algunos casos su efectividad no es satisfactoria. Así, se realizaron nuevos experimentos para preparar macroiniciadores con nuevas condiciones.

4.3.3 Efecto de la temperatura sobre la eficiencia del TPSE en la polimerización en emulsión del MMA

Se desarrollaron tres experimentos para evaluar el efecto de la temperatura en el sistema de polimerización. Los experimentos se realizaron en un reactor provisto de agitador magnético. Como primer paso se añadió al reactor la solución micelar (99.5 g agua desionizada y 0.5 g de SDS) y KPS (se utilizó el 3% con respecto al monómero), enseguida se procedió a desgasificar la solución utilizando calentamiento y burbujeo de argón durante 1 h.

Posteriormente se agregó al reactor el monómero (MMA) dentro del cual se encontraba disuelto el TPSE, esta solución fue previamente desgasificada mediante tres ciclos de congelamiento-descongelamiento con nitrógeno líquido, bajo vacío para posteriormente polimerizar en el baño de aceite con temperatura controlada a las temperaturas elegidas. Las polimerizaciones se detuvieron a los 60min de reacción.

Durante el transcurso de la polimerización se observó una emulsión estable que permanece sin cambio durante la reacción. El látex obtenido fue coagulado utilizando pequeñas cantidades de HCl posteriormente se lavó con abundante metanol. Finalmente el polímero fue filtrado y secado bajo vacío para calcular la conversión y caracterizarlo. En la tabla 4.7 se ilustran los resultados obtenidos.

Tabla 4.7 Condiciones experimentales de la polimerización en emulsión del MMA en presencia de TPSE.

Macroiniciador	[MMA]/ [TPSE] (mol/L)	T ºC	t (min)	Conversión (%)	$Mn_{c,p}$ g/mol (IR)	$Mn_{c,p}$ g/mol (IJV)	I
PRE-4	90	80	60	89	86,614	15,437	26
PRE-3	91	70	60	95	50,000	21,000	4
PRE-5	93	60	60	65	728,583	6,550	3
PRE-6	91	50	60	36	941,709	5,828	3

Los cromatogramas obtenidos de los experimentos PRE-(3,4,5 y 6), anteriores se ilustran en la Figura 4.14.

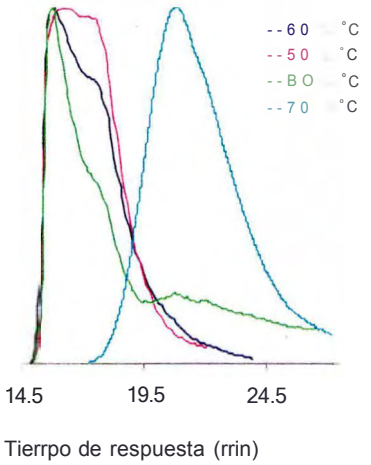
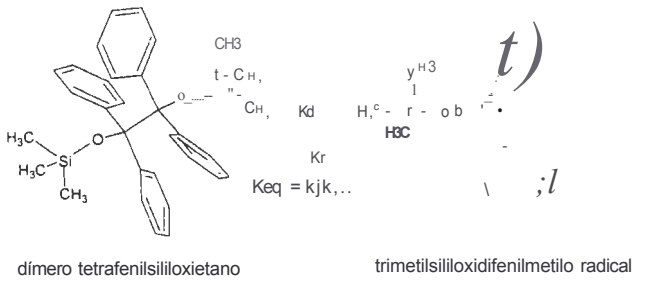


Figura 4.14 Curvas de distribución de pesos moleculares de los PRE-(3,4,5 y 6). Temperatura 50, 60, 70 y 80°C.

Como se observa, el experimento que muestra una mayor eficiencia en cuanto al control del peso molecular, es el que se realizó a 70°C. A 50 y 60°C se obtienen pesos moleculares similares al de una polimérización en emulsión convencional. A temperaturas del orden de 80°C o más, el equilibrio dinámico está desplazado hacia los radicales trimetilsililoxidifenilmetilo (Esquema 4.5), y al haber alta concentración de los mismos, hay mayor incidencia de perderlos en reacciones laterales.



Esquema 4.5 Equilibrio dinámico del TPSE.

Cabe destacar que las conversiones obtenidas en esta serie de experimentos son sumamente superiores a las obtenidas en masa (sección 4.2) cuando se polimerizó MMA con AIBN y TPSE.

Como siguiente paso, se decidió emplear agitación mecánica para eficientar la homogeneidad del medio de polimerización. Se estudiaron tres diferentes maneras de preparar la emulsión.

4.3.4 Polimerización del MMA a 70°C con agitación mecánica. Utilizando diferentes modos de preparación de la emulsión

En un intento por optimizar la técnica de funcionalización, se decidió realizar la síntesis del macroiniciador en un reactor enchaquetado provisto de agitación mecánica, con el fin de lograr una mayor estabilidad en el sistema. La segunda variante fue adicionar de diferente manera el KPS, SDS, MMA y TPSE.

En el primer experimento (PRE-7), primero se preparó y desgasificó la solución micelar (SDS y agua desionizada) por espacio de 1h mediante calentamiento y con flujo de argón; guardando 5ml de la solución para disolver el KPS. Se solubilizó al TPSE en el MMA y para descartar la presencia de inhibidores, especialmente el oxígeno disuelto, las soluciones se desgasificaron mediante una bomba de vacío acompañada por unos ciclos de congelación con nitrógeno líquido y su posterior descongelación rápida. Subsiguientemente se adicionó la solución de MMA y TPSE al reactor que contenía la solución micelar, y por último el KPS, con la finalidad de eliminar la posible pérdida del KPS durante la desgasificación por interacción con el SDS, en reacciones colaterales no establecidas.

La emulsión fue estable. Se dejó durante una hora y posteriormente se recolectó una alícuota para calcular conversión por gravimetría y peso molecular por SEC. Los resultados obtenidos se ilustran en la Tabla 4.8.

En el segundo experimento (PRE-8), se coloc una solución de MMA y TPSE en el reactor previamente desgasificado, posteriormente se adicionó la solución micelar (SDS, agua desionizada y KPS) desgasificada, a los 15 min se detuvo la polimerización debido a que se observó desestabilización del sistema. El látex obtenido fue coagulado con HCI y purificado mediante precipitación en metanol. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 4.8.

En el tercer experimento (PRE-9), se desgasificó a la solución micelar (SDS, agua desionizada), posteriormente se adicionó el TPSE disuelto en el MMA, previamente

desgasificado y mediante una jeringa por espacio de 30 min se adicionó el KPS disuelto en solución micelar. Con el objetivo de mantener constante la fuente de radicales y dar una mayor oportunidad de actuar a los radicales DPSM, y obtener un mayor número de cadenas funcionalizadas. La emulsión se mantuvo estable y el látex obtenido fue coagulado con HCl y purificado mediante la precipitación en metano!. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Condiciones y resultados obtenidos de la síntesis de los precursores PRE-(7,8,9).

Experimento	[MMA]/ [TPSE] (mol/L)	T °C	t (min)	Conversión (%)	Mn_{exp} g/mol (IR)	$Mn_{e,p}$ g/mol (UV)	I(IR)
PRE-7	92	70	60	53.26	302,873	11,960	4
PRE-8	90	70	15	40.87	33,550	118,761	**4**
PRE-9	91	70	60	80.45	1,065,147	1,758,692	**2**

En la Figura 4.15, se observa la distribución de pesos moleculares de los experimentos PRE-(7,8 y 9). Los resultados obtenidos no fueron los esperados, los altos pesos moleculares calculados mediante el refractómetro diferencial, refleja la débil participación de los radicales DPSM en la terminación de las cadenas poliméricas.

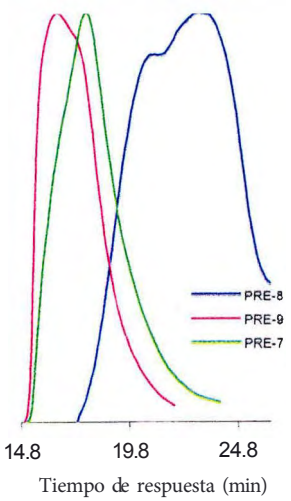


Figura 4.15 Distribución de pesos moleculares con-espondiente a los experimentos PR.E-(7,8 y 9), obtenidos con el refractómetro diferencial (IR).

De los experimentos PRE-7 y 9, se podría decir que se llevan a cabo mediante una polimerización radicálica en emulsión convencional, con una casi nula participación del TPSE.

En la curva de distribución de pesos moleculares correspondiente al experimento PRE-8, se obtuvo un menor peso molecular pero podría atribuirse al corto tiempo de polimerización, lo que se ve reflejado en una menor conversión.

4.3.4.1 Formación de copolímeros en bloque utilizando al medio de reacción del PRE-7

La formación de copolímeros en bloques de PMMA-b-PS, se realizó en el mismo reactor donde se llevó a cabo la síntesis del PRE-7. El látex obtenido en la hora de polimerización se dejó enfriar, y enseguida se agregó estireno, se dejó un tiempo de 12h a 100rpm y a temperatura ambiente con el fin de permitir la difusión del estireno en las paitículas de PMMA funcional izadas.

Posteriormente se calentó a 90°C por 3h a 300rpm, para llevar a cabo la formación de copolímeros en bloques, obteniendo un 79.87% de conversión con respecto a la cantidad total de MMA y S. Una vez transcmrido el tiempo de reacción, se enfrió el reactor y se aisló el producto mediante coagulación, se purificó por precipitación en metano!, el producto obtenido fue analizado mediante SEC, Figura 4.16.

En el cromatograma de la Figura 4.16 (detector IR), observamos que el máximo de la curva se desplaza ligeramente hacia pesos moleculares mayores.

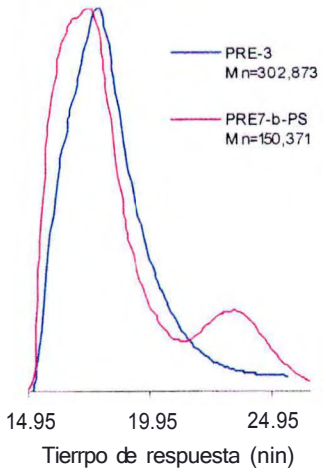


Figura 4.16 Cromatograma correspondiente al copolímero obtenido PMMA-b-PS, utilizando al PRE-7 como macroiniciador (detector IR).

En la Figura 4.16 observamos un ligero desplazamiento de la señal del copolímero hacia pesos moleculares mayores, cabe señalar que es difícil precisar que solamente se haya obtenido copolímero en bloques, es posible obtener un copolímero al azar, formado con el MMA remanente de la formación del PRE-7. Posteriormente se prosiguió ha pmificar el copolímero.

4.3.4.2 Purificación del copolímero PMMA-b-PS, obtenido a partir del macroiniciador sintetizado en el experimento PRE-7

Con el fin de obtener un copolímero en bloques puro; es decir, libre de eventuales contaminantes homopolímeros, fue necesario purificar mediante precipitación en solventes selectivos. Los solventes utilizados fueron el ciclohexano el cual es buen solvente para el PS pero no solvente para el PMMA y el acetonitrilo, el cual es buen solvente para el PMMA pero no solvente para el PS, y finalmente el sobrenadante obtenido es el copolímero puro. En los crornatogramas de la Figura 4.17, se comparan los distintos productos obtenidos durante la purificación del copolímero.

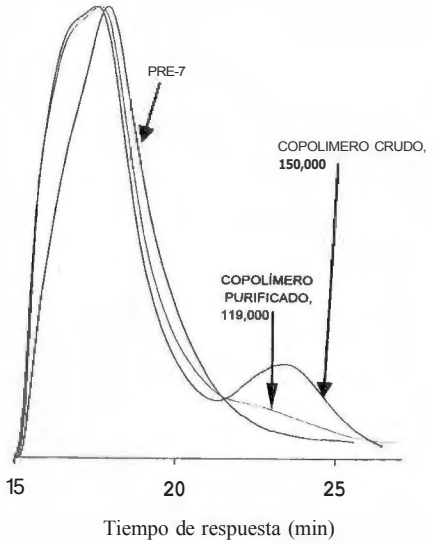


Figura 4.17 Cromatograma correspondiente al macroiniciador y el copolímero PMMA-b-PS, antes y después de purificar (detector IR).

La comparación de los productos después de haber sido precipitados en acetonitrilo y ciclohexano, muestra diferencias notables, lo que significa que hay una buena homogeneidad del producto. De hecho este es un copolímero en bloques del tipo Poli(MMA-b-(MMA-co-S)). El bloque aleatorio fue formado debido a que al momento de agregar el estireno la conversión

del MMA no había sido completa. En la Figura 4.18, se presenta el espectro de RMN H^1 del copolímero obtenido después de la purifcación, mediante precipitación en solventes selectivos

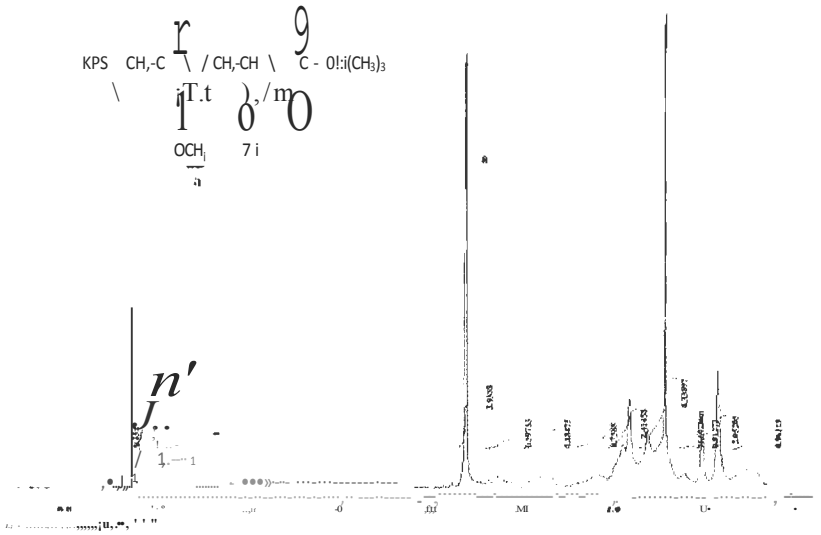


Figura 4.18 Espectro de RMN H^1 del copolímero en bloques PRE7-b-PS, después de la purificación por precipitación en ciclohexano y acetonitrilo.

De este espectro se calculó la composición del copolímero. La absorbancia a 3.6 ppm corresponde al grupo metoxi del MMA (segmento puro). La integración de este pico sumada a la integración de los grupos metoxi observados entre 3.4 y 2.3 ppm (MMA del segmento aleatorizado) sirve para calcular el contenido total de PMMA. Los picos anchos en la región de los aromáticos corresponden al estireno. El calculo anojó un contenido de PMMA igual a 55.9% y el contenido de PS es igual a 44.1 %.

El resultado anterior fue satisfactorio sim embargo la eficiencia del macroiniciador y la polidispersidad de los productos no corresponden a lo que inicialmente se había planteado. Durante los diversos experimentos que realizamos observamos que el emulsificante juega un cierto papel en la descomposición del iniciador o se involucraba en reacciones secundarias.

Encontramos que en reportes recientes sobre polimerización radicálica "viviente" en sistemas dispersos, han observado que los surfactantes aniónicos participan en reacciones que afectan el rendimiento y/o la estabilidad de las emulsiones. De esta manera, decidimos investigar si en el

caso de las reacciones llevadas a cabo en presencia del TPSE, el surfactante o el iniciador inducen o afectan la velocidad de descomposición del TPSE.

4.3.5 Investigación sobre el efecto del KPS y SDS en el sistema de polimerización en emulsión

Para esclarecer las posibles interacciones entre el TPSE, SDS y KPS se llevó a cabo una serie de experimentos. El primer experimento PRE-3 se realizó de la manera descrita anteriormente utilizando las condiciones indicadas en la Tabla 4.9. El experimento PRE-1 O, se realizó omitiendo el iniciador KPS, y en el experimento PRE-11 se decidió no incluir ni al KPS ni al SDS.

Tabla 4.9 Efecto del SDS y KPS en polimerización en emulsión.

Prepolimero (PMMA-DPSM)	PRE-3	PRE-JO	PRE-11
[MMA]/[TPSE] (mol/L)	91	90	91
KPS (%) respecto al MMA	3%	ausencia	ausencia
Surfactante (%)	0.5	0.5	ausencia
Temperatura °C	70	70	70
Tiempo de reacción (min)	60	60	60
Conversión (%)	95	26.87	15.11
Mnmg/mol	50,000	740,019	348,374
Im	4	3	**3**

Las conversiones calculadas en los experimentos anteriores demuestran la baja actividad iniciante del TPSE, pero aún se observa una alta conversión en el PRE-10 (26.87%). Esto nos sugiere que los radicales DPSM reaccionan con el surfactante de una manera similar a la descrita por Okubo[10] entre radicales provenientes del KPS y SDS (reacciones I, II y Ill). Fuertes evidencias sugieren que ocurre la formación de HSO_4 que disminuye considerablemente el pH de la emulsión, por lo que se recomienda agregar un buffer para controlar el pH y la eficiencia del iniciador.

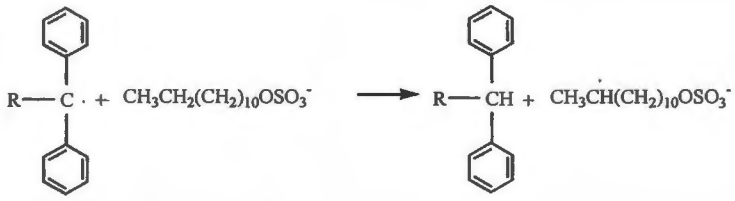
S20s2- ——•• 2 ·S0$_4$- (I)

CH3CH2(CH2) $_1$00 S0 3- + . S04- ——••• HS0$_4$- + CH3CH(CH2) $_1$00 S0 3- (II)

CH3CH(CH2) $_1$00 S0 3_ + S20g^2- ——••• · S04- + s o / - + X (IIJ)

[X]: reactivo intermediario

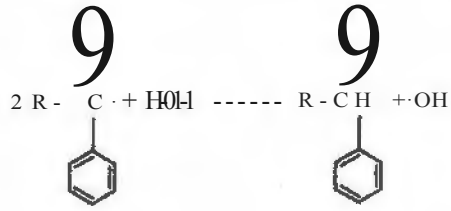
De acuerdo a la reacción descrita arriba, se puede admitir que la interacción del DPSM y SDS podría conducir a reacciones en las cuales se producen radicales distintos a los considerados en nuestro esquema, por ejemplo:



(IV)

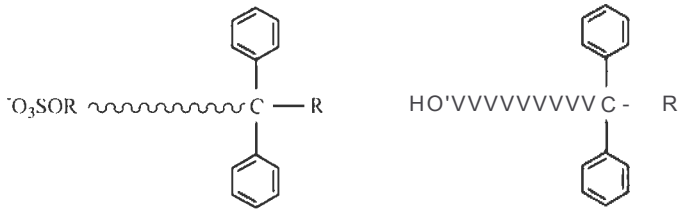
En este caso el surfactante se convierte en un radical anión que podría iniciar la polimerización, dado que el radical se encuentra en la parte lipofílica de la molécula de surfactante. Lógicamente, esta reacción disminuye la eficacia del TPSE. Así los radicales DPSM se consumen en beneficio de radicales más agresivos quienes son los responsables del aumento de la conversión del experimento PRE-10 (26.8%).

Con el fin de elucidar si el aumento de la conversión es producida únicamente por los radicales tipificado en la estructura IV, realizamos un tercer experimento en el cual se omitió el SDS y el KPS. Se obtuvo como era de esperarse una menor conversión que en el experimento PRE-10, lo que comprueba de cierta manera la interacción TPSE y SDS. Existen otro tipo de reacciones que podrían estar ocurriendo. Por ejemplo, el agua podría también producir la reacción siguiente:



(V)

El radical hidroxilo puede, a igual que el radical (IV) iniciar la polimerización del MMA. En la síntesis de los PRE-(3, 1O y 11), la reacción de acoplamiento entre un macroradical propagante y el radical DPSM sigue siendo posible. Por lo tanto los polímeros obtenidos (Esquema 4.6) pueden actuar como macroiniciadores.



Esquema 4.6 Estructuras posibles de macroiniciadores obtenidos en los experimento PRE-(1 Oy 11) de la Tabla 4.6.

En el cromatograma de la Figura 4.19, observamos la distribución de pesos moleculares de los macroiniciadores sintetizados en los Experimentos PRE-(3, 10 y 11).

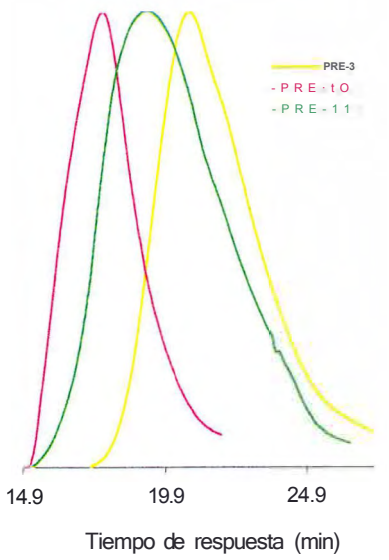


Figura 4.19 Cromatograma de los distintos macroiniciadores sintetizados.

Se observa un mejor control del peso molecular en el PRE-3, el cual ofrece un producto con una mayor concentración de cadenas funcionalizadas, pero, es inevitable la ocurrencia de las reacciones secundarias para los experimentos PRE-1 Oy PRE-11; es decir, en el experimento PRE-3 existe una competencia entre la iniciación en la fase acuosa por los radicales primarios del KPS ($-SO_4-$) y los radicales oxidrilo y/o radicales de tipo IV.

Los productos obtenidos en las reacciones PRE-(3, 10 y 11) se probaron en la polimerización en masa del estireno a 120°C, con el fin de obtener copolímero en bloques. En los tres casos se utilizó una solución de los productos al 15% en estireno misma que se calentó durante un cierto tiempo. Los polímeros obtenidos fueron aislados mediante precipitación en metano), la conversión fue determinada graviméticamente y los pesos moleculares fueron calculados a partir de los cromatogramas SEC obtenidos. A juzgar por la tasa de conversión, PRE-3 es el prepolímero más activo por lo cual se puede esperar que la proporción de copolírnero en bloques sea mayor en este caso (Tabla 4.10).

Tabla 4.10 Resultados de la polimerización del estireno utilizando los prepolimeros PRE-(3, 1Oy 11) reportados en la Tabla 4.6.

Macroiniciador	**PRE-3**	**PRE-JO (Sin KPS)**	**PRE-11 (Sin SDS/KPS)**
Referencia	PRE-JCO	PRE-JOCO	PRE-1 LCO
Tiempo (min)	45	180	180
% Conversión	89.05	[9.39	14.04
Mn in (g/mol)	117,139	389,115	160,200
Mn uv (g/mol)	96,779	353,786	184,495

El cromatograma correspondiente al PRE-3 y su copolímero se ilustran en la Figura 4.20, donde se observa el desplazamiento de la señal hacia pesos moleculares mayores, conteniendo w145.72% de PMMA.

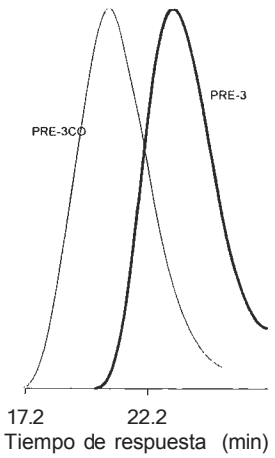


Figura 4.20 Distribución de pesos moleculares del PRE-3 y su copolímero con estireno (detector UV).

La distribución de pesos moleculares indicados en la Figura 4.20, reflejan claramente el desplazamiento de la señal del precursor hacia pesos moleculares mayores, atribuyendo este fenómeno a la reversibilidad del enlace ro de las especies durmientes. En lo que respecta a los PRE-(l0CO y 1lCO), se tomó una cierta cantidad de los copolímeros y se disolvieron en THF, consecutivamente se precipitaron en ciclohexano. La fracción que precipita en esta operación corresponde al PMMA homopolímero. Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Fracción de PMMA que no reacciona durante la polimerización del estireno.

Copolímero	PRE-lOCO (Sin KPS)	PRE-llCO (Sin SDS/KPS)
Cantidad a purificar%	100	100
% PMMA (precipita)	47.86	41.28
Mnrn (g/mol)	283,376	20,493
Mnuv (g/mol)	284,861	14,858

El líquido sobrenada.nte se evaporó a vacío, se diluyó nuevamente en THF y se precipitó en acetonitrilo. Durante la precipitación se observó la formación de una emulsión debido a la presencia de copolímero en bloques. Los bloques de PMMA se solubilizan en el acetonitrilo mientras que los de PS forman emulsión debido a su enlace con la parte soluble. Una pequeña parte del producto precipita, identificado como PS. Tabla 4.12

Tabla 4.12 Fracción de PS que no reacciona durante la polimerización del estireno

Experimento	PRE-lOCO	PRE-1 lCO
% **PS**	9.78	21.57
Mnrn (g/mol)	576,912	134,702
Mnuv (g/mol)	450,875	172,627

La fracción que forma emulsión es considerada como copolímero en bloques y se reporta también en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Fracción de copolímero que no precipita en ciclohexano y acetonitrilo.

Experimento	PRE-IOCO	PRE-1 ICO
% de PMMA en el copolimero en bloques purificado.	40.98	35.15
Mnm (g/mol)	150,820	134,702
Mnuv (g/mol)	450,875	172,627

4.4 Síntesis de macroiniciadores co-funcionalizados mediante la polimerización en miniemulsión

4.4.1 Introdución

Debido a que en los últimos años varios investigadores se han enfocado a la aplicación de la polimerización en miniemulsión en sistemas de polimerización "viviente", utilizando ATRP, SFRP y RAFT. Lovell y El-Aasse/[91], han estudiado amplia.mente esta técnica, la cual presenta muchas similitudes con la polimerización en emulsión. Donde en ambos casos el producto final de la polimerización es un látex estable, pero el mecanismo de nucleación de partícula es absolutamente diferente.

Los ingredientes utilizados en miniemulsión son similares a los de la polimerización en emulsión, salvo que en la polimerización en rniniernulsión, usualmente se adiciona al monórnero un co-estabilizador (como alca.nos de cadena larga ó compuestos hidrófobos insolubles en el agua). La fase acuosa, como en la polimerización en emulsión posee surfactante e iniciador. La concentración de surfactante es mantenida por debajo de la concentración micelar crítica para evitar la nucleación micelar. Cuando la miniemulsión se calienta y el iniciador se descompone térmicamente, las gotas de monómero son nucleadas por la entrada de los oligoradicales. Corno se sabe, en éstas técnicas no existe polimerización micelar.

4.4.2 Reacción de miniemulsión

Los detalles experimentales son explicados en la sección 3.3, y la receta utilizada del experimento se muestra en la Tabla 4.14. La miniemulsión fue preparada mezclando la fase oleica (monómero, polímero, estabilizador y TPSE) con la fase acuosa (agua desionizada, KPS y surfactante), bajo agitación magnética vigorosa por 30min, posteriormente se agita a 7000 rpm con un biohomogenizador para homogenizar la reacción por 20min. Finalmente se coloca la mezcla en el reactor y se desgasifica con paso de argón por 30 min, consecutivamente se agrega el KPS y el $NaHCO_3$. El PMMA utilizado en la reacción como semilla fue sintetizado mediante polimerización en masa del MMA y TPSE a 100°C por 1h y su peso molecular es igual a 33,400g/mol. La reacción permaneció estable y el producto final de la reacción fue coagulado con HCl y purificado mediante precipitación en metanol, la conversión y peso molecular están reportados en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14 Componentes y resultados de la polimerización en miniemulsión

Macroiniciador	**PRE-12**
Agua (g)	100
Surfactante SDS % (Respecto al monómcro)	2
KPS mol/L H_2O	0.01
Monómero **(g) MMA**	17.64
HD% (Respecto al monómcro)	2
TPSE% (Respecto al monómero)	2
PMMA% (Respecto al monómern)	1.5
T °C	70
rpm	300
t(h)	1
%C	86.44
Mn (SEC_{IR})	207,206
$f_{(IR)}$	7

El macroiniciador sintetizado, fue utilizado posteriormente en la síntesis de copolímero en bloques con estireno obteniendo un 41 % de conversión, dicho copolímero fue purificado mediante precipitación en solventes selectivos. En la Tabla 4.15, se reporta el peso molecular del macroiniciador sintetizado así como del correspondiente copolímero.

Tabla 4.15 Peso molecular obtenido del PRE-12-b-PS

	PRE-12	PRE12-b-PS
Mn (g/mol) detector IR	207,206	246,301

En el cromatograma (detector IR) de la Figura 4.21 se observa el producto de la reacción de copolimerización comparada con el macroiniciador correspondiente. Es imposible dar una explicación precisa en cuanto a la disminución peso molecular del copolímero comparado con el del macroiniciador.

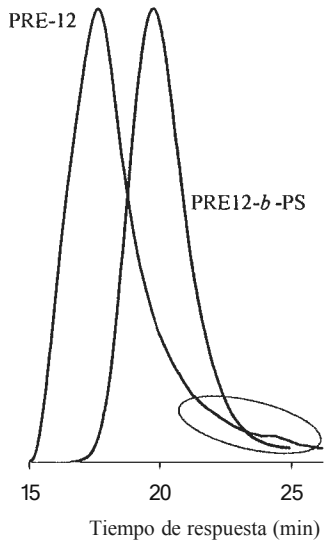


Figura 4.21 Cromatograma de la distribución de pesos moleculares del macroiniciador sintetizado por miniemulsión.

Es importante hacer notar que existe una ligera señal en el cromatograma del PRE-12 alrededor de 25min a menor peso molecular, que sugiere fuertemente que es la parte más activa al haber mayor concentración de cadenas terminadas por los radicales DPSM, que por calentamiento se reactivan, y polimerizan el estireno. El copolímero obtenido forma una película transparente, lo que indica una dispersión fina del PMMA en el PS.

Posteriormente se realizó otro experimento de miniemulsión, variando el surfactante, en esta ocasión se eligió un surfactante no iónico el 12EO (dodecilfenol), con la finalidad de eliminar las posibles interacciones entre el SDS y KPS.

4.4.3 Formación de un macroiniciador mediante polimerización en miniemulsión utilizando un surfactante no iónico

Gaynor y col.(IOO), reportaron que mediante el uso de surfactantes aniónicos como el SDS, obtenían polímeros con alto peso molecular y con amplias polidispersidades, por lo que decidieron utilizar surfactantes no iónicos, cómo el dodecilfenol. Con este tipo de surfactantes obtuvieron polímeros bien definidos mediante polimerización en ATRP en fase acuosa. Los polímeros resultantes presentaron polidispersidades más estrechas, los monómeros estudiados en este tipo de polimerización fueron el metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de butil o y estireno.

Con este precedente, se realizó un experimento donde se utilizó un surfactante no iónico, con el fin de analizar el efecto. La conversión calculada fue de 97.2% y el peso molecular obtenido se muestra en la Tabla 4.16. Este peso molecular es considerablemente más bajo que los encontrados para los macroiniciadores sintetizados anteriormente.

Tabla 4.16 Condiciones experimentales utilizadas en la polimerización en miniemulsión del PRE-13.

Experimento	PRE-13
Agua (g)	100
12EO mol/L H_20	0.01
Monómero (g) MMA	17.64
H D ¾	2
(Respecto al monómero)	
TPSE¾	2
(Respecto al monómero)	
PMMA¾	1.5
(Respecto al monómero)	
T °C	70
rpm	300
t(h)	2
¾ C	97.2
Mn (SECrn)	46,494
I(IR)	4

El prepolímero PRE-13 sintetizado fue utilizado para preparar un copolímero en bloques con S mediante polimerización en masa, utilizando 15% de PRE-13 a 120°C por 3h a temperatura constante. El copolímero obtenido fue purificado mediante precipitación en metanol. La conversión calculada por gravimetría fue de 56%, el peso molecular se rep01ia en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 Resultados obtenidos de la polimerización del S utilizando el PRE- 13.

Detector IR	PRE-13	PRE13-b-PS
Mn (g/mol)	15,021	81,303
Mp (g/mol)	23,073	238,996
Mw (g/mol)	29,999	235,598
l (g/mol)	1.99	2.89

La Figura 4.22 muestra la comparación del copolímero y del prepolímero. Se observa un desplazamiento del máximo de la curva del copolímero hacia pesos moleculares mayores. El hombro existente en el precursor desaparece en el copolímero. Esto es debido a la mayor contribución de las cadenas pequeñas en la formación de copolímero.

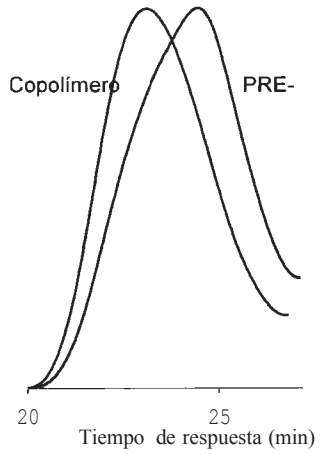


Figura 4.22 Curvas de distribución de pesos moleculares del PRE-13 y del copolímero PRE 13-b-PS sintetizado.

El incremento del peso molecular del copolímero a partir del PRE-13 es un indicativo de la funcionalización del PMMA por los radicales DPSM mediante polimerización en miniemulsión. Al calentar el PRE-13 en una solución de estireno a temperaturas del orden de 120°C, los radicales DPSM que se encuentran en los extremos de las cadenas homopoliméricas del PMMA se redisocian e inician la polimerización del estireno.

En esta sección, se intentó preparar macroiniciadores constituídos de MMA y funcionalizados con una cabeza reactiva DPSM en el extremo omega. La polimerización en emulsión es wla técnica que permitió preparar éstos macroiniciadores en cantidades del órden de 30 gramos en

solo 1 hora, los rendimientos obtenidos por lo general fueron altos. Sin embargo, la eficiencia de la reacción de funcionalización se ve disminuida por reacciones secundarias en las que interviene el surfactante y el propio iniciador hidrosoluble. Los macroiniciadores preparados en emulsión fueron probados en la formación de copolímeros en bloques con relativo éxito debido a que éstos están contaminados con wla cierta cantidad de PMMA que es inactivo para la polimerización de wl segundo monómero. Esto nos lleva a intentar la formación de dichos copolímeros en un sistema más simple: La miniemulsión. En este caso se elimina la etapa de la nucleación convirtiéndose en un sistema más sencillo, los productos obtenidos fueron más homogéneos y se prepararon copolímeros en bloques con mayor eficiencia. Sin embargo, en ninguno de los dos casos; Emulsión o miniemulsión se logró obtener macroiniciadores ó copolímeros en bloques con características bien definidas y pesos moleculares bien controlados.

Afortunadamente, durante la realización de los experimentos en miniemulsión surgió la idea de combinar el MMA y el VA aprovechando la ventaja de que los radicales DPSM no inician la polimerización del VA, para obtener de manera rápida y fácil copolímeros en gradiente. Esta copolimerización fue realizada exitosamente.

4.5 Síntesis de copolímeros de MMA/VA mediante polimerización en miniemulsión

Mediante polimerización en miniemulsión se prepararon copolímeros en gradiente de MMA/VA. En este sistema no se utilizó iniciador soluble en la fase acuosa (KPS), debido a la alta solubilidad del VA en el agua, y de esta manera evitar la iniciación del VA. Por lo tanto en este sistema, la miniemulsión fue preparada por la mezcla de la fase oleica (monómeros, polímero, estabilizador y TPSE) con la fase acuosa (agua desionizada y surfactante), bajo agitación magnética vigorosa por 30min, posteriormente se agita a 7000rpm con un biohornogenizador para homogenizar la mezcla de reacción por 20min. Finalmente se coloca la mezcla en el reactor y se desgasifica con paso de argón por 30 min, consecutivamente se agrega el $NaHCO_3$. La reacción permaneció estable y el producto final de la reacción fue

coagulado con HCI y purificado mediante precipitación en hexano. La receta de los experimentos y resultados de los mismos se reportan en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18 Condiciones experimentales y resultados obtenidos de los copolímeros MMA/VA.

Experimento	**1**	2	3	**4**	**5**	6	7	**8**
Agua (g)	80	80	80.18	160	200g	200	160	160
Surfactante % (Res1>ecto al monómero)	2 9EO	2 9EO	2 9EO	2 9EO	4 SDS/9EO	4 SDS/9EO	2 SOS	4 SOS
Monómero(g)	20,	20,	20,	20,	20,	20,	20,	20,
VA:MMA	50:50	50:50	50:50	70:30	50:50	50:50	50:50	70:30
HD°/4, (Respecto al monómcro)	2	. 2	2	2	2	2	2	2
TPSE% (Respecto ,il monómero)	2	4	2	2	4	4	4	4
PMMA% (Respecto al monómcro)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
T °C	95	100	129	120	121	113	120	11 O
rpm	2.5h a 314 .5h a 605	700	1017	1064	1000	700	700	720
t(h)	3	2	1	2	2	4	4	5
%C	30	35	53.13	48.50	58.16	70.18	78.01	50.80
%mol YA	No hay	3.58	4.20	40.52	9.30	5.63	4.30	29.53
%mol MMA		96.41	95.79	59.48	90.69	94.36	95.69	70.46
Mn (SECrn)			6,240	5,090	15,757	44,430	33,910	113,448
1(m)			3	3	4	2	4	4

En esta serie de experimentos se especula que el mecanismo de copolimerización es el siguiente: primero existe la disociación por termólisis del iniciador soluble en la fase orgánica (TPSE), el cual inicia la polimerización del MMA, posteriormente al disminuir considerablemente su concentración se empiezan ha adicionar unidades de VA a la cadena en crecimiento, resultando al final un bloque rico en VA, y obteniendo de esta manera un copolímero en gradiente.

Los mejores resultados obtenidos son los experimentos 4 y 8, en donde se logró incorporar una mayor cantidad de VA en el copolímero. Esto se debe a que hay wla mayor concentración de VA en la alimentación. En la figuras 4.23 y 4.24 se presentan los espectros de RMN H^1 y el cromatograma correspondiente para cada experimento.

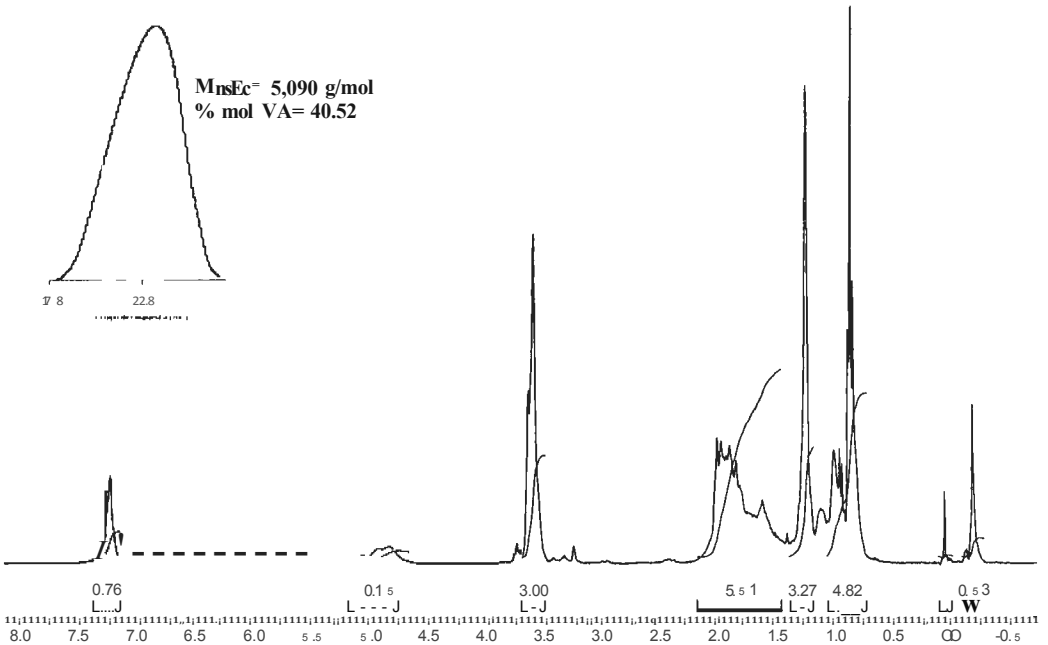


Figura 4.23. Espectro de RMN H^1 del Exp. 4 y la curva de distribución de pesos moleculares.

En las figura 4.23 y 4.24, se observan los desplazamientos más importantes correspondientes al copolímero en gradiente, correlacionando el área del pico característico de los grupos O-CH3 del MMA en 3.6ppm aproximadamente con aquella señal observada en 5ppm, característica de los protones del grupo metileno del segmento de PVA.

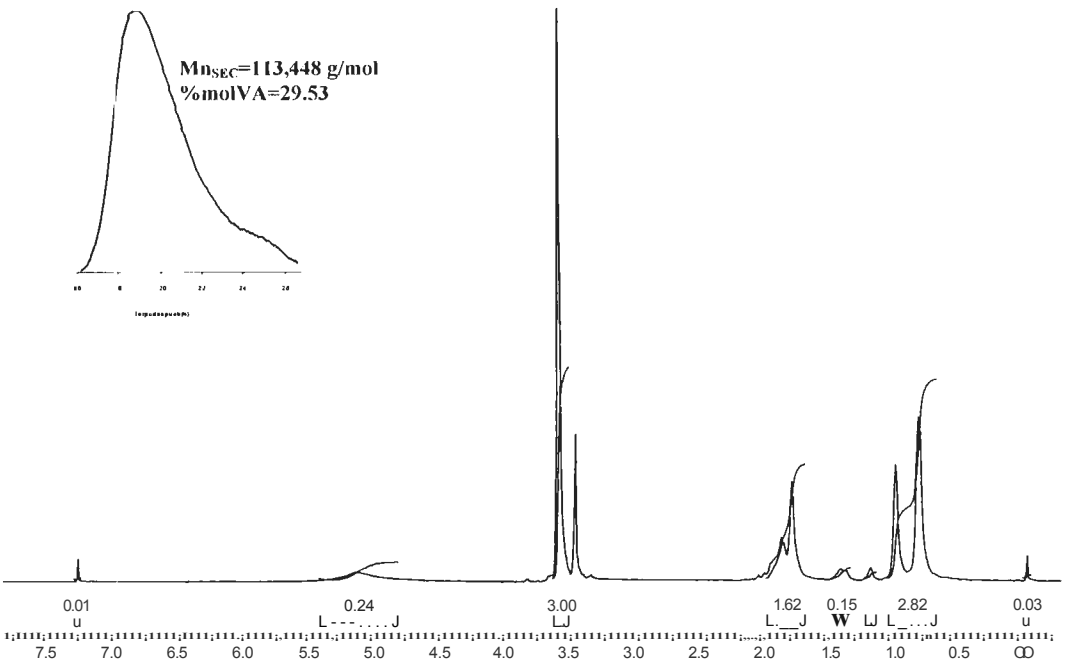


Figura 4.24 Espectro de RMN H^1 del Exp. 8 y la curva de distribución de pesos moleculares.

Como dato adicional se puede mencionar que las películas transparentes obtenidas presentaron un comportamiento flexible atípico de una película realizada únicamente de PMMA. La incorporación de VA fue calculada a partir de éstos espectros. Se encontró que la incorporación de VA fue de 40.52 y 29.5% para los experimentos 4 y 8 respectivamente. Estos valores son muy distintos a los que se obtendrían en una polimerización iniciada por el AIBN. Así se postuló que si hay mayor incorporación de VA es debido al carácter "viviente" de la polimerización. La estructura del polímero no se verificó pero como se describirá en el siguiente capítulo, se trata de un copolímero en gradiente.

Conclusiones

Los resultados presentados en esta sección muestran las dificultades a las que se tuvo que confrontar para obtener macroiniciadores en una polimerización en medio heterogéneo. La principal dificultad estriba en las reacciones que induce el surfactante iónico y, también, el propio radical DPSM. Como se mostró, estas dificultades pueden ser minimizadas si se emplea una miniemulsión en la que se use un poli(metacrilato de metilo) preformado como agente nucleante de las partículas y/o si se emplea un surfactante no iónico. Aunque los resultados son medianamente satisfactorios se decidió regresar a la formación de macroiniciadores empleando la polimerización en masa.

Resultados y discusión

Preparación de copolímeros en bloques y gradiente a partir del metacrilato de metilo y acetato de vinilo

5.1 Introducción

El acetato de vinilo es uno de los monómeros que solamente puede ser polimerizado por el mecanismo de polimerización vía radicales libres. A diferencia de los (met)acrilatos y del estireno, el acetato de vinilo carece de un sustituyente conjugado, Figura 5.1, por lo tanto los radicales propagantes son muy inestables y altamente reactivos y tienden ha sufrir ordinariamente transferencia de cadena y reacciones de terminación bimolecular. Debido a estos factores el control de la polimerización del acetato de vinilo ha sido considerado difici1 [111].

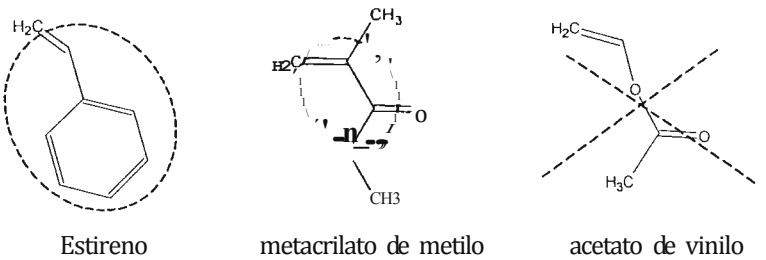


Figura 5.1 Monómeros conjugados: estireno, metacrilato de metilo y el monómero no conjugado: acetato de vinilo.

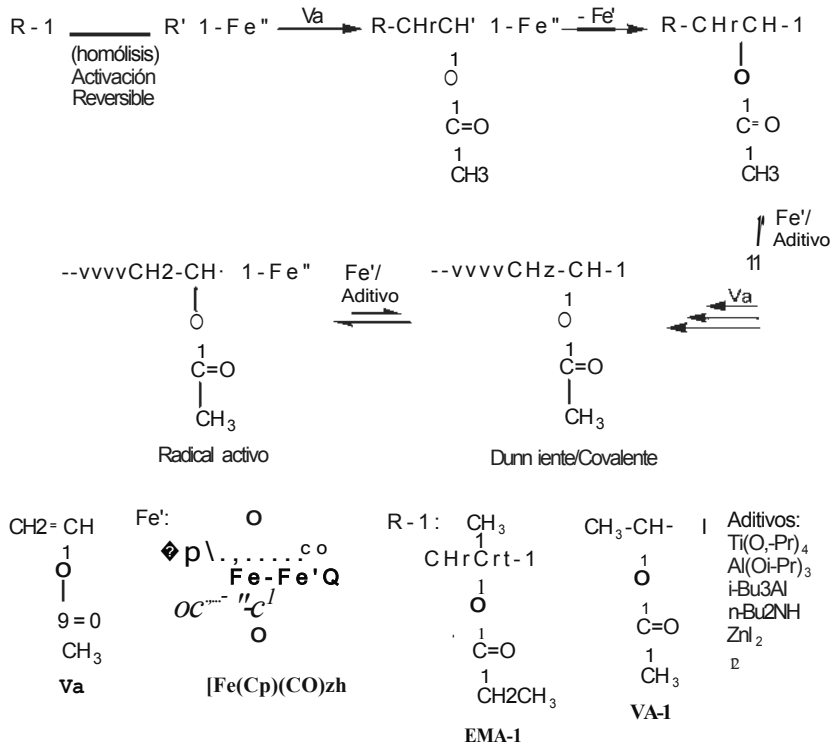
El poliacetato de vinilo (PVA) es ampliamente utilizado en la industria de los recubrimientos, también participa como precursor del alcohol polivinílico (PVAL); el PVAL es soluble en

agua, no tóxico, no carcinogénico, características que le confieren alto valor agregado en la industria farmacéutica. Por otro lado se puede producir un PVAL entrecruzado para formar un hidrogel que es empleado en medicamentos de liberación prolongada. Dichas aplicaciones del PVA, despiertan constantemente un gran interés por encontrar el mecanismo exacto para lograr polimerizar de manera "viviente" el VA.

El 80% del acetato de vinilo es utilizado para producir poliacetato de vinilo (PVA) y alcohol polivinílico (PVAL) mediante polimerización radicálica en emulsión. También se produce un copolímero denominado EVA (etileno-acetato de vinilo), y EVOH (etileno-alcohol polivinílico). El EVA es un copolímero al azar, y es empleado en recubrimientos de cables, adhesivos y en películas de empaque. El EVOH es un copolímero hidrolizado que es útil en empaques para bebidas o alimentos, y aplicable como recubrimiento en tanques de gasolina de automóviles.

El primer trabajo sobre polimerización radicálica "viviente" del VAc fue reportado en 1994[112-113], estos estudios postularon que un radical libre persistente generado a partir de un compuesto organoaluminio, era la especie responsable del control de la reacción. Sin embargo más tarde se utilizo dicha especie en una serie de experimento como agente iniciante del VAc bajo estrictas condiciones de pureza y sólo se logró obtener trazas de polímero[114]. Otro catalizador organometálico evaluado fue el CCliFe(OAc)$_2$/PMDETA[115], pero los resultados de los pesos moleculares de los polímeros obtenidos no correspondían a los pesos calculados de manera teórica.

En el año 2002 se publicó un aiiículo sobre la posibilidad de polimerizar de manera "viviente" al acetato de vinilo catalizado por un complejo dinuclear de fierro [Fe(Cp)(CO)2h en presencia de un yodo como iniciador [EMA-1; $(CH_3)_2C(CO_2Et)I$] [116] y un aditivo para acelerar la velocidad de polimerización. La reacción se llevó a cabo a 60°C en un solvente (aniso!). La polimerización del acetato de vinilo procedió como se ilustra en el Esquema 5.1.



Esquema 5.1 Polimerización radicálica viviente por complejos de Fierro.

La conversión final obtenida fue del 60%. Este experimento representa el primer ejemplo de la polimerización radicálica viviente del acetato de vinilo, debido a que conduce a un incremento lineal del peso molecular con respecto a la conversión. Pero existen una gran cantidad de incógnitas por resolver.

Debido a la amplia gama de aplicaciones a nivel industrial de los productos derivados a partir del acetato de vinilo, ha sido de particular interés para nuestro grupo de investigación estudiar la polimerización del acetato de vinilo utilizando como iniciador el TPSE. Cabe mencionar que la polimerización del acetato de vinilo con radicales persistentes como son los producidos por la descomposición térmica del TPSE resulta difícil. De hecho, es posible calentar prolongadamente el acetato de vinilo en presencia del TPSE sin que se produzca el más mínimo cambio en la conversión de monómero.

En la literatura existen pocos reportes sobre la preparación de copolímeros compuestos de MMA y VA. La razón principal es que la diferencia entre las relaciones de reactividad de este par de monómeros es muy grande (r_{MMA}= 137, r_{VA} = 1.3). Las implicaciones de esta disimilitud es que en una copolimerización la velocidad de incorporación del VA a las cadenas es muy baja con respecto a la del MMA.

Consecuentemente, en una copolimerización convencional en lotes, los polímeros producidos tendrían un amplio gradiente en composición y propiedades un tanto similares a las de una mezcla de PVA/PMMA. La adición continua de acetato de vinilo es una alternativa para aumentar la cantidad de monómero incorporado, sin embargo, el margen de maniobra para producir propiedades interesantes es muy bajo debido a la alta barrera energética que enfrenta el radical polimetacrilato de metilo para adicionarse sobre el monómero VA.

Así, en la copolimerización de dicho par de monómeros, se puede esperar que el radical DPSM inicie la polimerización del MMA y que el VA -quien aumenta progresivamente su composición en la mezcla de reacción- se incorpore a la cadena en mayor proporción a medida que aumenta la conversión. La posibilidad de incorporar VA depende evidentemente de la preservación del carácter "viviente" de la polimerización.

Las principales características distintivas del sistema MMA/VA/TPSE son:

1. El TPSE actúa como iníter (iniciador y terminador) de la polimerización del MMA, originando una polimerización con características vivientes.
2. La duración de la etapa de iniciación, en la polimerización del MMA es corta y la polimerización es sostenida por un mecanismo de activación -desactivación de especies durmientes de PMMA.
3. El radical DPSM producido por la termólisis del TPSE es incapaz de iniciar la polimerización del VA.
4. La mezcla de ambos monómeros no modifica el comportamiento individual de cada monómero frente al radical DPSM.

5. Inicialmente el VA juega el rol de un solvente y su incorporación en las cadenas debido a la reacción de propagación cruzada se produce cuando la /vA--es decir, la fracción de VA en la mezcla de monómeros en la alimentación- llega a un nivel,/vAi-

Para producir copolímeros en gradientes con este sistema debe ocurnr que a /vAr , el sostenimiento de la reacción de propagación por el mecanismo de activación-desactivación debe tener aun una inercia suficiente; es decir, debe haber un bajo nivel de cadenas inactivas e idealmente ninguna cadena debe estar irreversiblemente desactivada. Evidentemente, la ocurrencia de la reacción de terminación entre un macroradical terminado por VA y el DPSM se hace más probable a medida que aumenta la conversión. La formación de cüpolímeros en gradiente depende en gran medida de la reversibilidad del enlace VA-DPSM. Si esta no ocurre el crecimiento de cadenas concluye con este enlace terminal.

En resumen, en este sistema la formación de copolírneros en gradiente depende de la factibilidad de producir la reacción de propagación cruzada entre el MMA y el VA a temperaturas de 100-120°C y de la termo estabilidad del enlace VA-DPSM.

Como es sabido cuando dos monómeros con relaciones de reactividad r_1 y r_2 son copolimerizados en una relación molar 1: 1, inicialmente se incorpora en las cadenas de copolímero el monómero más reactivo pero al disminuir progresivamente su concentración el monómero menos reactivo también empieza a incorporarse. Esto conduce a cambios en la composición instantánea del copolímero con respecto a la conversión. Esta última es proporcional a la longitud de las cadenas en una polimerización "viviente"

Así m1smo, la incorporación retardada de uno de los dos monómeros induce gradientes de composición en una misma cadena. La composición se determina mediante la ecuación de composición instantánea de Mayo-Lewis [118]

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f/ + 2 f_1 f_2 + r_2 f/}$$

Donde r_1 y r_2 son las relaciones de reactividad de los monómeros, F_1 y F_2 son la fracción mol del monómero en el polímero, y f_1 y f_2 son la fracción mol del monómero en la alimentación.

A pesar de estos antecedentes, en este trabajo decidimos intentar incorporar el acetato de vinilo en combinación con el metacrilato de metilo por dos rutas distintas. La más inmediata fue la utilización de los macroiniciadores producidos en masa a partir del MMA y TPSE y la otra derivada del éxito de esta ruta fue la copolimerización entre el MMA y el VA iniciada por los radicales provenientes del TPSE.

5.2 Preparación de copolímeros en bloques

5.2.1 Síntesis de macroiniciadores de PMMA

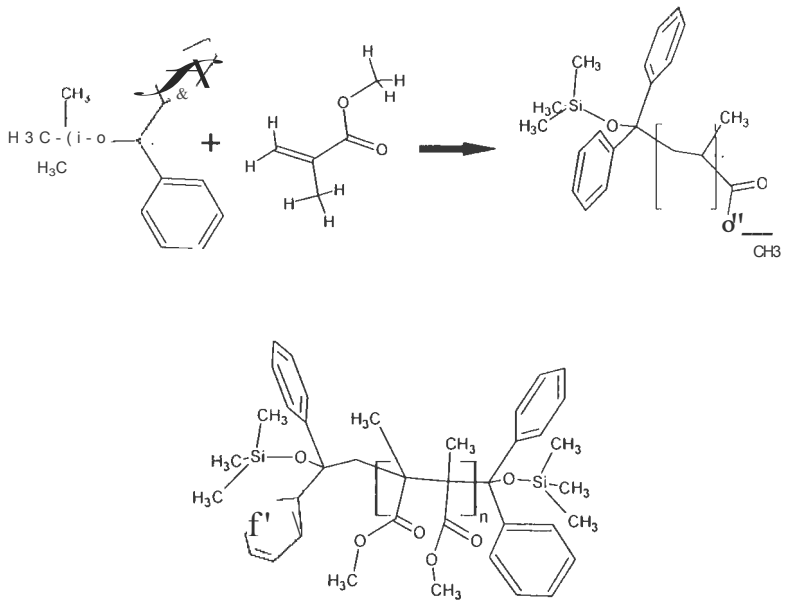
Como se sabe, el TPSE es un iníter que al disociarse induce la polimerización radicálica con características de una polimerización "viviente". A diferencia de los sistemas bien establecidos de PRV tales como RAFT; ATRP y SFRP, este compuesto promueve polimerizaciones vivientes sólo en rangos definidos de concentración y temperatura. El MMA es el monómero que muestra mayor actividad en el mecanismo de activación desactivación y formación de cadenas durmientes que dan origen al carácter viviente. Sin embargo, la capacidad de iniciación de los mismos radicales DPSM incita a la pérdida del carácter "viviente" debido a la desestabilización del sistema por el involucramiento de dichos radicales en la reacción de m1ciación.

La preparación de macroiniciadores de polimetacrilato de metilo, es decir, PMMA-DPSM a,ro difuncionalizados. Esquema 5.2, es la primera etapa para obtener copolímeros en bloques. Para preparar dichos macroiniciadores se hizo una solución de TPSE y luego de la desgasificación, la solución se sometió a calentamiento por un tiempo adecuado. Durante el calentamiento se observa la coloración rosa provista por los radicales libres misma que desaparece después de unos minutos de reacción.

El punto de la desaparición de la coloración marca el punto en la que se empieza a producir la reacción de propagación interrumpida a intervalos regulares por la reacción de terminación

reversible. También a partir de ese punto aumenta la probabilidad que las cadenas en crecimiento terminen bimolecularmente.

En esta reacción el TPSE se disocia en dos radicales simétricos, uno de ellos 1111lòm la polimerización la cual es rápidamente terminada por otro radical. Esquema 5.2.



Esquema 5.2. Formación de PMMA-a,w di-DPSM o macroiniciadores de PMMA formados por terminación reversible con el radical primario DPSM.

El rompimiento del enlace terminal entre el DPSM y la última unidad monomérica de MMA, produce el macroradical que reinicia su crecimiento, y el radical DPSM puede entonces participar nuevamente en reacciones de terminación primaria o bien involucrarse en reacciones de iniciación. Así a medida que avanza la conversión disminuye la concentración del enlace termolábil responsable de la polimerización viviente. Para hacer copolímeros en bloques a partir de un macroiniciador, es crucial que la concentración de dichos enlaces sea la máxima posible pero, lógicamente, no es posible obtener altas conversiones si se requiere altas tasas de funcionalidad. La única manera de evitar este problema es aumentar de manera considerable la concentración de TPSE. No obstante, esta maniobra reduce el peso molecular de los macro iniciadores.

La Tabla 5.1 resume los resultados de una serie de reacciones en las que se varió la relación molar entre el MMA y el TPSE en un rango de 36 a 257. Para sus análisis estos resultados se pueden dividir en dos grupos; los experimentos Mi-1 a Mi-8 fueron realizados a 11O ºC durante 1 hora, mientras que para los experimentos M1-9 a Mi-11 la temperatura fue disminuida de 10 ºC y se aumento el tiempo de polimerización a 1.5 horas. El Experimento Mi-12 es una combinación de las condiciones de las dos series anteriores. En todos los casos, excepto para el Mi3, los productos fueron purificados mediante triple precipitación en metano! y secados a vacío.

Para el primer grupo, como era de esperar, el peso molecular aumenta cuando la relación [MMA]/[TPSE] aumenta y la conversión disminuye. Es decir, una mayor concentración de TPSE produce una disminución en la conversión debido a que se incrementa la posibilidad de producir terminación con el radical primario. Por otro lado, la polidispersidad tiende a 1.5 y la eficiencia de la reacción,_/, medida como la relación entre el Mn teórico y el Mn experimental es inferior en todos los casos a 0.27.

En una polimerización viviente/controlada este valor es indicativo de la pérdida de control de la reacción. En este caso el valor/nos indica que no todos los radicales inician una cadena de PMMA, de hecho una fracción importante se pierden en reacciones secundarias que desactivan los radicales primarios DPSE durante el efecto caja. Es decir, en el mejor de los casos la eficiencia del TPSE es de 27 %. Como veremos mas adelante en las pruebas de formación de copolímeros se puede inferir que el porcentaje de rnacroiniciador activo --o funcionalizad(}-- es superior al valor de f

El resultado de f =0.69 para el rnacroiniciador Mi-3 sobresale. Más sin embargo, este resultado es engañoso si no se precisa que en este caso particular el poUmero no fue precipitado como en todos los casos anteriores. Aquí, el polímero fue liofilizado. Esto implica que los productos orgánicos/oligoméricos formados durante la reacción de polimerización no fueron aislados del producto y esta fracción produce una disminución del peso molecular experimental determinado por SEC.

Contrariamente a nuestras expectativas, la conversión de monómero durante formación de copolímeros en bloques con macroiniciadores liofilizados no es superior en comparación con macroiniciadores purificados por precipitación. Esto nos lleva a la conclusión que los oligómeros y compuestos orgánicos formados son especies inactivas en la polimerización.

Tabla 5.1 Condiciones experimentales y resultados de los macroiniciadores obtenidos por la polimerización del MMA iniciada eor el TPSE. *Estándares de PS.

MI	T(°C); t (h)	[MMA]/ [TPSEI	Conv. %	Mnx10·3 g/11101 Theo(a).	Ex.	J	f= Mn 11,/ Mncxn
Mi-1	110; 1	257	48	25.78	92.94	2	0.27
Mi-2	11 O; 1	136	54	13.62	60.28	1.8	0.23
Mi-3*	11 O; 1	102	62	10.21	14.60	2.59	0.69
Mi-4	11 O; 1	87	59	8.71	42.18	1.6	0.21
Mi-5	110; 1	63	65	6.31	35.49	1.5	0.18
Mi-6	11 O; 1	50	74	5.10	29.26	1.5	0.17
Mi-7	11 O; 1	49	63	4.94	21.69	1.83	0.22
Mi-8*	110, 1	38	62	3.77	44.70	2.93	0.08
Mi-9	100;1.5	36	51	3.58	24.95	2.12	0.14
Mi-10	100; 1.5	50	52	5.00	26.61	2.4	0.19
Mi-11	100;1.5	98	58	9.87	53.51	2.1	0.18
Mi-12*	100, 1	106	59	10.65	33.44	1.81	0.31

(a) El calculo de Mn teórico se hace utilizando la fórmula: $Mn = \frac{[MA1A]}{[TPSE]} \times m_0 J r$. En donde [MMA] y [TPSE] son las concentraciones molares de MMA y TPSE respectivamente y 1110 y rr son el peso molecular del monómero y la fracción de conversión respectivamente.

El análisis gráfico de los resultados se presenta en la Figura 5.2. Para el primer grupo de experimentos la conversión disminuye conforme aumenta la relación [MMA]/[TPSE] mientras que para el segundo grupo la conversión aumenta.

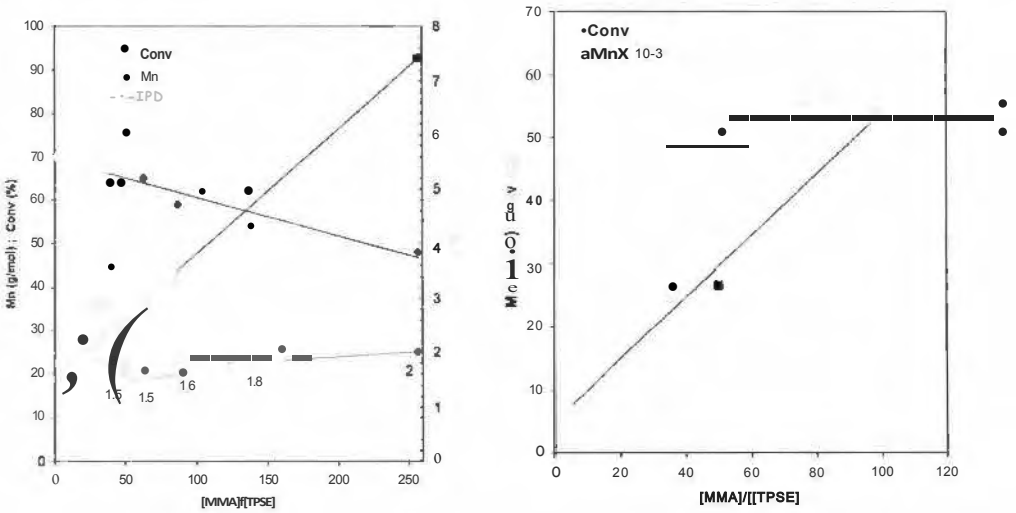
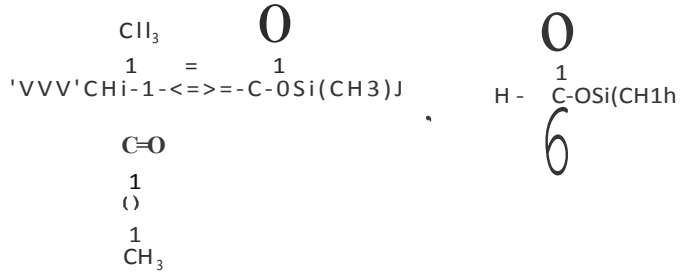


Figura 5.2 Concentración de monómero/iniciador *vs* Tiempo y **Mn,** de los macroiniciadores de la Tabla 5.1.

El cambio de signo de las pendientes significa que a 11O° C la reacción de iniciación es más probable y favorece el consumo de radicales DPSM por terminación primaria de las cadenas iniciadas. A 100 ºC los radicales son más lentos en la iniciación y participan en reacciones de transferencia que disminuyen su eficiencia. En estas reacciones de iniciación y terminación primaria del MMA parece que existe un óptimo en la relación [MMA]/[TPSE] situado alrededor de 50, en la que la polidispersidad es de 1.5. Se realizaron otros experimentos en los que se polimerizó el MMA a 100ºC con la finalidad de tratar de aumentar la eficiencia del TPSE, y tratar de obtener polidispersidades más estrechas, y menos pérdia de radicales DPSM en reacciones colaterales.

Las reacciones secundarias mencionadas arriba pueden ser muy variadas si los radicales libres DPSM sufren reacciones de transposición o transferencia de cadena. En el caso de la transposición de los radicales ocurre debido a la resonancia que se produce del radical libre en el sistema aromático. Algunas de los productos secundarios posibles se describen en el esquema siguiente:



Una tendencia en los macroiniciadores Mi-(1-8) (exceptuando a Mi-3) es que a mayor concentración de TPSE menor es el valor de/ Este resultado es explicable si se considera que al haber mayor concentración de radicales DPSM, hay más oportunidad de que estos radicales se consuman en reacciones secundarias dando origen a compuestos inactivos debido a la interacción prolongada de dichos radicales con cadenas poliméricas o con monómero. En este caso las reacciones de trasferencia o bien las reacciones de terminación anómala (terminación con formas resonantes del radical DPSM) disminuyen la eficiencia del TPSE.

En la Figura 5.3, observamos el empalme de la distribución de los pesos moleculares para los macroiniciadores Mi-1, Mi-2, Mi-4, Mi-5 y Mi-6. Se puede observar que en todos los casos las curvas son monomodales a pesar de las altas conversiones obtenidas; por ejemplo 74% para Mi-6.

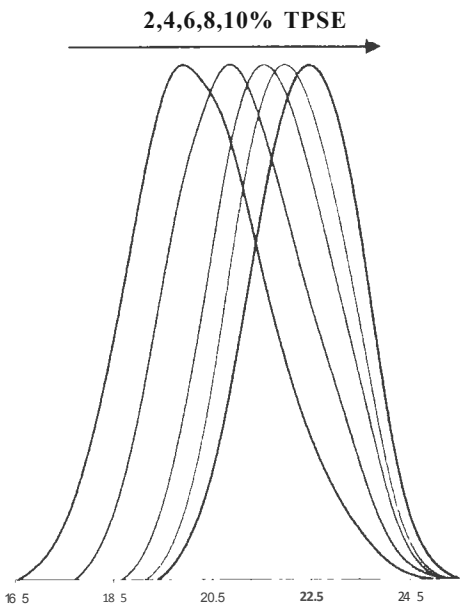


Figura 5.3 Distribución de pesos moleculares de los macroiniciadores PMMA-DPSM.

El segundo grupo de experimentos de la Tabla 5.1 (Mi-9-Mi-l l) fue realizada a menor temperatura y mayor tiempo para favorecer la formación de macroiniciadores. El factor de eficiencia f de este grupo de resultados no sobrepasa a los del primer grupo. Los pesos moleculares, las polidispersidades y las conversiones tampoco son sobresalientes, es decir, las variaciones en temperatura y tiempo no fueron positivas.

En resumen, se prepararon una serie de macroiniciadores de PMMA cuya fórmula corresponde a la mostrada en el espectro de RMN H^1 de la Figma 5.4.

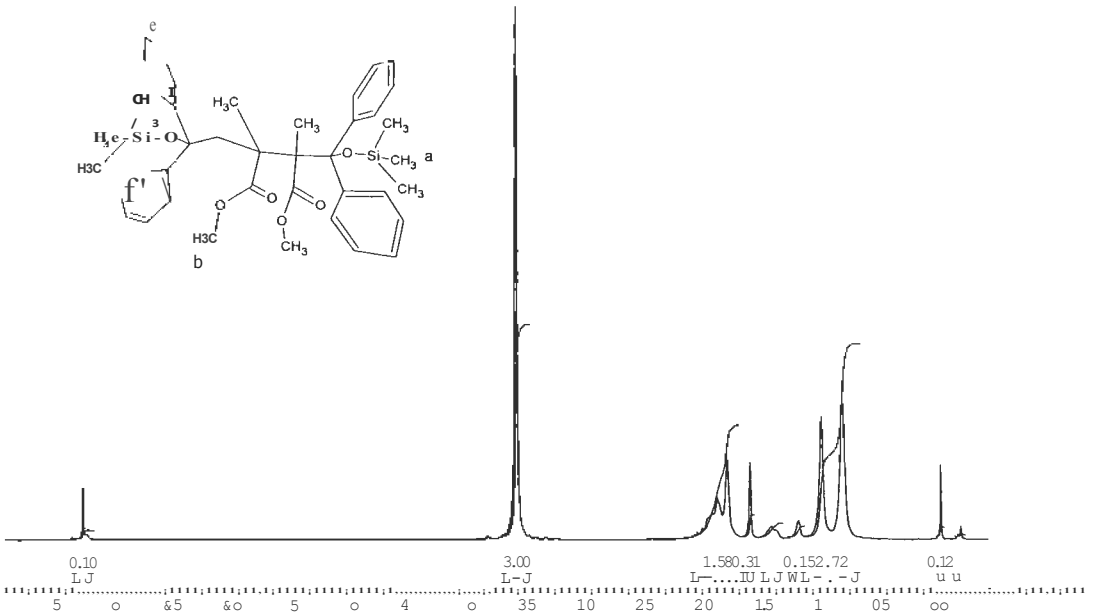


Figura 5.4. Espectro de RMN $\mathbf{H^1}$ para el macroiniciador Mi-8.

5.2.2 Preparación de copolímero en bloques de PMMA/PS utilizando macroiniciador a.-m-difuncionalizado con radicales DPSM.

Para verificar la actividad del Mi-8 para polimerizar un segundo monómero, se preparó una solución al 15% del Mi-8 en estireno misma que fue separada en cuatro tubos. Luego de la desgasificación y el sellado de los tubos, las soluciones se mantuvieron en un bafio de temperatura constante a 120°C durante los tiempos que se indican en la Tabla 5.2, para producir los copolímeros en bloques Mi(8)-b-PS(x).

Tabla 5.2 Polimerización en masa del estireno utilizando el **Mi-8,** a 120°C.

Copolimero	Tiempo {h}	Solidos {%}	¾PMMA	Mn.10·^{3} {g/moQ	I
Mi-8	0	0	100	33.4	1.8
M1(8)-b-PS(l)	*l*	20	64.83	53.41	5
Ml(8)-b-PS(2)	2	26	51.36	103.28	3
MJ(8)-b-PS(3)	3	45	48.94	104.45	3
M1(8)-b-PS(4)	4	49	29.63	212.42	2

*Los pesos moleculares fueron calculados con estándares de poliestireno.

Como se puede observar la tasa de conversión alcanzó 20 y 49% a 1 y 4 h, respectivamente. Estos valores de conversión son superiores a los valores que se alcanzan por polimerización térmica del estireno (120°C, lh 13.8%), lo que indica que el macroiniciador es activo y que el producto no constituye una mezcla entre el macroiniciador y el poliestireno producido.

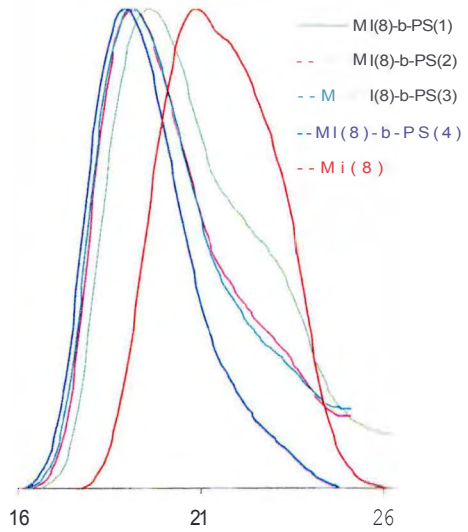


Figura 5.5 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del estireno en masa, iniciadas con el Mi-8, a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 5.5 se presentan los cromatogramas correspondientes a la serie de copolímeros mostrados en la Tabla 5.2. Se puede observar que el macroiniciador Mi-8 sufre un desplazamiento del máximo de la curva hacia pesos moleculares mayores poniendo en relieve que el Mi-8 si es activo para polimerizar un segundo monómero. El hecho de que los copolímeros en bloques obtenidos tengan amplia polidispersidad es debido a que el proceso no es una polimerización controlada ni en la formación del Mi-8 ni en la formación de bloques.

Los macroiniciadores Mi-1, Mi-2, Mi-4 y Mi-5 fueron también empleados en la preparación de copolímeros en bloques con estireno. Al igual que el ejemplo anterior la concentración de Mi-x al inicio de la reacción fue del 15% en peso, el tiempo de polimerización fue fijado a 3h y la temperatura de polimerización fue de 120°C. Los resultados se presentan en la Tabla 5.3. Para su comparación se presentan los pesos moleculares del macroiniciador precursor así como sus índices de polidispersidad.

Tabla 5.3 Resultados de las polimerizaciones en bloques iniciadas con varios macroiniciadores (macroiniciadores recalculados con estándares de PS).

Copolímcro	(%) sólidos	Mns[c•Io-^{3} (g/mol)	1	PMMA (%)
Mi-1		71.46	2.2	39.8
Mi-1-b-PS	40	150.04	2.0	
Mi-2		46.51	2.0	30.2
Mi-2-b-PS	53	127.55	1.9	
Mi-4		33.52	1.7	28.41
Mi-3-b-PS	57	318.39	2.0	
Mi-5		28.61	1.5	23.89
Mi-4-b-PS	63	87.85	2.0	

En la Figura 5.6 se muestran los cromatogramas obtenidos de la polimerización del S utilizando los macroiniciadores (Mi) 1,2,4 y 5.

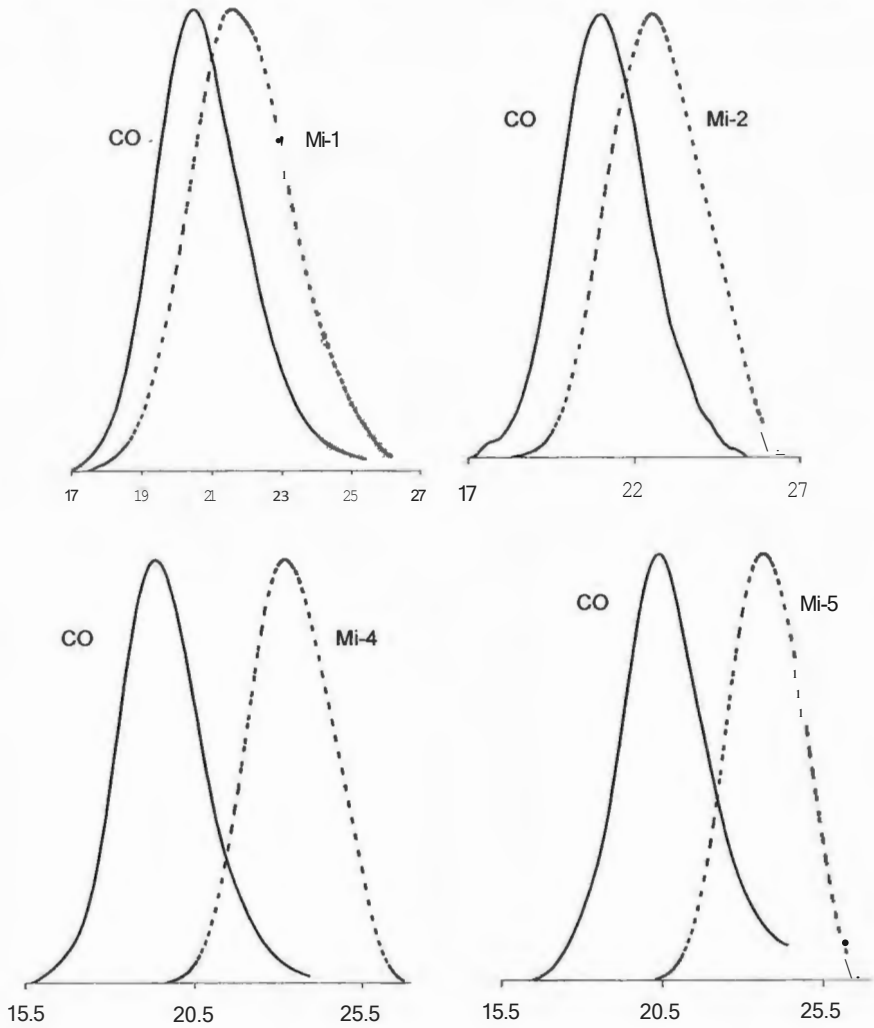
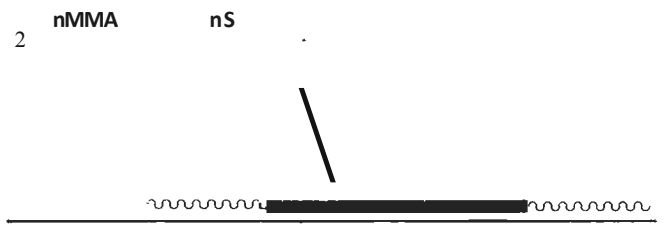


Figura 5.6 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del estireno en masa, utilizando diferentes macroiniciadores.

En la Tabla 5.3 se observa para todos los casos existe un incremento del peso molecular promedio Mn. Esto es coherente con la química de la reacción, pues los macroiniciadores aumentan su peso molecular. Sin embargo, estos datos deben tomarse con escepticismo pues son valores promedio que dependen del método de cálculo y con la precisión del experimentador. Así, lo que realmente da una clara idea de lo que ocurrió en la reacción, es el empalme de los cromatogramas de SEC. En la Figura 5.6 se presentan dichos empalmes para los cuatro copolímeros y se observa que efectivamente las curvas se desplazan hacia pesos moleculares más altos, es decir, menores volúmenes de elusión.

La conclusión que se desprende de estos resultados es que los macroiniciadores inician la polimerización del estireno y forman copolímeros en bloques. Sobre la natmaleza del tipo de copolímero no se tiene evidencia, pero si se admite que el estireno termina por recombinación, los copolímeros producidos serian en forma de tribloque con un bloque central de poliestireno. Es decir, los copolímeros tendrían la estructura siguiente:



5.2.3 Preparación de copolímero en bloques de PMMA/PVA utilizando macroiniciador a.-ro-difuncionalizado, con radicales DPSM

De la serie de experimentos enlistados en la Tabla 5.1, se escogieron a los macroiniciadores Mi-6, Mi-11, Mi-10, Mi-9 y Mi-3 para polimerizar el VA. En un tubo de ignición se colocó cada macroiniciador y el VA en forma de solución al 15% de sólidos, posteriormente se desgasificó el contenido de cada tubo y finalmente se sellaron. Los tubos así preparados se calentaron en un baño termostatado a 120°C por 2h. Los productos fueron purificados mediante triple precipitación en hexano, y secados a vacío. Los resultados de estas polimerizaciones se resumen en la Tabla 5.4. Los cromatogran1as son presentados en la Figura 5.7.

Tabla 5.4 Copolímeros en bloques PMMA-b-PVA preparados en masa a pa1tir de macro iniciadores de PMMA-a,w-DPSM funcionalizado.

Resultados		Mi-6-b-PVA	Mi-11-b-PVA	Mi-10-b-PVA	Mi-9-b-PVA	Mi-3-b-PVA
Conv. (%)		5l	49.04	51.65	58.10	36.57
Mn	A	29,267	53,517	26,617	24,957	14,606
(g/mol)	D	80,611	102,596	90,611	59,616	61,226
Polidispersidad		2.35	2.28	2.8	2.9	2.3
PMMA (%)		33.18	36.19	32.09	26.78	46.36

A=macroiniciador, D=copolímero

Se tomó cierta cantidad de los copolímeros Mi-11-b-PVA, Mi-10-b-PVA, Mi-9-b-PVA y Mi-3-b-PVA, con el propósito de eliminar los homopolímeros de PVA y PMMA generados durante la polimerización del VA. Los materiales fueron disueltos en THF, posteriormente se precipitaron en metanol para solubilizar al PVA homopolímero, y precipitar al PMMA. Al existir cadenas de PMMA-b-PVA ricas en composición de PVA es imposible lograr una fácil precipitación debido a que el segmento rico de PVA tiende a solubilizarse y la fracción de PMMA permanece insoluble de tal modo que se forma una emulsión.

La solución se dejó reposar por espacio de 8h, posteriormente fueron decantados cada uno de los vasos que contenían la solución, el producto final obtenido fue re-disuelto en THF y precipitado en acetonitrilo, con el propósito de eliminar el PMMA homopolímero, los productos obtenidos fueron secados a vacío, posteriormente se determinó la composición de PMMA por RMN H^1 y se determinaron los pesos moleculares mediante SEC.

En la Figura 5.7, observamos los cromatogramas de los productos obtenidos antes y después de ser purificados mediante la precipitación en solventes selectivos.

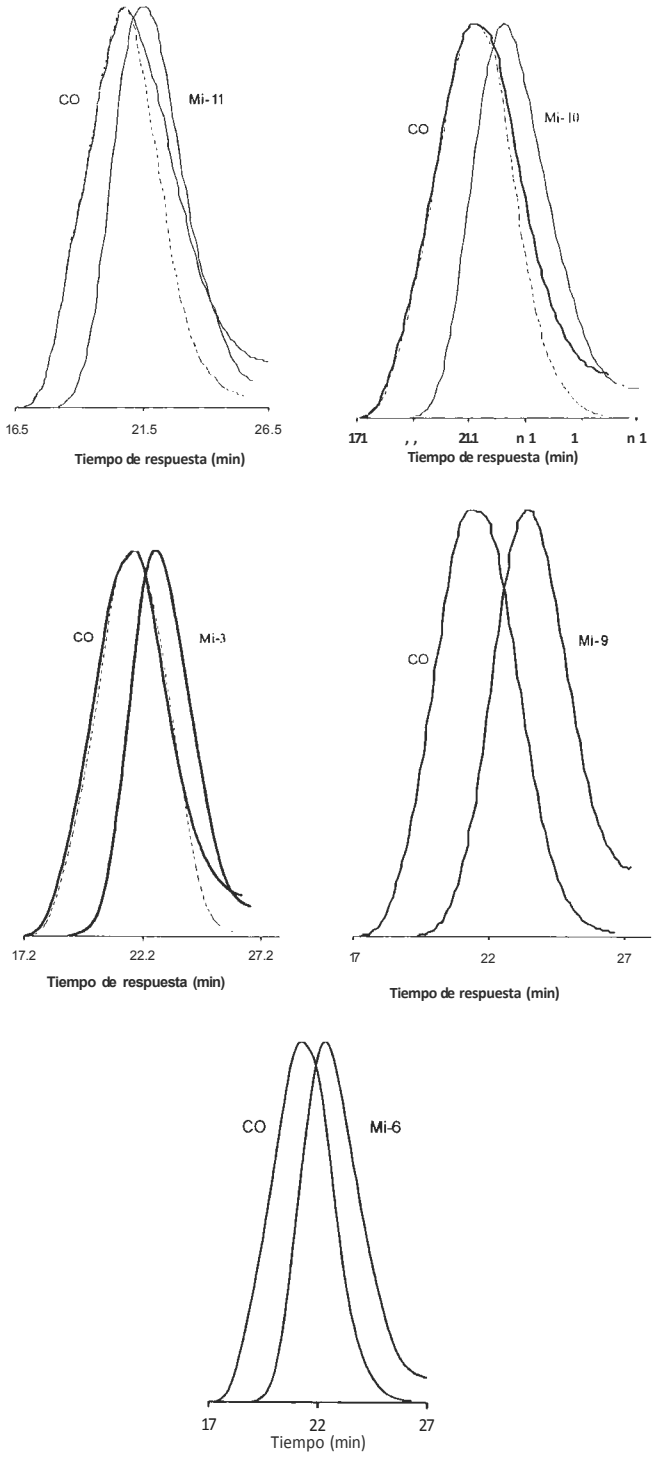
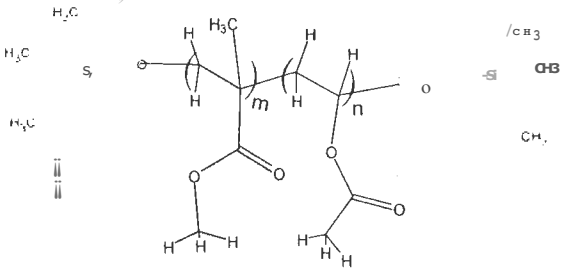


Figura 5.7 Curvas de distribución de pesos moleculares del copolímero P(MMA-co-VA) y del correspondiente macroiniciador. Polimerización en masa.

Los macroiniciadores utilizados en los experimentos de la Tabla 5.4, fueron preparados en experimentos en los que las eficiencias del TPSE fueron respectivamente 0.17, 0.18, 0.19, 0.14

y 0.69. Dado que la carga en rnacroiniciador es constante en los 5 casos de la tabla, el experimento realizado con el Mi-3 tendría mayor cantidad de extremidades activas debido a su bajo peso molecular, por lo tanto la conversión debería de ser mayor al polimerizar el VA. Pero se observó el efecto contrario, esto es debido a que al disociarse para formar el radical polimérico es más fácil que sufran terminación bimolecular debido a una mayor concentración de radicales poliméricos, prefieren combinarse a incorporar unidades de VA, por lo que teniendo una menor concentración de radicales DPSM, los radicales poliméricos tienen mayor oportunidad de incorporar unidades de VA. La estructura de los copolírneros obtenidos se puede representar así:



Los termogramas de los copolímeros se presentan en la Figura 5.8. Se observa claramente un corrimiento de la temperatura de transición vítrea con respecto a la Tg del PVA (32°C). Esto es indicativo de la formación de copolímeros en bloques.

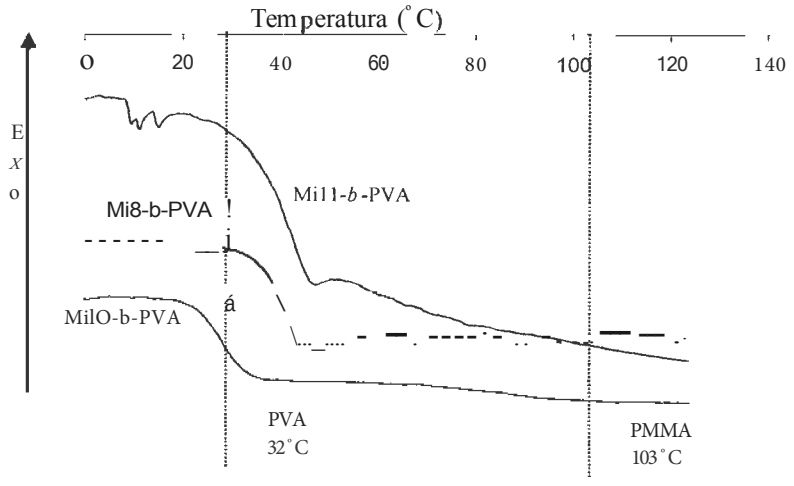
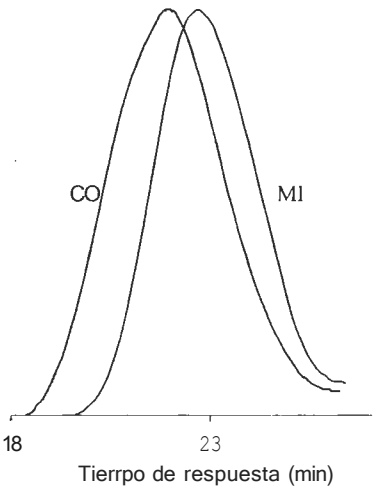


Figura 5.8 Termogramas correspondientes a los copolímeros en bloques de PMMA-b-PVA.

Los experimentos anteriores se realizaron usando concentraciones de Mi-x de 15%. Considerando las conversiones de las reacciones se obtienen copolímeros ricos en VA (ver Tabla 5.4). La alternativa más fácil para cambiar la composición de los copolírneros en polimerizaciones en masa es aumentar la cantidad de macroiniciador en la alimentación. Para modificar la composición se realizó un experimento empleando una concentración de macroiniciador de 26%. Arriba de este límite no es posible preparar copolímeros en masa debido a la imposibilidad de solvatar al macroiniciador. El experimento se desarrollo á 100 ºC. Para compensar la disminución de la temperatura se aumentó el tiempo de reacción a 8h. El copolímero resultante tuvo una composición de 62% de PMMA distinta a la composición de los copolímeros descritos anteriormente. Los cromatogramas de este experimento y el termograma correspondiente se presentan en Figura 5.9.



f<'igura 5.9 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del acetato de vinilo en masa utilizando al Mi-8.

Para confirmar la presencia de copolímeros en bloques se realizó un estudio de las muestras en Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). Para ello se preparó una pieza en forma de pirámide con el material obtenido con el Mi-8. Esta muestra fue utilizada para preparar cortes ultrafinos (50 nm) con la ayuda de un microtomo criogénico con cuchilla de diamante (Insa, Lyon, Francia). Para el contraste de fases se utilizó una tinción selectiva con vapores de RuO_4.

El análisis de los polímeros en el TEM fue realizado a 80 KeV. La micrografía mostrada en la Figura 5.1 Omuestra la morfología globular del material.

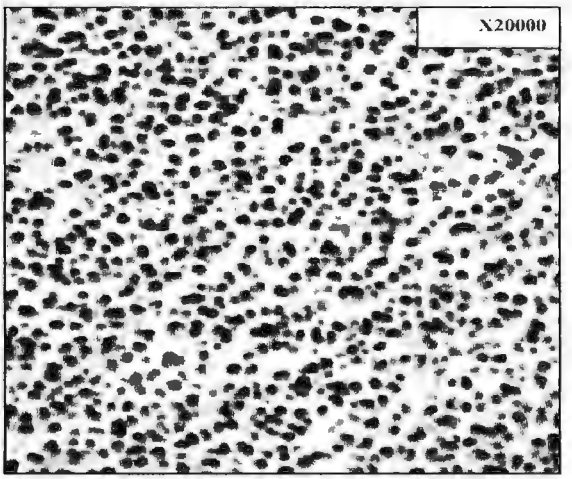


Figura 5.10 Micrografía obtenida por TEM correspondiente al copolírnero en bloques Mi-8-b-PVA.

En esta micrografía se puede aprecrnr la separación de fases que es característica de copolímeros en bloques. El diámetro de los glóbulos de PVA es del orden de 100 nm. Este tamaño es debido a la nano-separación de los componentes del copolímero. Una mezcla de los componentes de este copolímero mostraría probablemente una morfología globular pero el tamaño de los dominios sería considerablemente mayor, probablemente en el orden de micras.

Los experimentos anteriores demuestran que es posible formar copolímeros en bloques utilizando los macroradicales obtenidos por la descomposición de los macroíniciadores de PMMA de la misma manera que ocurre en el caso del estireno. Sin embargo, la reacción cruzada entre un radical PMMA y una molécula de estireno es mucho más fácil que la reacción cruzada entre el mismo radical PMMA y el acetato de vinilo.

Si uno analiza las relaciones de reactividad de los copolimerizaciones para el para MMA/S (rMMA= 0.47 y r2= 0.5) es considerablemente diferente de las del par MMA/VA (rMMA= 137, rVA= 1.3). La razón de éstas relaciones de reactividad es de la siguiente manera para los pares MMA/S y MMA/VA

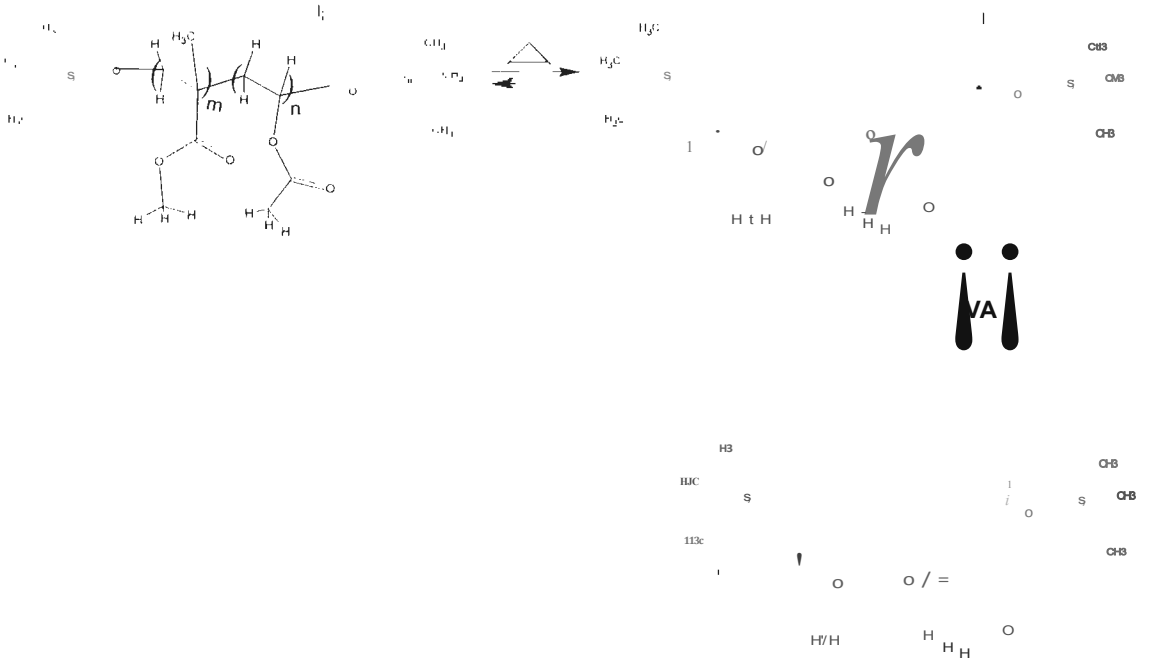
$$\frac{M\bullet xM}{M\bullet xV} = 137 \qquad \frac{M\bullet xM}{M\bullet xS} = 0.5$$

en donde M• representa el radical polimérico conteniendo una unidad de MMA en el extremo, M una molécula de MMA, S una molécula de estireno, y V una molécula de VA. Lo anterior significa que en el caso del par MMA/VA el radical polimérico M• adiciona 137 veces más rápido a una molécula de MMA que una de VA. En el caso del par MMA/S, la velocidad de adición del radical M• sobre el S es dos veces más rápida la velocidad de adición sobre el S. Si se hace una relación de ambas ecuaciones encontramos que la velocidad de adición de M• sobre el VA es 274 veces energéticamente más difícil que la adición sobre el S.

$$\frac{M\bullet + S}{M\bullet + V} \times \frac{M\bullet + M}{M\bullet + M} \propto \frac{137}{0.5} = 274$$

Esto traducido a la iniciación con el radical obtenido por la disociación de los macroiniciadores sugiere que la formación de copolímeros en bloques sea más eficiente en el caso del estireno que en el caso del VA. Sin embargo de acuerdo a los resultados, en ambos casos se obtuvieron copolímeros en bloques de manera eficiente.

En trabajos anteriores a este, se había utilizado los radicales DPSM para polimerizar el estireno y el MMA y se había observado una polimerización con carácter viviente. En esta tesis se emplea por primera vez el VA y se desconocía si este monómero formaría enlaces termo disociables con el radical polimérico PVA. Lo que si se había establecido es que el radical DPSM no inicia la polimerización del VA aun en condiciones extremas; es decir, que el sistema VA/TPSE tiene características comunes al sistema S/TEMPO. Al igual que este último sistema, el DPSM generado a partir del TPSE no inicia la polimerización del VA pero si sirve como terminador efectivo para formar terminaciones. Esquema 5.3.



Esquema 5.3 Mecanismo de polimerización propuesto para la formación de copolímeros en bloque de PMMA-b-PVA.

Para verificar si este tipo de terminación produce también una polimerización con carácter viviente se utilizaron los macroiniciadores Mi-5 y Mi-7. La concentración inicial de los macroiniciadores fue 15 y 13 %, respectivamente. La Tabla 5.5 y la Tabla 5.6 resumen los resultados de ambas cinéticas.

Tabla 5.5 Síntesis de copolímeros en bloques utilizando al Mi-5 con VA a 120°C.

Copolímero	Tiempo (h)	Sólidos (%)	Mnsi;:c (g/mol)	l
Mi-5	O	15	35,490	1.5
Mi-5-b-PVA(I)	1	20	55,353	2.44
Mi-5-b-PVA(2)	3	32	77,062	2.43
Mi-5-b-PYA(3)	5	39	87,335	2.51
Mi-5-b-PYA(4)	7	47	98,822	4.40
Mi-5-b-PVA(5)	9	63	128,309	4.77

Tabla 5.6 Síntesis de copolímeros en bloques utilizando al Mi-7 con VA a 120°C, a diferentes tiempos de polimerización.

Copolímero	Tiempo (h)	Solidos (%)	MnsEc (g/mol)	I
Mi-7	O	13	21,690	1.83
Mi-7-b-PVA(l)	0.5	14	24,609	2.27
Mi-7-b-PVA(2)	1	30	26,440	2.39
Mi-7-b-PVA(3)	1.5	38	31,885	3
Mi-7-b-PVA(4)	2.0	40	27,476	3.5
Mi-7-b-PVA(5)	3	56	39,267	3.3

En la Figura 5.11 se hace una comparación del efecto en el peso molecular con el avance de la reacción expresado como porcentaje de sólidos. Claramente se observa una relación lineal en ambos casos y una diferencia en la capacidad de los macroiniciadores para sostener el aunlento del peso molecular. Esta diferencia sobresale debido a la mayor velocidad de polimerización producida por el Mi-7. Las diferencias en velocidad de polimerización no se pueden explicar fácilmente pues ambos iniciadores tienen prácticamente las mismas condiciones de polimerización. El incremento del peso molecular da muestra clara de la capacidad de ambos macroiniciadores para producir una polimerización con carácter viviente, aunque, una vez más los índices de polidispersidad se incrementan con el tiempo de reacción, esto significa que se mantiene constante la concentración de especies activas mientras dura la polimerización.

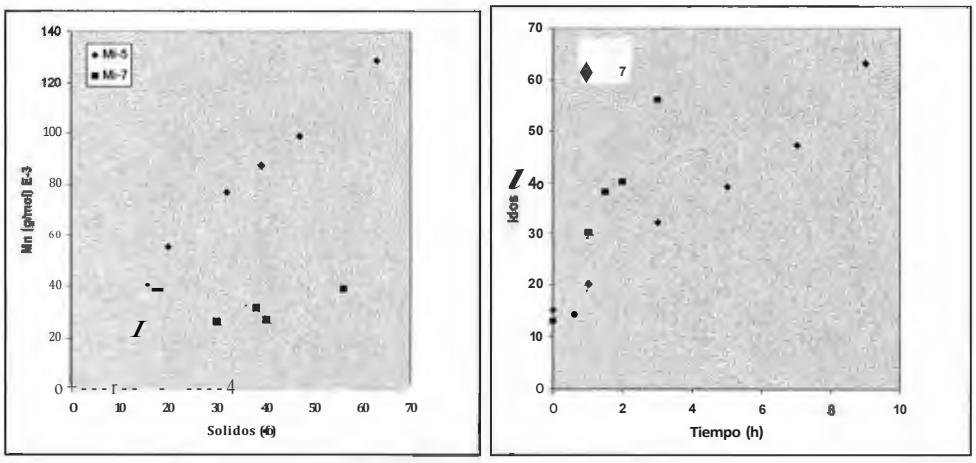


Figura 5.11 Gráficas de %sólidos *vs* Mn, tiempo *vs* %sólidos.

Los cromatogranlas correspondientes a ambas cinéticas se presentan en la Figura 5.12.

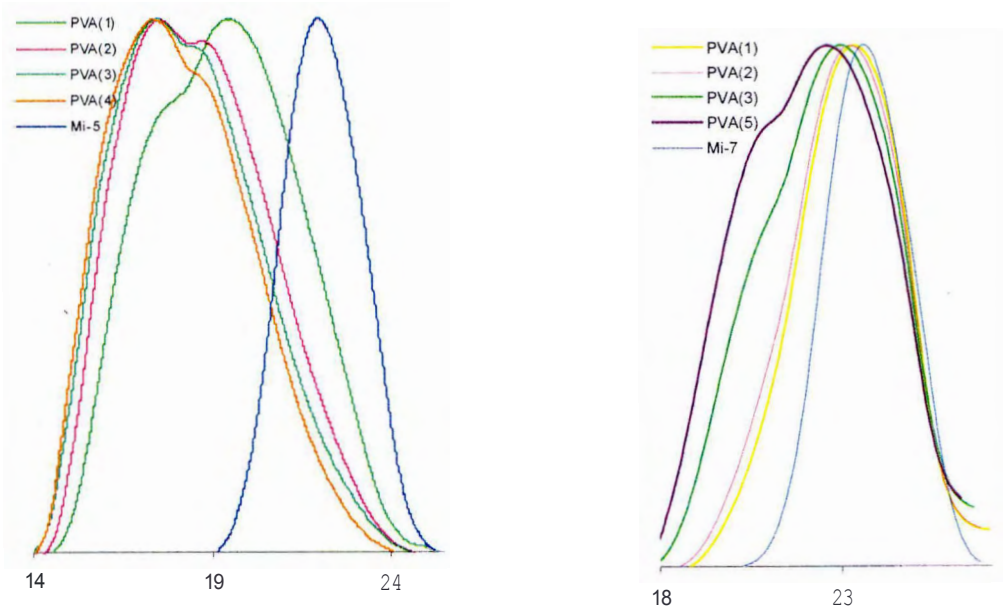


Figura 5.12 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del VA en masa, iniciada por los macroiniciadores:Mi-5 y Mi-7, a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 5.12, se observa el empalme de cromatogramas del Mi-5 y sus copolímeros a diferentes tiempos de reacción, a partir de la hora se observa un descontrol del desplazamiento de los máximos de los macroiniciadores hacia pesos moleculares mayores, pero se observa la pérdida del carácter viviente.

Se observa también que no existe macroiniciador remanente lo que sugiere que la funcionalización de los macroiniciadores es prácticamente total. Una prueba fehaciente de que el copolímero en bloque PMMA-b-PVA fue formado, fue por su comportamiento durante los intentos para purificar el material. Una solución del material en THF precipitada en metano! forma una emulsión estable debido a la buena interacción del segmento PVA y de la interacción repulsiva del segmento PMMA con la solución metanólica.

Los espectros de resonancia fueron empleados para determinar la composición de los copolímeros. En la Figura 5.13 se presenta el espectro de RMN H^1 correspondiente al copolímero en bloques. A 5ppm se observa una señal característica del protón metino de las unidades de VA, y una señal con un desplazamiento a 3.6ppm, característica de los protones del grupo metoxi del MMA.

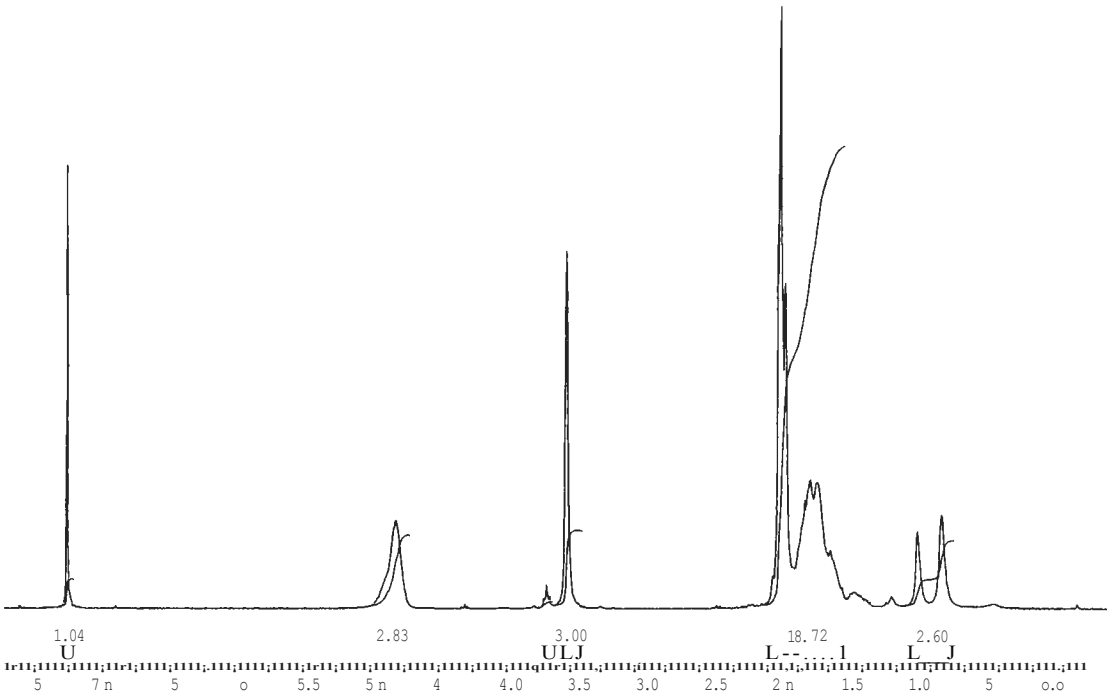


Figura 5.13 Espectro de RMN H^1 del copolímero en bloques PMMA/PVA.

Una conclusión importante de este capitulo, es que el macroiniciador inicia la polimerización y además mantiene una polimerización con características vivientes. La formación del copolímero en bloques obtenido demuestra que la reacción cruzada entre el radical PMMA y el VA es muy factible a temperaturas del orden de 120°C, después de que el radical PMMA es liberado del radical DPSM, tiene como opción más viable iniciar la polimerización del VA; el radical DPSM –incapaz de iniciar la polimerización del VA- permanece en el medio y sirve para terminar reversiblemente las polimerizaciones. Esquema 5.3.

Mecanísticamente, se puede inferir que una vez que una unidad de VA se adiciona a la cadena de PMMA se produce la propagación del VA, la cual termina de manera normal pero preponderantemente con los radicales DPSM. Esta última reacción originaría una terminación termolábil.

Los resultados anteriores muestran que durante una copolimerización entre el VA y el MMA, se podrían obtener copolímeros en gradiente, puesto que en la polimerización del VA, se conserva el carácter "viviente".

5.2.4 Preparación de copolímeros en gradiente de PMMA/PVA utilizando TPSE

La formación de copolímeros en bloques PMMA-b-PVA con la ayuda de macroiniciadores de PMMA permitió comprobar que a temperaturas de 100-120 ºC ocurre eficientemente la reacción de iniciación por el radical polimetacrilato de metilo generado por la disociación del enlace terminal con el radical DPSM. El éxito de esta reacción también sugiere que en una copolimerización del MMA y VA la reacción de propagación cruzada podría ocurrir convenientemente a la temperatura señalada. Así, la posibilidad de producir la reacción de propagación cruzada aún a pesar de los valores de las relaciones de reactividad, se decidió realizar reacciones de copolimerización para producir copolímeros en gradiente. Estos resultados nos darán información sobre la estructura de los copolímeros fom1ados en la sección 4.5, referente a la polimerización en miniemulsión de una mezcla de VA y MMA. Para ello, se realizaron copolimerizaciones G-1 a G-4 de acuerdo a las condiciones descritas en la Tabla 5.7 entre el par MMA/VA.

Tabla 5.7 Condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de los copolímeros en gradiente.

Condiciones	**G-1**	**G-2**	**G-3**	**G-4**
VA (%mol)	50	50	50	70
MMA (%mol)	50	50	50	30
TPSE (% peso)	4	4.6	4	4
T (°C)	l 10	110	120	120
Tiempo (h)	24	24	6	6

El análisis de los copolimeros resultantes arrojó los resultados resun1idos en la Tabla 5.8. En cuanto a la conversión destaca el copolímero G-4 debido probablemente a la composición de la mezcla de monomeros en la alimentación. La composición en VA también es superior a los otros copolímeros de la tabla. Después de su purificación y análisis estos copolímeros fueron disueltos en tolueno para formar películas por evaporación. La trasparencia de estas películas y su flexibilidad difieren enormemente de las películas formadas con un copolímero formado usando AIBN MMA y VA.

Tabla 5.8 Resultados obtenidos de la copolimerización de los copolímeros en gradiente.

	Conv. (%)	VA(%)	Mn (g/mol)
G-1	65.14	28.87	12,954
G-2	51.13	25.75	15,980
G-3	58.9	24.58	20,980
G-4	75.82	55.92	10,356

El cromatograma generado por el refractómetro diferencial para el copolímero en gradiente G-1, se muestra en la Figura 5.14. La forma multimodal de la señal indica que la reacción de copolimerización es más complicada de lo que se podría suponer, el tiempo largo de polimerización (24h) pudo haber afectado la distribución de peso molecular debido al efecto gel. En el cromatograma correspondiente al copolímero G-4 se observa claramente la disminución en la polidispersidad de la señal, esto es debido a la disminución en el tiempo de polimerización y al aumento del VA en la alimentación para evitar desviaciones al sistema ideal, en donde al haber menor cantidad de especies en crecimiento, evita que los radicales poliméricos PMMA iniciados por el DPSM, se recombinen y formen cadenas muertas.

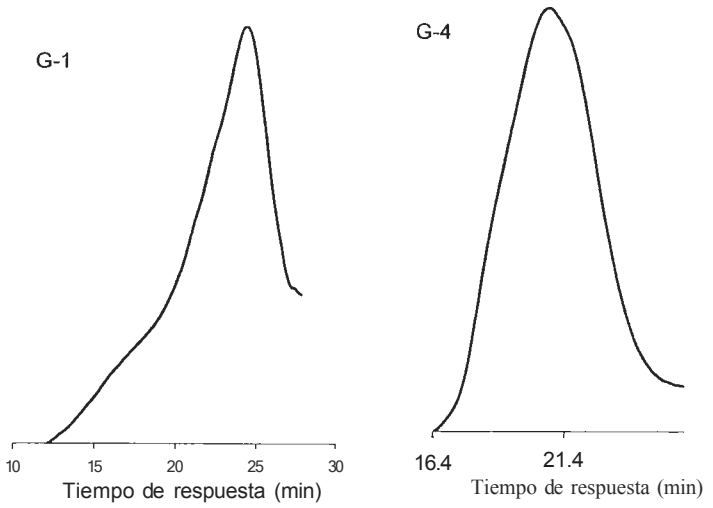


Figura 5.14 Curvas de distribución de pesos moleculares de PMMA-grad-PVA.

La fracción mol del VA en el copolírnero resultante calculada a partir del espectro de RMN H^1 de la Figura 5.15 es F(VAc) =0.288. Este valor dista mucho de lo que se puede obtener utilizando un iniciador convencional como el AIB o un peróxido cualquiera en el que la

inserción de monómero es menor al 2%. La diferencia estriba en el carácter viviente de la polimerización.

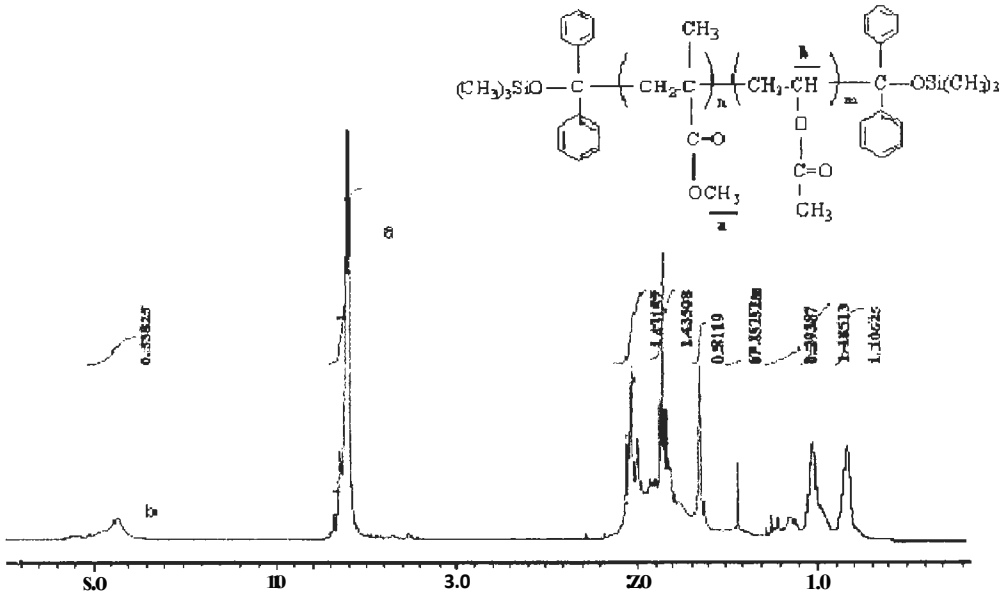


Figura 5.15 Espectro de resonancia del copolímero *PMMA-grad-PV*A

Las transiciones térmicas de los copolímeros en gradiente son diferentes debido al arreglo de los monómeros en la cadena. Por un lado, el copolímero en bloque presenta una transición muy clara a 28.13°C correspondiente al segmento de PVA y otra a 87.19°C conespondiente al segmento duro de PMMA. Estas dos transiciones son relativamente estrechas y no coinciden con las transiciones de los homopolímeros respectivos, es decir, 32°C y 100°C. Como es sabido los copolímeros en bloques presentan transiciones de fase distintas a las de los homopolímeros constituyentes debido a las restricciones de movimiento impuestas por la unión de los dos segmentos homopoliméricos. Generalmente las transiciones de un copolímero son menores a la de los componentes. Esto es lo que se observa en el copolímero en bloques presentado en la Figura 5.16.

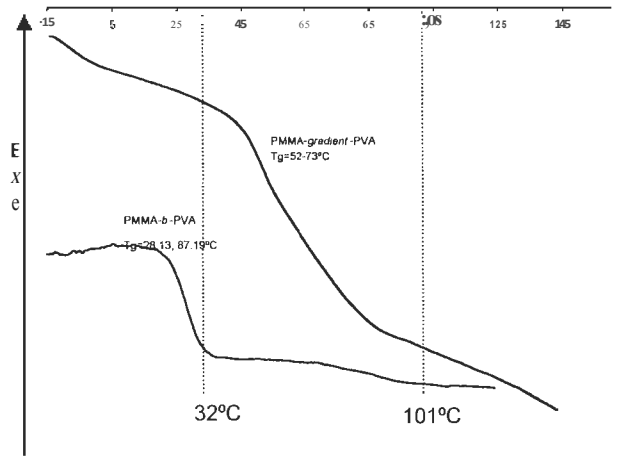


Figura 5.16 DSC del copolímero en bloques y gradiente de MMA/YA, Mi4-b-PVA y G1.

Por otro lado, el copolírnero en gradiente presenta una amplia transición entre 52 y 73°C y no se detecta transición alguna a las temperaturas de 32 y 100°C. Esta transición es típica de un copolírnero en gradiente, en donde las fuerzas de repulsión entre cadenas no están concentradas en el punto de unión de dos homopolímeros corno es el caso de los copolímeros en bloques, sino que las uniones entre monómeros están discretamente distribuidas a todo lo largo de la cadena.

La comparación entre tennogramas de los copolímeros G2, G3 y G4. y un copolímero obtenido con AIBN MMA y VA se presentan en la Figura 5.17. Claramente se observan las diferencias con este último copolímero y con los homopolímeros PVA y PMMA.

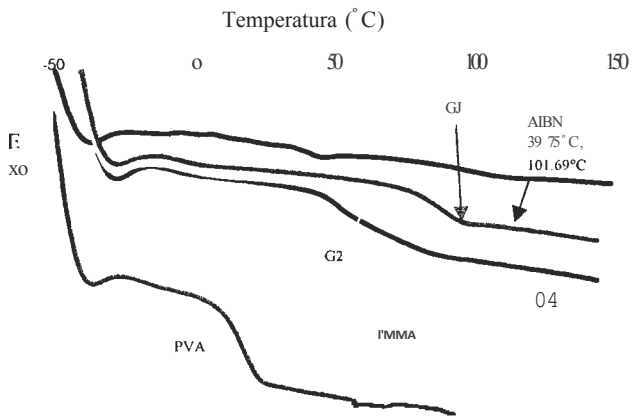


Figura 5.17 Termogramas de los copolímeros en gradiente, G2, G3 y G4.

De estos termogramas no se puede concluir que los copolímeros formados sean copolímeros en gradiente, sin embargo, las micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión muestran claramente que los copolímeros presentan una separación de fases muy similar a la de los copolímeros en bloques. Figura 5.18.

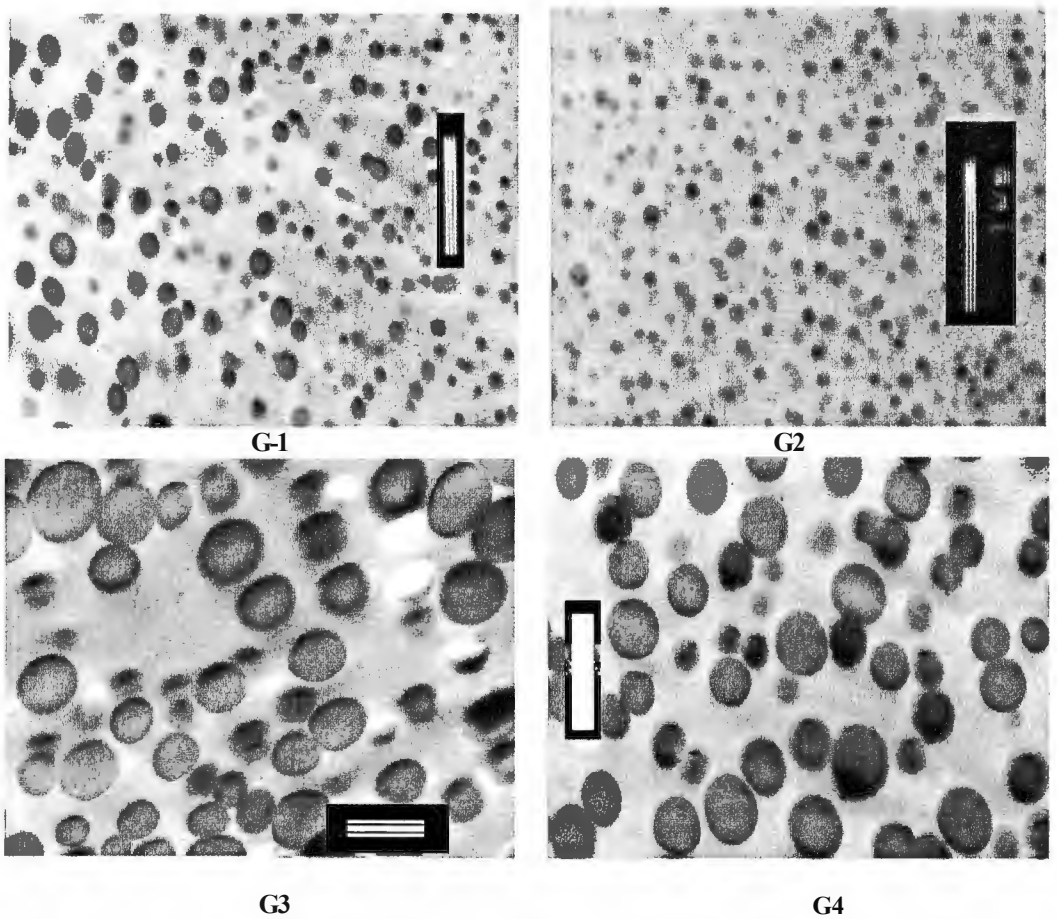


Figura 5.18 Micrografías obtenidas mediante TEM para los copolímeros en gradiente G1, G2, G3 y G4. Fase obscura= PVA, fase clara= PMMA. La barrita corresponde a 1micra.

En efecto, las micrografías para el copolímero en bloques presentada en la Figura 5.10, muestra una morfología de esferas cuyo diámetro es de 200nm con una estrecha distribución de tamaño. Por otro lado, las micrografías de la Figura 5.18, corresponden a los copolímeros en gradiente obtenido a partir de la mezcla de los dos monómeros. Aquí también se presenta una morfología de esferas de tamaño similar (150nm). La única diferencia es la distribución del tamaño de partícula que es más amplia.

La separación de fases mostrada en esta micrografía indica que el material tiene segmentos ricos en PMMA y segmentos ricos en PVA, en cada cadena. El tamaño de los dominios excluye la posibilidad de que el material sea una mezcla de homopolímeros. De hecho, una mezcla de homopolímeros produciría dominios de tamaño micro o milimétrico.

Otra observación que confirma la naturaleza de los copolímeros en gradiente es la trasparencia y flexibilidad de las películas preparadas por evaporación para el caso del copolímero en gradiente mostrada en la Figura 5.19.

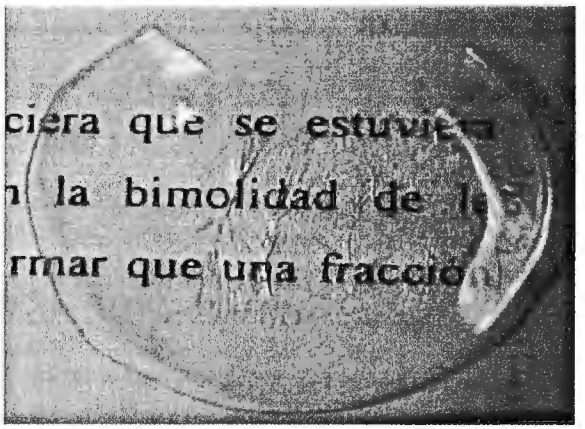


Figura 5.19 Película del copolímero PMMA/PVA

Esto es opuesto a lo observado con películas formadas, utilizando wl copolímero obtenido por iniciación con el AIBN. Este último también es transparente, pero muy quebradizo. Esto debido a la pobre incorporación de unidades de VA.

El par de monomeros MMA/VA responde de manera distinta según sea la ternperatma de polimerización, la relación de monomeros y el tiempo de polimerización. En los ejemplos anteriores se utilizó preferentemente mezclas 50:50 y un rango de temperatmas de 110-120 °C. Con el fin de extraer mayor información del sistema se decidió realizar un experimento a 11O°C en el que se varió la relación como se indica en la Tabla 5.9, empleando 4% en peso de TPSE y un tiempo de polimerización igual para todos los casos (46h).

Tabla 5.9 Condiciones experimentales y resultados obtenidos en la síntesis de copolímeros en gradiente.

Copolímero	MMA:VAc	Conv {%}	Mn g/mol	I	VA (mol-%}	Tg °C
G-5	50:50	59.2 1	28,618	2.0	25.96	21.5
G-6	40:60	48.36	28,158	2.6	54.19	37.7
G-7	30:70	45.21	13,907	4.5	71.2	33.0
G-8	20:80	43.22	13,037	3.7	76.79	28.2
G-9	10:90	40.08	14,442	3.8	34.81	22.9

Corno podernos observar no hay una tendencia a la baja en los valores de conversión y en los valores de Tg en la que se excluye al copolímero G-5. El contenido de VA tiene una máximo para el caso del copolímero G-8. El análisis de los cromatogramas nos indica sin embargo que existe un proceso de polimerización paralelo a la reacción de formación de copolímeros en gradiente. La forma de las curvas sugiere que la copolimerización térmica contribuye en buena medida a la formación de materiales lo que da en el traste con el esquema de formación de copolímeros postulado. Aquí sin embargo el tiempo de polimerización es quizás demasiado largo como para que la polimerización con carácter viviente se mantenga. Una vez extinguida la polimerización viviente puede sobrevenir la polimerización térmica y provocar la bimodalidad de las curvas de la Figura 5.20.

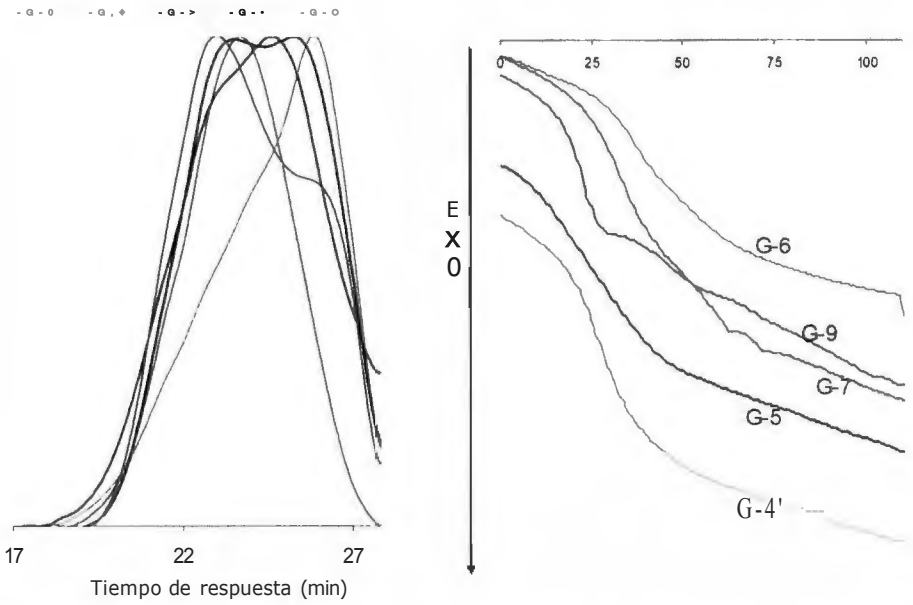


Figura 5.20 Curvas de distribución de pesos moleculares de los diferentes copolímeros en gradiente y los correspondientes termogramas obtenidos.

Corno se sabe, no se pueden obtener copolírneros en gradiente si la polimerización VA no conserva un cierto halo del carácter viviente característico del sistema MMA/TPSE. En otras palabras, al consumirse el MMA durante la polimerización de la mezcla VA/MMA se debía extinguir el carácter viviente y cancelar la posibilidad de formar copolírneros si el enlace formado por el VA-DPSM no es termo disociable.

Así, con el fin de verificar si la terminación entre el radical DPSM y el radical VA terminal (PVADPSM) es reversible, se planteó un nuevo experimento, en el que se inició la polimerización del VA con AIBN, en presencia de los radicales DPSM, suponiendo que éstos terminarían dicha polimerización. Al margen de otros productos posibles generados por reacciones entre radicales, el producto deseado sería un oligo-PVA terminado con el radical DPSM. Se postuló que este oligómero sería reactivado térmicamente y que se observaría un incremento de peso molecular.

Para poner en práctica esta idea se diseñó el experimento que se describe a continuación. Se preparó una solución madre conteniendo 12.6 mmoles de AIBN, 14.6 mmoles TPSE y 268 mmoles de VA. La mezcla fue repartida en cantidades iguales en 5 tubos de ignición, los cuales fueron desgasificados, sellados y calentados a 80°C por 1.5 h con el fin de disociar e iniciar la polimerización con AIBN y terminarla con radicales DPSM. Como se mencionó anteriormente, a 80°C los radicales DPSM no inician la polimerización del VA y sólo juegan el rol de terminadores de la polimerización. Por lo que los experimentos correspondientes a los cinco tubos deberían dar el mismo resultado: oligómeros terminados con DPSM e iniciados con los radicales terciarios provenientes del AIBN.

Se calculó que al cabo de 1.5 horas la concentración molar de AIBN sería 8 veces menor a la inicial alcanzando una concentración de 1.58 mmoles. Asumiendo que los oligómeros habían sido formados se procedió a aumentar entonces la temperatma a 120°C, para producir la disociación del enlace terminal VA-DPSM y aumentar el peso molecular del oligómero. A esa temperatura el AIBN restante en los tubos se descompone de manera muy rápida y forma también oligómeros terminados con DPSM.

Los tubos fueron mantenidos a 120°C a los tiempos indicados en la Tabla 5.10. para luego evaporar el monómero y caracterizar los residuos. En la misma tabla se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.1 OResultados de la caracterización de residuos en la extensión de cadena de oligomeros iniciados y terminados con radicales provenientes del AJBN y TPSE respectivamente.

Clave	t (h)	%Conversión	Mn (SECm) g/mol	I
0-1	1	5.03	2,300	1.51
0-2	2	6.75	2,542	1.81
0-3	3	7.43	2,998	2.22
0-4	4	8	3,580	2.53
0-5	5	8.88	3,865	3.01

Contrariamente al MMA, las conversiones obtenidas en la polimerización del VA son considerablemente más bajas. Lo que denota que el enlace terminal para el VA es más difícil de romper en comparación con el MMA. El peso molecular es bajo pero aumenta linealmente con la conversión y la polidispersidad aumenta lo que indica que el carácter viviente de la polimerización va en declive.

No obstante, la grafica del peso molecular contra la conversión es lineal y su extrapolación pasa por el origen de las coordenadas cartesianas de manera similar a las polimerizaciones vivientes, Figura 5.21. En el recuadro de la Figura 5.21 se observan los cromatogramas obtenidos. Claramente se observa un aumento desplazamiento de los cromatogramas hacia bajos volúmenes de retención asociados a mayores pesos moleculares.

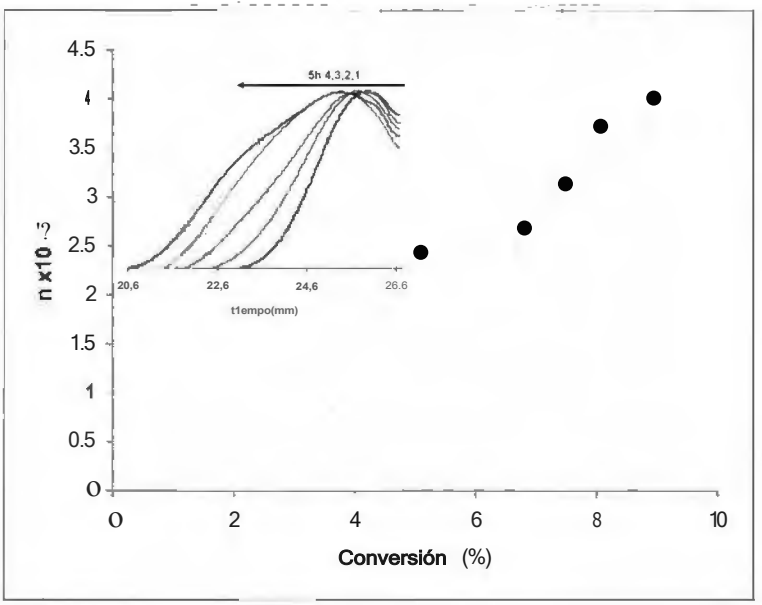


Figura 5.21 Dependencia del Mn con la conversión(%) para la polimerización del oligo VA terminado con DPSM.

De hecho, el incremento gradual en el peso molecular con la conversión, sugiere que al igual que en el caso del MMA existe un control de la polimerización por los radicales DPSM. Sin embargo, el nivel de conversión es muy bajo, lo que indica que la energía de activación de la reacción de disociación es alta.

El análisis de los resultados de la polimerización del VA con AIBN/TPSE mostrados en la Tabla 5.20, así como en la Figura 5.21 nos permite afirmar que la terminación de la cadena en crecimiento de VA por los radicales DPSM es reversible. Dicha reacción debe tener similitud con la reacción de terminación reversible observada para el caso del MM/\. La Figura 5.22 muestra la reacción reversible que ocurre en el caso para el sistema VA/TPSE.

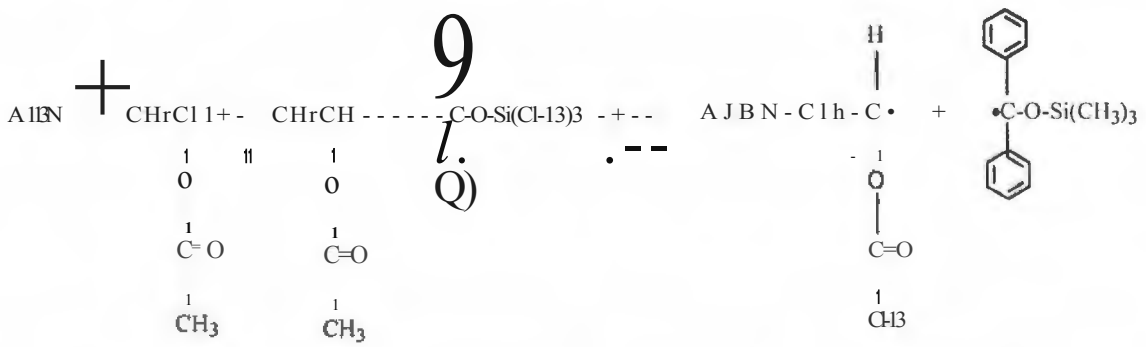


Figura 5.22 Esquema de reacción de la disociación del AIBN-PVA-DPSM.

Analizando detenidamente los resultados de los experimentos 01-05 de la Tabla 5.10 se pueden hacer varias observaciones a manera de conclusión: El incremento lineal del peso molecular con la conversión así como el desplazamiento de los cromatogramas hacia alto peso moleculares mayores indica que la copolimerización de VA en presencia de radicales DPSM tiene características vivientes. Las diferencias principales con la polimerización del MMA es que el radical DPSM no inicia la polimerización del VA y que la disociación del enlace terminal requiere de mayor energía. Estas diferencias se reflejan en los valores de conversión para los experimentos de la Tabla 5.10 y en el la Figura 5.21 en la que se observa como la extrapolación de resultados pasa por el origen.

La polimerización del VA mediada por los radicales DPSM no se puede considerar como viviente en el sentido estricto debido a la perdida de centros activos a medida que se incrementa la conversión como se denota de los valores de polidispesidad. Sin embargo, para diferenciar esta polimerización de los sistemas realmente vivientes (aniónicos) o de la PRV, se puede decir que esta polimerización -al igual que la polimerización del MMA- tiene características vivientes.

En conclusión para el caso de las copolimerizaciones MMANA el sistema tiene carácter viviente que se sostiene por la reversibilidad de los terminaciones MMA-DPSM y VA-DPSM. Las primeras son más proclives a la disociación que las segundas pero las primeras regeneran el radical que es susceptible de involucrarse en reacciones de iniciación y perder su efectividad. Cuando el medio se empobrece de MMA, se debería, en principio, producir una desaceleración de la velocidad de polimerización debido a la menor termo reversibilidad del enlace VA-DPSM, sin embargo, debido a que el radical DPSM regenerado es incapaz de iniciar el VA, el sistema se equilibra y mantiene su carácter viviente por más tiempo. Esta es la hipótesis que sustenta la formación de copolímeros en bloques.

5.2.5 Seguimiento de la copolimerización en masa de MMANA/TPSE.

Se realizó un estudio sobre el carácter viviente de la copolimerización del par MMANA y determinar en condiciones reales si esta copolimerización conserva el carácter viviente. Esto

es, la polimerización del VA tiene un menor carácter viviente con respecto al del MMA, pero se desconoce si el VA afecta el carácter viviente del MMA o se produce un efecto sinergístico en una copolimerización. Por lo tanto se realizó una cinética de copolimerización del MMA/VA/TPSE, para determinar si ocurre un incremento en el peso molecular con la conversión.

Para ello se preparó una solución conteniendo VA/MMA/TPSE, en una relación molar de 70:30:0.73. Esta solución fue repartida en 14 tubos, los cuales se desgasificaron para eliminar el oxígeno y se sellaron bajo vació. Luego se colocaron en un baño termostatado a 110°C. El calentamiento fue suspendido a tiempos distintos para cada tubo. Los productos obtenidos fueron purificados por precipitación en hexano, secados a vacío, y luego se determinó la conversión gravimétricamente así como la composición por RMN H^1, la distribución del peso molecular por SEC utilizando estándares de PMMA y el refractómetro diferencial. En la Tabla 5.11 se muestran los tiempos de reacción y los resultados obtenidos de cada tubo.

Tabla 5.11 Condiciones experimentales y resultados obtenidos de la cinética de copolimerización, a diferentes tiemeos de reacción.

Clave	Tiempo (min)	%Conversión	%VAc (mol)	%MMA (mol)	Mn g/mol
C-1	5	3.95	8.99	91.01	580
C-2	10	6.77	14.43	85.57	870
C-3	15	9.14	-	-	1,235
C-4	20	16.32	14.60	85.4	2,087
C-5	25	20.76	15.75	84.25	3007
C-6	30	23.54	14.16	85.84	4,019
C-8	40	28.82	17.05	82.945	4,250
C-9	45	32.99	17.80	82.2	4,739
C-10	50	34.84	18.66	81.34	4,592
C-11	55	40.85	21.71	78.29	4,825
C-12	60	54.28	23.65	76.35	6,815
C-13	120	62.77	35.5	64.5	15,132
C-14	180	65.25	42.22	57.78	14,014
C-15	240	68.53	50.59	49.41	23,842

De la Tabla 5.11 podemos observar que existe un incremento gradual en el peso molecular con la conversión de monómeros. En la Figura 5.23 se hace más evidente la linealidad de esta relación misma que se conserva hasta una conversión de aproximadamente 54%. Más allá de este valor de conversión el peso molecular sale de la tendencia.

En la Figura 5.24 se observa también que la relación -Ln([M]/[Mo])- *t* tiene un comportamiento lineal. El significado de la linealidad de esta grafica indica que la concentración de especies activas permanece constante como se deduce de la integración de la ecuación de velocidad de polimerización:

$$-Ln([M]/[Mo]) = k_p[M\bullet]\, t$$

En donde, [M] y [Mo] son las concentraciones de monómero a wl tiempo *t* y al inicio de la reacción, respectivamente, k_p es la constante de proporcionalidad de la velocidad de propagación, [M•] es la concentración instantánea de radicales libres en el medio y t el tiempo de polimerización.

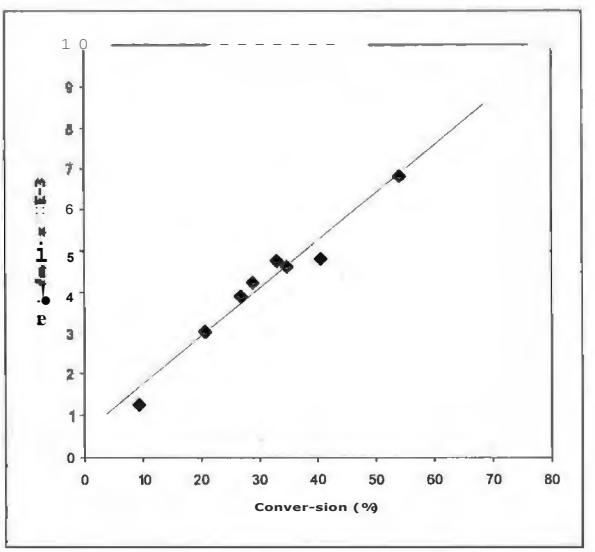


Figura 5.23. Conversión vs peso molecular en numero, para la copolimerización en masa de la mezcla MMA/VA iniciada con TPSE a 110°C.

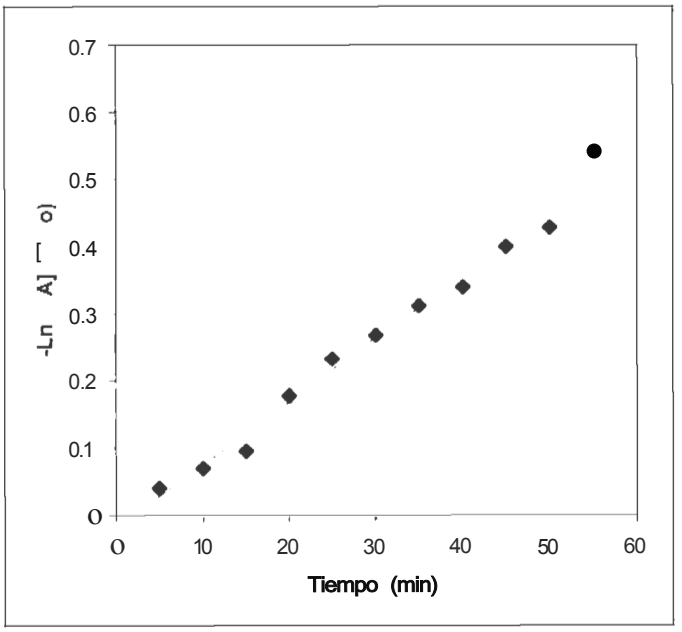
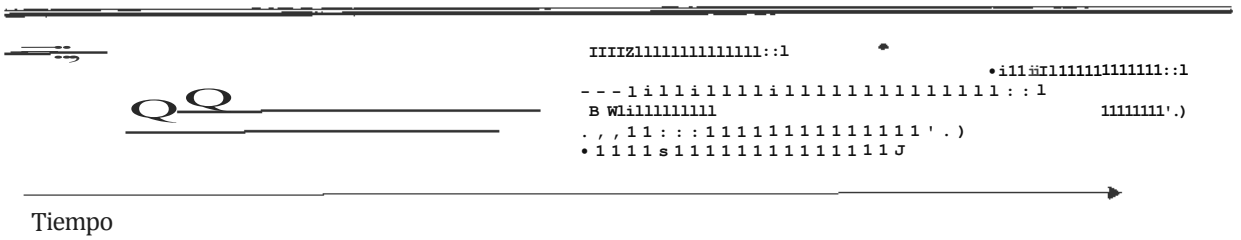


Figura 5.24 Conversión expresada como -Ln([M]/[Mo]) versus tiempo de copolimerización en masa de la mezcla MMA/VA iniciada con TPSE a 110°C.

Tanto la Figura 5.23 como la 5.24 son muy importantes pues revelan que la concentración de especies en crecimiento permanece constante debido a la terminación reversible provista por el radical DPSM. Esta reacción de terminación conduce a la formación de especies durmientes que mantiene la concentración de centros activos constante. Esto por lo menos hasta conversiones por debajo de 55% . Por arriba de este valor los efectos de viscosidad perturban la reacción y tanto la relación -Ln([M]/[Mo])-tiempo como la relación Mn- Conversión salen de la tendencia lineal. Esto significa que hasta 55 % de conversión (1hora de reacción) la reacción se desarrolla como una polimerización viviente lo que significa que hay un número constante de cadenas que están incorporan a los monómeros en acuerdo a sus relaciones de reactividad y a sus concentraciones instantáneas. De tal suerte que mientras exista MMA en el medio, este se incorporará en la las cadenas, mismas que iniciaran lentamente la incorporación de VA cuando el medio se vaya progresivamente empobreciendo en MMA. El resultado es la formación de copolímeros en gradiente como se muestra en el Esquema siguiente;



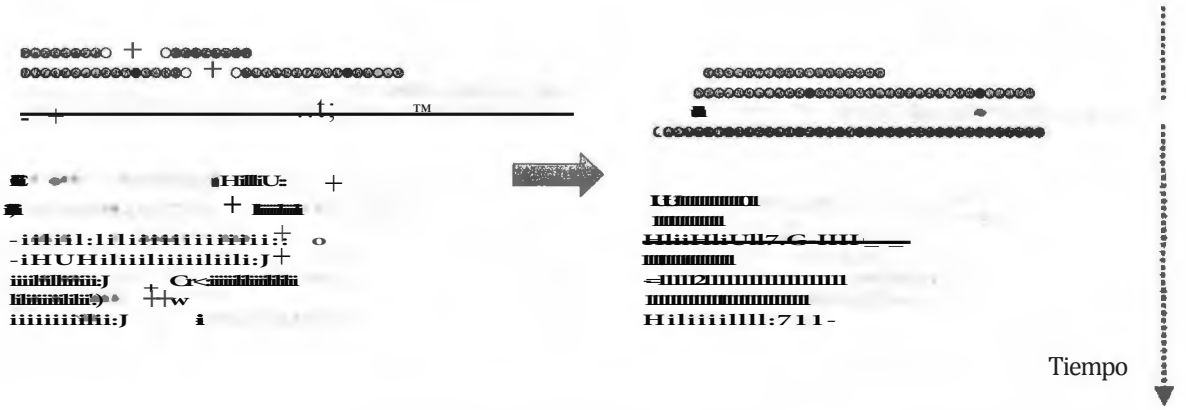
Finalmente, los copolimeros quedan conformados por el MMA y el VA; el MMA queda principalmente presente en la parte inicial de las cadenas mientras que el VA se incorpora más lentamente y forma la parte final. Los copolímeros en gradiente pueden de hecho ser considerados como un copolimero tribloque ABC, en el presenta caso el copolímero tribloque sería el poli (MMA-b-(MMA-co-VA)-b-VA).

De la Tabla 4.13 se puede observar que el producto del experimento C 1 está compuesto por un 91 % de MMA y solo 8.99%VA, mientras que el producto del experimento C-15 está compuesto por 49.41 % de MMA y 50.59% de VA.

El análisis (Figura 5.25) de las distribuciones de peso molecular confirma que efectivamente la copolimerización es viviente pues se observa un incremento del peso molecular y un desplazamiento de las curvas de SEC hacia mayores pesos moleculares. Los cromatogramas corresponden a los experimentos de la Tabla 5.11. Es importante sefialar que hasta por lo menos 60 minutos las distribuciones son monomodales y estas avanzan proporcionalmente a la conversión. Después de este tiempo se termina el MMA en el medio de reacción y el avance de la reacción se hace más difícil debido a la no regeneración del radical DPSM. Cuando el calentamiento se prolonga a 2, 3 o 4 horas aparecen wla nueva población de polímero que es probablemente iniciada térmicamente.

La situación es totalmente distinta a una polimerización convencional en la que se generan nuevas cadenas continuamente. En este caso, las cadenas terminan su crecimiento bimoleculannente y pierden su capacidad de crecer. Luego, en los instantes siguientes, se formaran nuevas cadenas que incorporaran los monómeros de la mezcla para formar una nueva cadena que termina igualmente. Finalmente, la composición de las cadenas depende del momento en que fueron formadas. Aquellas que fueron formadas antes de la primera mitad de la reacción contendrán una fuerte concentración del monómero más reactivo mientras que

aquellas que se forman en la segunda mitad de la reacción contendrán preferencialmente el monómero menos reactivo. Una representación de esto se da en el Esquema siguiente:



El resultado final es que se forma una mezcla de polimeros con un gradiente de composición entre cadenas. Las propiedades de este material dependen fuertemente de las relaciones de reactividad. Para pares de monómeros con muy distintas relaciones r_1 y r_2 como el MMA/VA existe una fuerte tendencia a la homopolimerización que se ve reflejada en propiedades bajas debido a la incompatibilidad de la "mezcla" resultante.

Los pesos moleculares analizados muestran un incremento con la conversión, Figura 5.24. Observándose claramente el desplazamiento total del máximo de la curva, hacia pesos moleculares más altos.

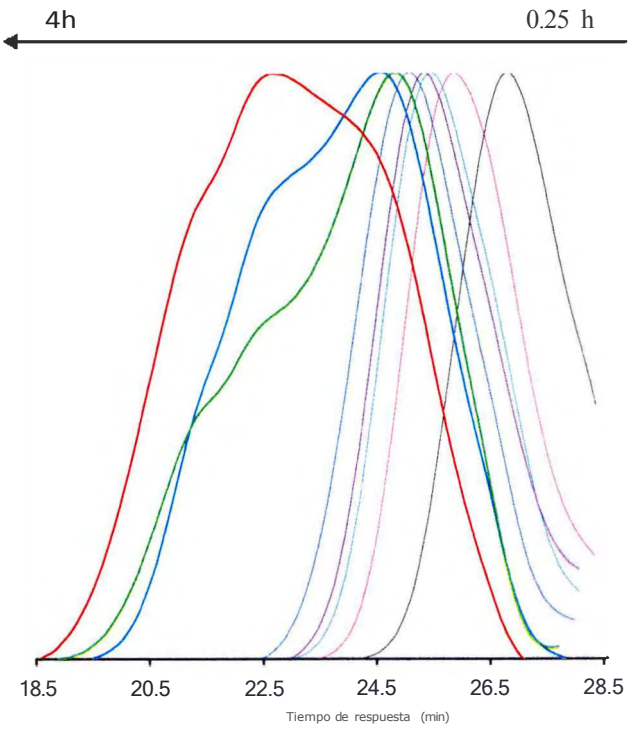


Figura 5.25 Distribución de pesos moleculares a los diferentes tiempos del copolímero PMMA/PVA.

En la Figura 5.25, observamos que existe un mayor control sobre el carácter "viviente" de la reacción durante la primera hora de reacción. A partir de ese momento probablemente ocurre el efecto observado en la homopolimerización del VA y la copolimerización sale de control. Así se distorsiona la distribución de peso molecular hasta que finalmente se obtienen curvas multimodales. La Figtu-a 5.24 muestra el comportamiento lineal característico de una copolimerización "viviente", obtenido durante la copolimerización del MMA/VA/TPSE en la primera hora.

Por último, para completar el estudio sobre el carácter "viviente" del *MMAN*A/TPSE se realizó un seguimiento de copolimerización en un tubo de RMN.

5.2.6 Seguimiento por H^1 RMN de la copolimerización del MMA/VA/TPSE

Con el fin de validar la formación de copolímeros en gradiente, se realizó el seguimiento de la reacción por RMN H^1. Pruiiendo de un sistema formado por VA/MMA/TPSE, con relaciones

molares de 60:40:0.7. Esta mezcla se introdujo en un tubo de RMN con tapon de teflón y se procedió ha desgasificar, posteriormente se colocó en un baño de recirculación de aceite por 15 minutos a temperatura constante termostatado a 110 °C para luego grabar nuevamente su espectro. Esta operación fue repetida en los tiempos que se indican en la Tabla 5.12. De los espectros adquiridos se calculó la conversión total y la composición de la mezcla.

Tabla 5.12 Resultados obtenidos en la cinética de copolimerización a diferentes tiempos.

Tiempo (min)	%mol MMA	%mol VA	¾ C total
0	39.09	60.90	0
15	37.58	62.42	5.74
35	30.43	69.57	7.02
55	31.14	68.86	9.08
85	25.45	74.55	12.96
105	21.59	78.41	13.93
125	17.83	82.17	14.75
165	19.58	80.42	16.78
3h 30min	17.97	82.03	18.09
10h	12.11	87.89	58.64

En la Tabla 5.12 se observa un marcado incremento de la conversión con respecto al tiempo, y un aumento en composición mol de VA.

En la Figura 5.26, se muestra la composición instantánea del copolímero versus longitud de cadena, calculada para cada tiempo de polimerización.

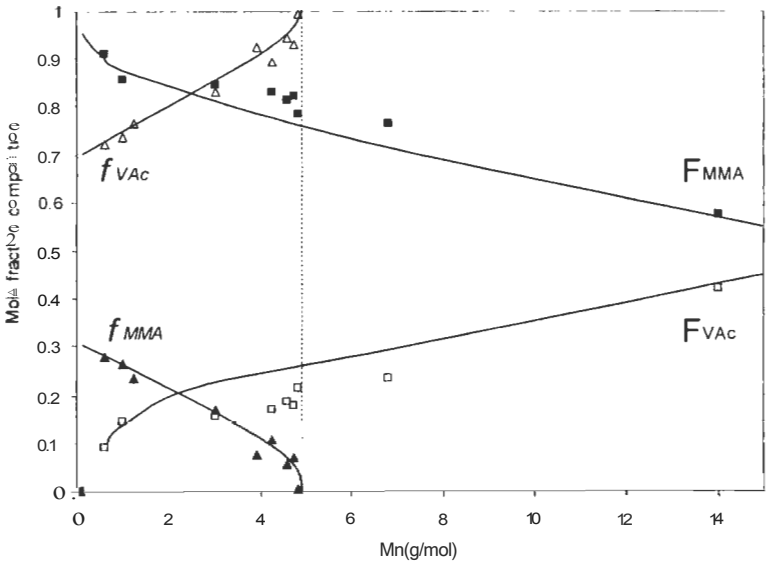


Figura 5.26 F_{acum} para una copolimerización en batch inducida por el TPSE, entre el MMA y VA.

Observamos que a partir del 20% de la longitud de la cadena hay un decremento gradual de la concentración del MMA en el copolímero (Figura 5.26), y un aumento de la composición de VA en el mismo. Esto es una prueba fehaciente de que nuestra teoría sobre la formación de copolímeros en gradiente es posible.

En la Figura 5.27, se muestra la colección de espectros colectados a lo largo de la copolimerización.

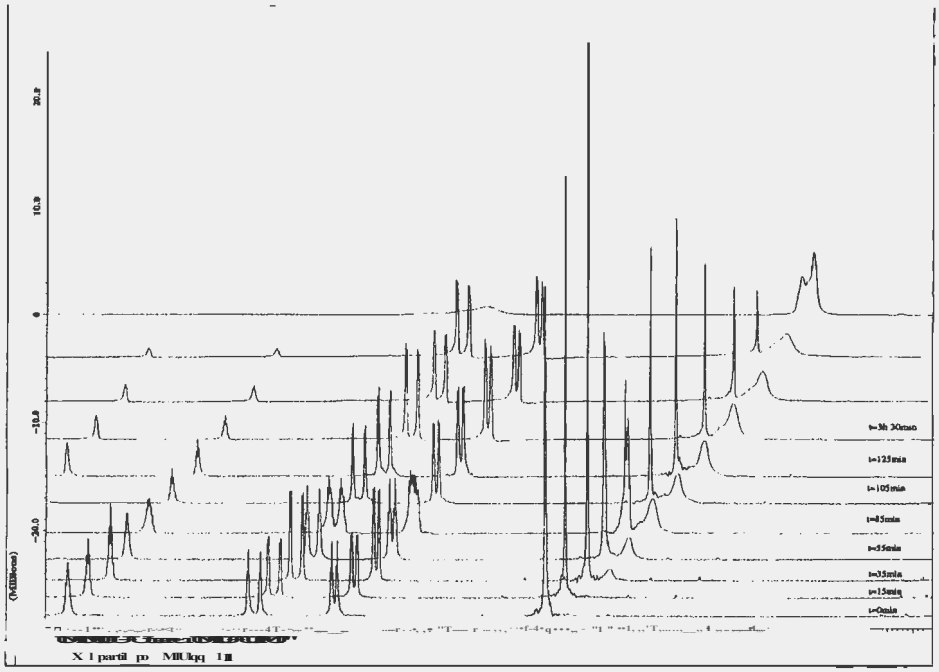


Figura 5.27 Seguimiento por RMN H^1 de la copolimerización en gradiente del *MMAN* A y TPSE.

El primer espectro se colectó a tiempo cero, mostrando una señal en 3.6ppm que corresponden a los protones del metoxi del MMA, y la señal con un desplazamiento entre 4 y 5 ppm que co1Tesponde al CH y CH2 del VA. Y otras señales entre 5.5 y 6ppm, que corresponden al CH y CH2delMMA.

En este seguimiento se pueden apreciar los siguientes hechos:

a) la desaparición gradual de los protones vinílicos de los dos monómeros.
b) Se observa la aparición gradual de una señal a 3.6ppm que corresponde al MMA y otra en 5ppm que corresponde al metino del MMA.

El conjunto de resultados presentados en esta sección demuestran que la polimerización del VA iniciada con el TPSE es una polimerización con carácter "viviente". Así, la copolimerización entre el MMA y el VA da origen a copolímeros en gradiente con una fuerte tendencia hacia la formación de bloques. Por un lado, los resultados de TEM muestran la separación de fases idéntica a la de los copolímeros en bloques lo que significa que los copolímeros están constituidos de un segmento rico en MMA y otro rico en VA. Del

seguimiento cinético de la copolimerización en RMN, se puede distinguir (Figura 5.26) que a 40 min de reacción el MMA se consume totalmente. Esto equivale a que en esa reacción se forman MACROINICIADORES DE MMA similares a los preparados en el sistema MMA/TPSE. Una vez que el MMA se consume, continúa una segunda etapa que procede con el VA. Estos copolímeros son muy interesantes, aunque no son copolímeros con bloques puros presentan casi las mismas características. La hidrólisis de la parte constituida por VA podría ser desacetilada para formar copolímeros hidrófobos.

Corno se recordará éstos mismos copolímeros fueron preparados en fase heterogénea con un rendimiento muy alto. En este capítulo queda demostrada su estructura y queda abierta una vía de síntesis para éstos copolímeros en fase dispersa.

Es importante recalcar que la contribución más importante en este capítulo, fue la demostración del carácter "viviente" del VA. Sin esta característica seria imposible formar los copolímeros en gradientes.

Estos copolímeros, no son lo que se habían prospectado en el imlcl0 de éste trabajo, sin embargo su estructura es similar y su preparación es simple.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió un sistema que puede impartir ventajas competitivas a los sistemas vivientes ya desarrollados, por lo que se utilizó una clase especial de initers, los etanos hexasustituídos, como moderadores de la polimerización y su aplicación a la ingeniería macromolecular.

Los resultados experimentales obtenidos nos permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. Para aumentar la eficiencia de los radicales DPSM en la reacción de terminación de cadenas, se llevó a cabo la síntesis de macroiniciadores ffi-funcionalizados mediante polimerización en masa del MMA utilizando como iniciador al AIBN y terminador al TPSE a 60°C. Se logró obtener los macroiniciadores ffi-funcionalizados pero las conversiones fueron sumamente bajas, la más alta obtenida fue del orden del 17%, por lo que se sugiere que los radicales libres del TPSE no son tan eficaces en la reacción de terminación a dicha temperatura.

2. Por otra parte, fue posible obtener macroiniciadores ffi-funcionalizados en fase dispersa. Y se observó que la temperatura óptima para obtener dichos macroiniciadores es de 70°C, debido a que a esa temperatma los radicales DPSM son más activos para terminar las cadenas en crecimiento, obteniendo conversiones del orden de 95%. Y se comprobó que los macroiniciadores preparados son activos en la polimerización de un segundo monómero.

3. De entre las diferentes técnicas de polimerización en fase dispersa estudiadas para la obtención de macroiniciadores ffi-funcionalizados, la polimerización miniemulsión y con surfactante no iónico, resultó ser el sistema más eficiente en el control del peso molecular, debido a que el surfactante no iónico elimina la posibilidad de interacción entre el SDS y KPS.

4. En lo que respecta a la polimerización en masa del MMA utilizando TPSE, se logró obtener un macroiniciador a,ú)-funcionalizado con los radicales DPSM. Posteriormente se utilizó dicho macroiniciador para polimerizar estireno y acetato de vinilo y preparar de esta manera con éxito copolímero en bloques de *PMMA-b-*PS, PMMA-b-PVA. Lo novedoso de este sistema es la preparación de copolímeros en bloques utilizando al VA ya que es un monórnero difícil de copolimerizar y ampliamente utilizado en la industria, se obtienen placas transparentes y flexibles.

5. Las micrografías obtenidas de los copolímeros en bloques de PMMA-b-PVA, muestran separación de fases, por lo que se elimina la posibilidad de que solo se haya obtenido una mezcla de homopolímeros.

6. La preparación de copolímeros en gradiente de *PMMA-grad-PV*A, se llevaron a cabo mediante la polimerización en masa del MMA y VA con TPSE, observándose un incremento lineal del peso molecular con respecto al tiempo (determinado por GPC), y la composición del VA aumenta con respecto al tempo (calculada por RMN H^1), las cuales son características del carácter viviente del iniciador.

7. Finalmente para corroborar si la terminación entre el radical DPSM y el radical VA terminal es reversible, se realizó un experimento en el que se inició la polimerzación del VA con AIBN en presencia de los radicales DPSM, suponiendo que estos son capaces de terminar dicha polimerización. Se observó que existe un incremento del peso molecular con respecto al tiempo, poniendo de esta manera en evidencia la reversibilidad del enlace PVA-DPSM.

Bibliografía

1. Staudinger, H. *Chem Ber,* **53,** 1073-85(1920).
2. Staudjnger, H. *Helv. Chim.,* Acta 8, 67(1925).
3. Flory P.J. *Principies of Polymer Chemistry.* Cornell University Press, Ithaca, N.Y., (1953).
4. Williams, G. J *Chem. Soc.* 775(1940).
5. Plesch, **P.H.,** *The Chemistry of Cationic Polymerization,* Pergamon Press, N.Y., (1963).
6. M. Szwarc, *Nature,* **178,** 1168-1169(1956).
7. Stavely, F.W., et al. *Ind. Eng. Chem.* **48,** 778(1956).
8. Solomon, **D.H.,** Moad, G.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.,* **10/11,** 109(1987).
9. Moad, G. ;Solomon, D.H.; *The Chemistry of Free Radical Polymerization.* Pergamon, Oxford, (1995).
10. Bamford, C.H.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,* 2nd edn, ed. J.J. Kroschwitz. Wiley interscience, New York, **vol. 13,** 708-867(1988).
11. Koenig, T., Fischer H., *Free Radicals,* Kochi, J. K. Ed., Wiley, New York, **vol.** I, Cap. 4 "cage effects"(1973).
12. Martín, J.C., *Free Radicals,* Kochi, J.K. Ed., Wiley, New York, **vol.** 11, Cap. 20 "Solvation and Association"(1973).
13. Russell, G.T., Gilbert, R.G., Napper, **D.;** .*Macromolecules.* **25,** 2459-2469(1992).
14. Russell, G.T., Gilbert, R.G., Napper, D.; *Macromolecules.* **26,** 3538-3552(1993).
15. Buback, M., Kowollik, C., *Macromolecules.* **32,** 1445-1452(1999).
16. O'Neil, G.A., Torkelson, J.M., *Macromolecules.* **32,** 411-422(1999).

17. M. Szwarc, M.; Levy, M. Milkovich, R. J *Am. Chem. Soc.* **78,** 2656-2657(1956).
18. Webster, O.W. *Science,* **251,** 887-893(1991).
19. Winstein, S., Clippinger, E., J *Am. Chem. Soc.,* **76,** 2597(1954).
20. Szwarc, M., Van Beylen M., *Ionic Polymerization and Living Polymers.* Chapman & Hall, 95(1993).
21. K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Pofymerization.* Wiley lnterscience, **Cap.8(2002)**
22. Odian, G., *Principies of Polymerization.* John Wiley & Sons: New York, 2nd Ed., 33(1981).
23. Penczek, S., Kubisa, P.; *Makromol. Chem., Rapid Común.,* **12,** 77(1991).
24. Szwarc, M.; *Makromol. Chem., Rapid Común.,13,* 141(1992).
25. Quirk, R.P.; Bumjae, L. *Polym. Int.,* **27,** 359-367(1992).
26. Matyjaszewski K.; *Macromolecules,* **26,** 1787(1993).
27. Matyjaszewski K.; J *Phys. Org. Chem.,* **8,** 197(1995).
28. M. Szwarc, M.; Levy, M. Milkovich, R. J *Am. Chem. Soc.* **78,** 2656-2657(1956).
29. Quirk, R.P.; Yin, J.; Guo, S.H.; Hu, X.W.; Summer, G.J.; Kim, J.; Znu, L.F.; Ma, J.J.; Takizawa, T.; Lynch, T. *Rubber Chem. Technol.,* **64(4),** 648-660(1991).
30. Quirk, R.P.; Zhuo, Q.; Jang, S.H.; Lee, Y.; Lizarraga, G. *ACS Symp.* Ser.,696(1998).
31. Matyjaszewski, K., Müller, H.E.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.),* 38, 6(1997).
32. Ketmedy, J.P. y Marechal E., *Designed Polymers by carbocationic macromolecular engineering:* Theory and practice, Hanser publishers, Munich (1992).
33. Szwarc, M.; *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes,* lnterscience: New York (1968).
34. Hsieh, H.L., Quirk, R.P.; *Anionic Polymerization, Principies and Practical Applicatios.* Marce! Dekker: New York, (1996).
35. Morton, M., *Anionic Polymerization: Principies andPractice, Academic Press,* New York, (1983).
36. Sigwalt, P. *Macromol. Symp.,* **132,** 127-141(1998).
37. Kitayama, T.; Ute, K.; Hatada K. Br. Polym. J., **23,** 5-17 (1990).

38. Bamford, C. H.; Barb W. G.; Jenkins A. D. And Onyon P. F., The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms, Academic Press, New York (1958)
39. Kharasch M.S. And Jensen E. V., *Science,* **102,** 128(1945)
40. Matyjaszewski K., Sigwalt, P. *Polym. lnt.,* **35,** 1(1994).
41. Matyjaszewski K., *J Macromol. Sci., Chem.,* **A31,** 989(1994)
42. Flory P.J. *J Am. Chem. Soc.,* ***6i,*** 1561(1940).
43. Rempp, P., Franta E., y Hertz J.; *Adv. Polym. Sci.,* **86,** 145 (1998)
44. Bywater S., *Encyclopedia ofPolymer Science and Engineering,* 2nd edn, vol. 2, ed. J.l. Kroschwitz, Wiley-interscience, New York, 1(1985).
45. Morton M., *Anionic Polymerization: Principies andPractice, Academic Press,* New York, (1983).
46. Grubbs R., y Turnas W., *Science,* **243,** 907 (1989)
47. Quirk, R.P.; Bumjae, L. *Polym. lnt.,* **27,** 359-367(1992).
48. Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol Chem Rapid Commun,* **3,** 127(1982).
49. Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Makromol Chem Rapid Commun,* 3, 133(1982).
50. Otsu, T.; Matsumoto, A. *Adv Polym* Sci,136,75-137(1988).
51. Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Makromol Chem Rapid Commun,* 3, 133(1982).
52. Otsu, T.; Yoshida, M.; Kuriyama, A. *Polym Bull,* 7, 45(1982).
53. Otsu, T.; Kuriyama, A. *Polym Bull,* **11,** 135(1985).
54. Otsu, T.; Kuriyama, A. *J Macromol Sci Chem,* **A21,** 961(1984).
55. Otsu, T. *Adhesiv lnf,* 9(4), 1-7(1982).
56. Otsu, T.; Kuriyama, A. *J Macromol Sci Chem,* A21, 961(1984).
57. M. Gomberg, *J Am. Chem. Soc.,* **22,** 757 (1900).
58. M. Gomberg, *Chem Ber,* **33,** 3150(1900).
59. Schulz, G. V.; Wittig, G. *Naturwissenschafien,* **27,** 387(1939);
60. Schulz, G. V. *Naturwissenschafien,* **27,** 659(1939).
61. Schulz, G. V. *Kunststoffe,* **33,** 659(1943).
62. Borsig, E.; Lazar, M.; Capla, M. *Makromol Chem,* **105,** 212(1967).
63. Borsig, E.; Lazar, M.; Capla, M. *Collect Czech Chem Commun,* **33,** 4264(1968).
64. Borsig, E.; Lazar, M.;Capla, M.; Florian, S. *Angew Makromol Chem,* 9, 89(1969).
65. A. Bledzki, D. Braun, *Makromol. Chem.,* **182,** 1047(1981).

66. A. Bledzki, H. Balard, D. Braun, *Makromol. Chem.,* **182,** 1057(1981).
67. H. Balard ,A. Bledzki, D. Braun, *Mak'omol. Chem.,* **182,** 1063(1981).
68. A. Bledzki, H. Balard, D. Braun, *Makromol. Chem.,* **182,** 3195(1981).
69. D. Braun, *Macromol Symp,111,* 63(1996).
70. Bledzki, D. Braun y K. *Titzschkau, ibid.,* **184,** 745(1983).
71. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Tazaki, T. *Memoirs of Faculty of Engineering Osaka City University,* **27,** 137(1986).
72. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Tazaki, T. *Polym. Bull.,* 17, 323(1987).
73. A. Bledzki, D. Braun, W. Menzel, **K.** Titzschk:au, *Makromol. Chem.* **184,** 287(1983).
74. A. Bledzki, D. Braun, H.Tretner, *Makromol. Chem.* **186,** 2491(1985).
75. A. Bledzki, H. Balard, D. Braun, *Makromol. Chem.,* **189,** 2807(1988).
76. D. Braun, Steinhauer-Beisser S, *Eur Polym J,* **33,** 7(1997).
77. J.V. Crivello, O.A. Conlon, J.L. Lee, *JPolym. Sci., Polym. Chem.,* **24,** 1197(1986).
78. De León-Sáenz, tesis de Maestría, U.A. *de* C-CIQA-UANL, Junio 1995, Saltillo, Coahuila, México.
79. De León-Sácnz, tesis de doctorado, U.A. *de* C-CIQA-UANL, Octubre 1999, Saltillo, Coahuila, México.
80. K. Tharanikkarasu, C. Vijitha, et al. *Eur. Polym. J,* 3310-12, 1771-1777(1997).
81. K. Tharanikk:arasu et al. *Pure appl. Chem.,* **A33(4),** 417-437(1996).
82. K. Tharanikkarasu et al. *Polymer International* **43,** 13-21(1997).
83. a) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; *Macromolecules,* 28, **1995,** 1721
84. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules,* 29, **1996,** 1070.
85. Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules,* 31, **1998,** 5582.
86. Nishikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules,* 32, **1999,** 2204.
87. Sawamoto, M.; Kamigaito, M.; *Chemtech,* 29, **1999,** 30.
88. Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules,* 32, **1999,** 3820.
89. W098/01478 Sadalai, A.; Kanagasabapathy, S.; Benicewicz, B.C. *Org. Lett.* 2000, 2, 20, 3213.
90. Solomon DH, Rizzardo E, Cacioli P (1985) Eur Pat Appl EP 135280.

91. Lovell y El-Aasser, *Emulsion polymerization and emulsion Polymers,* **1997** John Wiley & Sons Ltd.

92. Harkins, W.D., *J Am.Chem.Soc.* **69,** 1428(1947)

93. Smith,W.V. y Ewart, *JChem. Phys.* **16,** 592(1948)

94. M.F. Cunningham. *Prog. Polym. Sci.,* **27,** 1039-1067(2002).

95. J. Qiu et al. *Prog. Polym.Sci.* 26,2083-2134(2001).

96. Marestin C, Noel C, Guyot A, *Macromolecules,* **31,** 4041-4(1998).

97. Cao J, He J, Li C, Yang Y. *Polym. J,* 33, 75-80(2001).

98. Prodpan T., Dimonie VL, Sudo! ED, El-Aasser MS. *Proc Am Chem Soc., Div Polym Mater: Sci Eng.,* 80, 534-5(1999).

99. Prodpan T., Dimonie VL, Sudo! ED, El-Aasser MS. *Macromol Symp,* **155,** 1-14(2000).

100. Gayar SG, Qiu J, Matyjaszewski K. *Macromolecules,* **31,** 5951-4(1998).

101. Matyjaszewski K, Qiu J, Tsarevsky NV, Charleux B. *J Polym Sci A: polym Chem,* **38,** 4724-34(2000).

102. Pakula T, Matyjaszewski K. *Macromol Theory Simul,* **5,** 987 (1996).

103. Greszta D, Matyjaszewski K. *Polym Prepr ACS* Polym. Div 1996;37(1):569.

104. Hashimoto T, Tsukahara Y, Tachi Y, Kawai H. *Macromolecules,* 16, 648(1983).

105. Cunningham RE. *J Appl. Polym. Sci.,* **22,** 2907-2913(1978).

106. Ishizu K, Sunahara K, Asai S. *Polymer.* **39,** 953(1998).

107. Sardelis K, Michels HJ, Allen G. *Polymer,* **25,** 1011-1019(1984).

108. Sardelis K, Michels HJ, Allen G. *Polymer,* **28,** 244-250(1987).

109. Calas, R., Duffaut, N., Biran, C., Bourgeois, P., Pisciotti, F., Dunogues, J., C. *R Séanses Acad. Sci. Hebd.,* **267,** 322(1968).

110. M. Okubo, M. Fujimora, y T. Morí, *Colloid & Polymer Science,* **269,** 121-123(1991).

111. Massayuki Wakioka, Kyung-Youl Baek, Mitsuo Sawamoto. *Jvlacromolecules,* **35,** 330-333(2002).

112. Marda.re D and Matyjaszewski K. *Macromolecules,* 27(3), 645(1994).

113. Granel C, Jérome R, Teyssié Ph, Jasieczek C.B, Matyjaszewski K. *Macromolecules,* **31,** 7133(1998).

114. Theis A, Davis T.P, Stenzel M.H, Barner-Kowollik C. *Polymer,* 47, 999(2006).

115. Xia J, Paik H, Matyjaszewski K. *Macromolecules,* **32,** 831 O(1999).

116. Wakioka M, Baek K.-Y, Ando T, Kamigaito M, Sawamoto M, *Macromolecules,* **35,** 330(2002).

117. Stenzel M.H, Cummins L, Roberts G.E, Davis T.P, Vana P, Bamer-Kowollik C. *Macromol Chem Phys.* **204(9),** 1160(2003).

118. Mayo FR, Lewis FM. *J Am. Chem. Soc.,* **66,** 1594(1994).

Sumario de abreviaciones

ATRP	Adición radicálica por transferencia de átomo
RAFT	Polimerización por adición-f'agmentación
SF'RP	Polimerización reversible por radicales libres
R-X	Halogenuro de alquilo
Cf	Cloro
Br	Bromo
R'	Radical libre
MMA	Metacrilato de metilo
PMMA	Polimetacrilato de metilo
TPSE	Tetrafenilsiloxiletano
DPSM	Di fenilmeti lsi lil
F	Fluor
kd	Constante de disociación
/112	Tiempo de vida media
°C	Grados centígrados
^{1}H *RMN*	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
CDC/1	Cloroformo deuterado
ppm	Partes por millón
mi	Mililitros
min	Minutos
L	Litros
h	Horas
g	Gramos
M	monómero
KPS	Persulfato de potasio
CTAB	Bromuro de cetilmetilamonio
GPC	Cromatografía de permeación en gel
Mn	Peso molecular en número

Mw	Peso molecular en peso
THF	Tetrahidrofurano
AIBN	2,2-azobisisobutironitrilo
uv	Ultravioleta
IR	Indice de refracción
I	Indice de polidispersidad

Índice de Esquemas

Esquema J.1 Terminación de la polimerización radicálica por combinación o desproporcionación.

Esquema 2.1 Espectro de lonizidades de Winstein.

Esquema 2.2 Principio de una polimerización Radicálica Viviente: la terminación Reversible.

Esquema 2.3 Representación esquemática de la adición de un monómero vinílico a un par iónico.

Esquema 2.4 Representación esquemática de la metodología empleada para la preparación de copolímeros en bloques sin especificar la naturaleza del centro de propagante.

Esquema 2.5 Polimerización radicálica viviente basada en una reacción de terminación reversible.

Esquema 2.6 Mecanismos de terminación reversibles de cadena propagante por razón de iniferters o iníters.

Esquema 2.7 Representación de la foto o termo disociación de un iniferter asimétrico de tipo A-8.

Esquema 2.8 Representación de la foto o termo disociación de un ini ferter asimétrico C-C.

Esquema 2.9 Polimerización de un ditiocarbamato.

Esquema 2.10 Derivados del tetrafeniletano 1,2-disustituído.

Esquema 2.11 Disociación térmica del TPSE.

Esquema 2.12 Formación de copolímeros en bloques a partir de macroiniciadores a,w-difuncionalizados.

Esquema 2.13 Mecanismo general de ATRP.

Esquema 2.14 Mecanismo de polimerización RAFT.

Esquema 2.15 Mecanismo general de una alcoxiamina.

Esquema 4.1 Mecanismo de dimerización de los tetrafenil sililoxietanos.

Esquema 4.2 Representación esquemática de la disociación del TPSE, se descompone en dos radicales difenil(sililoxi)metilo (DPSM).

Esquema 4.3 Mecanismo de polimerización propuesto para la obtención de los macroiniciadores: AlBN-PMMA-DPSM.

Esquema 4.4 Reacción simplificada de la copolimerización del estireno a partir de un macroiniciador PMMA-w-funcional izado.

Esquema 4.5 Equilibrio dinámico del TPSE.

Esquema 4.6 Estructuras posibles de macroiniciadores obtenidos en los experimento PRE-(1O y 11) de la Tabla 4.6.

Esquema 5.1 Polimerización radicálica viviente por complejos de Fierro.

Esquema 5.2 Formación de PMMA-a,w di-DPSM o macroiniciadores de PMMA formados por terminación reversible con el radical primario DPSM.

Esquema 5.3 Mecanismo de polimerización propuesto para la formación de copolímeros en bloque de PMMA-b-PVA.

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Etapas del mecanismo general de la polimerización radicálica y sus expresiones cinéticas.

Tabla 2.2 Principales estructuras macromoleculares obtenidas mediante sistemas de polimerización vivientes.

Tabla 4.1 Constantes involucradas en una polimerización radicálica.

Tabla 4.2 Pesos moleculares de los experimentos TI-T4 calculados por GPC y RMN H^1.

Tabla 4.3 Pesos moleculares de los experimentos TI-T4 calculados por SEC (Std. PMMA) y RMN H^1.Se utilizó 19.6 x 10^{-5} moles de TPSE, 174.77 x 10^{-5} moles de AIBN y 9.34 x m^{-2} moles de MMA.

Tabla 4.4 Condiciones experimentales de la polimerización en emulsión del MMA en presencia de TPSE.

Tabla 4.5 Síntesis de copolímero en bloques utilizando el macroiniciador obtenido en el PRE-1, con estireno a 120°C por 1 h.

Tabla 4.6 Cinética de formación de copolímeros en bloques PMMA-b-PS.

Tabla 4.7 Condiciones experimentales de la polimerización en emulsión del MMA en presencia de TPSE.

Tabla 4.8 Condiciones y resultados obtenidos de la síntesis de los precursores PRE-(7,8,9).

Tabla 4.9 Efecto del SDS y KPS en polimerización en emulsión.

Tabla 4.10 Resultados de la polimerización del estireno utilizando los prepolimeros PRE-(3, 10 y 11) reportados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.11 Fracción de PMMA que no reacciona durante la polimerización del estireno.

Tabla 4.12 fracción de PS que no reacciona durante la polimerización del estireno

Tabla 4.13 Fracción de copolímero que no precipita en ciclohexano y acetonitrilo.

Tabla 4.14 Componentes y resultados de la polimerización en miniemulsión.

Tabla 4.15 Peso molecular obtenido del PRE-12-b-PS.

Tabla 4.16 Condiciones experimentales utilizadas en la polimerización en miniemulsión del PRE-13.

Tabla 4.17 Resultados obtenidos de la polimerización del Sutilizando el PRE-13.

Tabla 4.18 Condiciones experimentales y resultados obtenidos de los copolímeros MMA/VA.

Tabla 5.1 Condiciones experimentales y resultados de los macroiniciadores obtenidos por la polimerización del MMA iniciada por el TPSE. *Estándares de PS.

Tabla 5.2 Polimerización en masa del estireno utilizando el Mi-8, a 120°C.

Tabla 5.3 Resultados de las polimerizaciones en bloques iniciadas con varios macroiniciadores (macroiniciadores recalculados con estándares de PS).

Tabla 5.4 Copolímeros en bloques PMMA-b-PVA preparados en masa a paliir de macroiniciadores de PMMA-a,w-DPSM funcionalizado.

Tabla 5.5 Síntesis de copolímeros en bloques utilizando al Mi-5 con VA a 120°C.

Tabla 5.6 Síntesis de copolímeros en bloques utilizando al Mi-7 con VA a 120°C, a diferentes tiempos de polimerización.

Tabla 5.7 Condiciones experimentales utilizadas en la síntesis de los copolímeros en gradiente.

Tabla 5.8 Resultados obtenidos de la copolimerización de los copolímeros en gradiente.

Tabla 5.9 Condiciones experimentales y resultados obtenidos en la síntesis de copolímeros en gradiente.

Tabla 5.10 Resultados de la caracterización de residuos en la extensión de cadena de oligomeros iniciados y terminados con radicales provenientes del AfBN y TPSE respectivamente.

Tabla 5.11 Condiciones experimentales y resultados obtenidos de la cinética de copolimerización, a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 5.12 Resultados obtenidos en la cinética de copolimerización a diferentes tiempos.

Índice de Figuras

Figura 2.1 Representación esquemática de la polimerización radicálica a diferentes tiempos.

Figura 2.2 Efecto de una velocidad de iniciación baja, terminación unimolecular, cinéticas para $[M]_0$= 1 mol/L, $[I]_0$= 0.0 1 mol/L y las constantes de velocidad de iniciación y terminación son 100 veces más pequeñas que la de propagación.

Figura 2.3 Efecto de una velocidad de iniciación baja, transferencia al monómero, cinéticas para $[M]_0$= 1 mol/L, $[I]_0$= 0.0 I mol/L y las constantes de velocidad de iniciación y transferencia son 100 veces más pequeñas que la de propagación.

Figura 2.4 Número de publicéjciones anuales de los diferentes métodos de LRP/CPR, de acuerdo al SciFinder Scholar, búsqueda 15 de Enero 2005.

Figura 2.5 Ejemplos de iniferters del tipo A - B.

Figura 2.6 Ejemplos de iniferters del tipo C-C.

Figura 2.7 Foto-polimerización en masa del Sutilizando el iniciador 10, a 30°C. [10]=7.7XI0.^{3} mol/L, [I]=4.6X 10^{-3} mol/L.

Figura 2.8 Foto-polimerización en benceno del MMA utilizando el iniciador 10, a 30°C. [10]=4.7XI0.^{3} mol/L, [I]= 4.6X 10^{-3} mol/L.

Figura 2.9 Relación peso molecular *(M) Vs* conversión para la polimerización en masa del MMA utilizando al iniciador 11 a 60-1 00°C. [11]= 10 X 10^{-2} mol/L.

Figura 2.10 Poliuretano (PUi) utilizado como iniferter.

Figura 2.11 Formación de oligómeros PMMA-w-DPSM.

Figura 2.12 Estructura general de un agente RAFT.

Figura 2.13 Gráfica de la composición en fracción mol del monómero A y B en el copolímero. Variación gradual: curva I; variación súbita: curva 11.

Figura 4.1 RMN-H^1 correspondiente al I,2-bis(trimetilsil iloxi)tetrafeniletano (TPSE).

Figura 4.2 Cromatogramas de SEC correspondientes a los experimentos Tl-T4.

Figura 4.3 Gráfica de tiempo (min) Vs conversión(%).

Figura 4.4 Espectro de RMN H^1($CDCl_3$) del tubo T2; y comparación de los espectros T l-T4.

Figura 4.5 Espectro de RMN H^1 de las aguas del tubo T3; y comparación de los espectros Tl-T3 recolectados a diferentes tiempos. Escala en ppm.

Figura 4.6 Distribución de pesos moleculares de los experimentos TTI-TT4 y blanco.

Figura 4.7 Espectro de R.MN H^1del TT2, y empalme de los espectros (TTI-TT4) recolectados a diferentes tiempos. Escala en ppm.

Figura 4.8 Representación esquemática de la polimerización en emulsión del MMA en presencia del TPSE.

Figura 4.9 Representación esquemática de un macroiniciador KPS-(PMMA)n-MMA-DPSM.

Figura 4.10 Cromatogramas de SEC (detector IR) correspondientes a la extensión de cadena del PRE-3.

Figura 4.11 Cromatogramas de SEC obtenidos por el refractómetro diferencial del macroiniciador PRE-1 y del copolímero obtenido.

Figura 4.12 Cromatograma de la síntesis del PMMA-b-PS, a diferentes tiempos (detector UV).

Figura 4.13 Espectro de RMN H^1 del copolímero en bloques PRE3-b-PS.

Figura 4.14 Curvas de distribución de pesos moleculares de los PRE-(3,4,5 y 6). Temperatura 50, 60, 70 y 80°C.

Figura4.I5 Distribución de pesos moleculares correspondiente a los experimentos PRE-(7,8 y 9), obtenidos con el refactómetro diferencial (IR).

Figura 4.16 Cromatograma correspondiente al copolímero obtenido PMMA-b-PS, utilizando al PRE-7 corno macroiniciador (detector IR).

Figura 4.17 Crornatograrna correspondiente al macroiniciador y el copolímero PMMA-b-PS, antes y después de purificar (detector IR).

Figura 4.18 Espectro de RMN H^1 del copolímero en bloques PRE7-b-PS, después de la purificación por precipitación en ciclohexano y acetonitrilo.

Figura 4.19 Cromatograma de los distintos macroiniciadores sintetizados.

Figura 4.20 Distribución de pesos moleculares del PRE-3 y su copolímero con estireno (detector UV).

Figura 4.21 Cromatograma de la distribución de pesos moleculares del macroiniciador sintetizado por miniernulsión.

Figura 4.22 Curvas de distribución de pesos moleculares del PRE-13 y del copolímero PRE 13-b-PS sintetizado.

Figura 4.23 Espectro de RMN H^I del Exp. 4 y la curva de distribución de pesos moleculares.

Figura 4.24 Espectro de RMN H^1 del Exp. 8 y la curva de distribución de pesos moleculares.

Figura 5.1 Monómeros conjugados: estireno, metacrilato de metilo y el monómero no conjugado: acetato de vinilo.

Figura 5.2 Concentración de iniciador/monómero *vs* Tiempo y Mn, de los macroiniciadores de la Tabla 5.1.

Figura 5.3 Distribución de pesos moleculares de los macroiniciadores PMMA-DPSM.

Figura 5.4 Espectro de RMN Hl para el Macroiniciador Mi-8.

Figura 5.5 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del estireno en masa, iniciadas con el Mi-8, a diferentes tiempos de reacción.

Figura 5.6 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del estireno en masa, utilizando diferentes macro iniciadores.

Figura 5.7 Curvas de distribución de pesos moleculares del copolímero P(MMA-co-VA) y del correspondiente macroiniciador. Polimerización en masa.

Figura 5.8 Termogramas correspondientes a los copolímeros en bloques de PMMA-b-PVA.

Figura 5.9 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del acetato de vinilo en masa utilizando al Mi-8.

Figura 5.10 Micrografía obtenida por TEM correspondiente al copolímero en bloques Mi-8-b-PVA.

Figura 5.11 Gráficas de %sólidos *vs* Mn, tiempo *vs* %sólidos.

Figura 5.12 Curvas de distribución de pesos moleculares de la polimerización del VA en masa, iniciada por los macroiniciadores:Mi-5 y Mi-7, a diferentes tiempos de reacción.

Figura 5.13 Espectro de RMN H^{I} del copolímero en bloques PMMA/PVA.

Figura 5.14 Curvas de distribución de pesos moleculares de PMMA-grad-PVA.

Figura 5.15 Espectro de resonancia del copolímero *PMMA-grad-PVA.*

Figura 5.16 DSC del copolírnero en bloques y gradiente de MMA/VA, Mi4-b-PVA y G 1.

Figura 5.17 Tennogramas de los copolímeros en gradiente, G2, G3 y G4.

Figura 5.18 Micrografías obtenidas mediante TEM. para el copolímero en gradiente G 1, G2, G3 y G4. Fase obscura= PVA, fase clara= PMMA. La barrita corresponde a I micra.

Figura 5.19 Película del copolímero PMMA/PYA.

Figura 5.20 Curvas de distribución de pesos moleculares de los diferentes copolímeros en gradiente y los correspondientes termogramas obten idos.

Figura 5.21 Dependencia del Mn con la conversión(%) para la polimerización del oligo VA terminado con DPSM.

Figura 5.22 Esquema de reacción de la disociación del AIBN-PVA-DPSM.

Figura 5.23 Conversión *vs* peso molecular en numero, para la copolimerización en masa de la mezcla MMA/VA iniciada con TPSE a I IO°C.

Figura 5.24 Conversión expresada corno -Ln([M]/[Mo]) versus tiempo de copolimerización en masa de la mezcla MMA/VA iniciada con TPSE a 11O°C.

Figura 5.25 Distribución de pesos moleculares a los diferentes tiempos del copolímero PMMA/PYA.

Figura 5.26 Fcum para una copolimerización en batch inducida por el TPSE, entre el MMA y VA.

Figura 5.27 Seguimiento por RMN H^{1} de la copolimerización en gradiente del MMA/VA y TPSE.