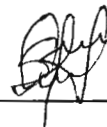


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: CLAUDE ST. THOMAS

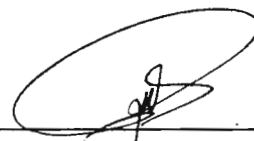
FIRMA



TITULO: Síntesis de Agentes de Tipo Dual (RAFT/NMP) para Polimerizaciones Radicálicas Controladas por Desactivación Reversible (RDRP).

ASESOR: Dr. Ramiro Guerrero Santos

FIRMA



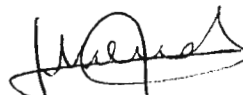
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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 del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 30 de agosto de 2010



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Tesis

**Síntesis de agentes de tipo dual (RAFT-NMP) para
Polimerizaciones Radicálicas Controladas por Desactivación
Reversible (RDRP)**

**Presentada por:
L.C.Q. CLAUDE ST THOMAS**

Para obtener el Grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS



Saltillo, Coahuila

24 SEP 2010

Agosto de 2010

RECIBIDO

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

TESIS

Síntesis de Agentes de Tipo Dual (RAFT/NMP) para Polimerizaciones Radicálicas Controladas por Desactivación Reversible (RDRP).

Presentada por:

CLAUDE ST. THOMAS

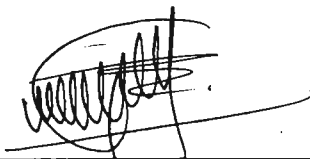
Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

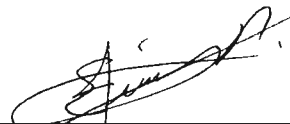
Asesorado por:

Dr. Ramiro Guerrero Santos

SINODALES



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Presidente



Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado
Secretario



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Vocal

Saltillo, Coahuila

Agosto, 2010

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 30 de agosto de 2010



CLAUDE ST. THOMAS

Nombre y Firma

Dédicace

*A mon père Jérôme Nicolas BOUTIN et mère: Marie Laula ST THOMAS.
A mon oncle: Agr. Jean Fritz BOUTIN †*

Remerciements

Premièrement je remercie a DIEU pour son inconditionnelle protection, à ma famille pour m'avoir inculquer une éducation basée sur le respect et l'excellence académique. Au Secrétariat de Relations Extérieures du Mexique pour avoir m'octroyer cette bourse d'études. Au conseil National de Science et Technologie (CONACYT) pour son appui financier à la réalisation de ce travail:

Au Centre d'Investigation en Chimie Appliquée CIQA de mettre a ma disposition ses installations pour la réussite de ce travail de recherche.

A mon assesseur le Dr. Ramiro GUERRERO-SANTOS pour son indéfectible appui et collaboration tout au long de ce travail de thèse de Maîtrise. Je remercie aussi à mon tuteur Dr. Dámaso Navarro Rodriguez pour ses supports.

Je ne peux pas oublier de mentionner la M.C. Hortensia Maldonado Textle pour son inconditionnel appui.

Aux Docteurs Javier Enriquez Medrano et Isis Rodríguez Sanchez que ont aidés a améliorer ce document..

A tous mes amis de laboratoire: L.C.Q. Judith Cabello Romero, Juan Carlos Garza, Lidia Verduzco, Julia Medrano, Omar Rodríguez, Miguel Macias, Diriam Huerta et Reynaldo Medina pour son amitié et appui.

Des remerciements aussi a tous les compagnons de ma génération: Nidia, Yeraldin, Antonio Omar, Olga, Yasser, Beatriz, Guadalupe, Fabiola, Edna, David, Ángel, Arxel, Diego, Claudia, Edgar, Cristina, Cris, Leticia pour leurs appuis et amitié. De la même manière je remercie mes amis de CIQA: Cano, Soriano, Pablo, Marisol, Nayeli, Dan, Adriana, Edmud et Guadalupe Tellez.

Aux M. C. Aida Esmeralda Gracia Valdez, Maria Guadalupe Mendez Padilla et Julieta Sanchez Salazar pour leurs appuis dans les analyses de DSC, EM et CG.

Aux membres du Jury de soutenance: Les Docteurs. Luis Ernesto Elizalde Herrera et Enrique Javier Jiménez Regalado ainsi que la M. C. Gladys de los Santos Villareal pour ses commentaires qui ont grandement aidés à peaufiner ce document.

A mes frères: Rose Fabiola, Jean Rosvald, Jean Rauchel, Anouald et Jean Bertholet; a mon oncle Pierre Emmanuel Boutin ; a mes cousins: William Fils Steve, Ralph y Fred Boutin et a mes amis: Harry Germilus, Pierre La-Branche, Jean Vilmond Hilaire, Sylvain Jean Désir, Paul Judex Edouarzin, Franckel Gedeon et Paul Harry Mercier pour leur humble appui..

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. ANTECEDENTES	4
1.2. Polimerización Radicálica por Desactivación Reversible (RDRP)	8
1.2.1. Datos históricos de la RDRP	10
1.2.2. Técnicas de Polimerización Radicálica por Desactivación Reversible (RDRP)	12
1.3. Polimerización de Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP)	12
1.3.1. Mecanismo General de la ATRP	12
1.4. Polimerización radicálica mediada por radicales libres estables (SFRP)	13
1.4.1. Iniciadores uní moleculares	15
1.4.2. Enfoques sintéticos para alcoxiaminas	16
1.4.3. Desarrollo de nuevos nitróxidos	17
1.4.4. Características cinéticas de la NMP	18
1.4.4.1. Efecto del radical persistente	18
1.4.4.2. Naturaleza viviente/controlada	19
1.4.4.3. Aditivos	20
1.4.4.4. Estabilidad del extremo de la cadena	21
1.4.4.5. Procesos de polimerizaciones basados en agua	22
1.5. Control estructural	22
1.5.1. Control del Peso Molecular	23
1.5.2. Polímeros Telequéricos	23
1.5.3. Copolímeros en bloques	24
1.6. Macromoléculas de arquitectura compleja	25
1.6.1. Polímeros ramificados	25
1.6.2. Polímeros hiper-ramificados y dendríticos	25
1.6.3. Las polimerizaciones iniciadas de superficie	26
1.7. Polimerización regulada por una reacción reversible de adición-fragmentación con transferencia de cadena (RAFT)	27
1.7.1. Datos históricos del proceso RAFT	27
1.7.2. Características de la polimerización RAFT	28
1.7.3. Diseño de agentes RAFT	28

1.7.4. Elección del agente RAFT	29
1.7.5. Iniciación en la polimerización RAFT	30
1.8.1. Transferencia de cadena convencional	31
1.8.1.1. Descripción general	31
1.8.1.2. Macromonómeros como agentes de transferencia de cadena	32
1.8.1.3. Compuestos del tipo tiocarboniltio como agentes RAFT	33
1.9. Mecanismo de la polimerización RAFT con agentes tiocarboniltio	33
1.10.1. Constante de transferencia de cadena en la polimerización RAFT	34
1.10.2. Carácter viviente de la polimerización RAFT	35
1.10.3. Polimerización RAFT de metacrilatos	35
1.10.4. Polimerización RAFT de Estirenos	36
1.10.5. Polimerización RAFT de acrilatos	36
1.10.6. Polimerización RAFT de acrilamidas	37
1.10.7. Polimerización RAFT de vinil esteres	37
1.11. Polimerización RAFT en medio disperso	37
1.12. Reacciones de copolimerización vía el proceso RAFT	38
1.13. Condiciones típicas de reacciones en las polimerizaciones RAFT	40
1.14. Agentes de transferencia NMP-RAFT	40
1.15. Comentarios finales	41
2. OBJETIVO	42
2.1. Objetivo General	42
2.2. Objetivos específicos	42
2.3. Hipótesis	42
3. PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1. Reactivos	43
3.2. Monómeros	43
3.3. Solventes	44
3.4. Síntesis de agentes duales y compuestos de referencia	44
3.5. Equipos	45
3.5.1. Cromatografía por Permeación en Gel	45
3.5.2. Resonancia Magnética Nuclear	45

3.5.3. Cromatografía de Gases - Espectroscopia de Masas	46
3.6. Síntesis de los agentes duales (RN)	46
3.6.1. Preparación del aducto de monómero	46
3.6.2. Reacción de Grignard, formación del puente ditioéster en los agentes RN1, RN2 y RN3	47
3.6.3. Purificación de los compuestos agentes de transferencia de cadenas	47
3.6.4. Síntesis del compuesto de referencia A / 2-fenilo-2- (2, 2, 6, 6, tetra metilo-1-oxipiperidina) de benzoato de etilo (FTPBE)	49
3.7. Polimerizaciones	50
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1. Agentes RNs y compuesto A	51
4.2. Purificación de los agentes	53
4.3.1. Caracterización del agente RN1	53
4.3.1.1. Espectro de Masa del agente RN1	56
4.3.2. Caracterización del agente dual RN2	56
4.3.2.1. Espectroscopia de Masa del agente RN2	59
4.3.3. Caracterización del compuesto de referencia 2-fenilo-2- (2, 2, 6, 6, tetra metilo-1-oxipiperidina) de benzoato de etilo (FTPBE)	59
4.3.3.1. Espectroscopia de Masa del compuesto N	61
4.5. Polimerizaciones de diversos monómeros utilizando los agentes de control RN	63
4.5.1. Polimerización de Estireno con los agentes RN1 y RN	63
4.6. Mecanismo de la polimerización NMP de estireno con RNs y compuesto N	69
4.6.1. Polimerización del estireno a 120°C utilizando RN1, RN2 y el compuesto N	71
4.7. Extensión de cadenas de homopolímeros PSRN2 (60 y 120)	77
4.7.1. Extensión de cadena de polímeros PSRN2	77
4.7.2. Extensión de cadena de polímeros PS2-RN2 y PS3-RN2	79
4.8. Homo polimerización de acrilato de butilo y copolimerización en bloques	82
4.8.1. Homo polimerización de acrilato de butilo	82
4.8.2. Copolimerización en Bloques	85
4.9. Conclusión	89
5. CONCLUSIÓN GENERAL	90

6. REFERENCIA	91
FIGURAS	94
TABLAS	97

.

.

.

.

.

.

.

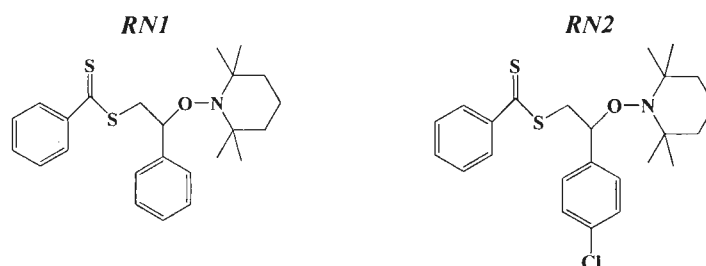
.

.

.

RESUMEN

En este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron dos compuestos bifuncionales conteniendo el grupo ditioéster en un extremo y el grupo alcoxiamina en el otro extremo como se muestra en las estructuras de RN1 y RN2.



Ambos agentes de control fueron probados en la polimerización del estireno a condiciones típicas de una reacción RAFT, es decir, utilizando AIBN, a 60°C y a relaciones molares monómero/ RNs/ AIBN = 650/ 1/ 1 y 300/ 2/ 1. Se obtuvieron polímeros con pesos moleculares (M_n) por arriba de los calculados teóricamente y polidispersidades que oscilaron entre 1.4 y 2. El desvío en el peso molecular fue atribuido a las altas relaciones molares monómero/RN/iniciador utilizadas. Dichas relaciones fueron optimizadas. Así mismo los agentes duales fueron probados vía NMP sin iniciador, obteniéndose pesos moleculares cercanos a los teóricos y estrechas polidispersidades que fluctuaron entre 1.2 y 1.5.

El carácter viviente de los polímeros obtenidos se comprobó mediante reacciones de extensión de cadena y copolimerizaciones en bloques utilizando acrilato de butilo como segundo monómero y bajo condiciones de reacción típicas de una NMP, principalmente a altas temperaturas.

La obtención de copolímeros en bloques a partir de estireno y acrilato de butilo empleando el compuesto RN2 sustentó la aplicabilidad de este tipo de compuestos como agentes mediadores de la polimerización vía RAFT y NMP en una misma molécula.

INTRODUCCIÓN

La polimerización radicalica es considerada como una metodología totalmente madura que se utiliza en una gran variedad de procesos para producir anualmente millones de toneladas de polímeros y copolímeros. Su gran demanda se debe a su versatilidad, es decir, es tolerable a impurezas, es compatible con una gran variedad de grupos químicos y sobre todo su bajo costo de operación en relación a otras metodologías. Esta metodología ha sufrido una gran renovación desde la aparición del concepto de la *polimerización radicalica viviente* en 1982 (Otsu) y principalmente con el desarrollo de varios sistemas de polimerización que han surgido en el curso de los últimos 15 años. La validez del término de *polimerización radicalica viviente*, usado para referirse a una polimerización iniciada por radicales libres, ha sido tema de discusión pues, efectivamente este tipo de reacciones, no corresponde a una polimerización viviente en el sentido estricto. Recientemente, se ha acuñado el término *polimerización radicalica por desactivación-reversible*¹ (RDRP) que elimina la pretensión de que tales sistemas sean vivientes y establece con claridad el origen de las características vivientes, es decir, una desactivación (terminación o transferencia de cadena) reversible. Se infiere que en el curso de la polimerización, los centros radicalicos propagantes son “protegidos” de la terminación inminente por una reacción de terminación o transferencia de cadena que tiene la característica de ser reversible, modulable por la temperatura de la reacción y que se produce a mayor velocidad que la reacción normal de terminación (irreversible) y de ahí que la vida media de los radicales se vea alargada.

El auge de la RDRP ha sido favorecido por la creciente demanda de materiales de especialidad tales como copolímeros en bloques mismos que han encontrado gran aceptación por sus aplicaciones en el campo de la nanotecnología.

¹ Este nuevo término, recientemente propuesto por la comisión de nomenclatura de la IUPAC (A. Jenkins, *Pure Appl. Chem.*, 2010, 82) no es aún de uso común, pero en este texto nos adherimos a la sugerencia de dicha comisión por lo que en lo sucesivo el término RDRP será usado en lugar del antiguo termino ya mencionado.

La polimerización convencional iniciada por radicales libres, es decir, aquella que se realiza en ausencia de todo tipo de aditivo regulador de la reacción de propagación tiene como principal característica la presencia de reacciones de terminación bimolecular las cuales son químicamente irreversibles. Estas tienen como ventaja principal limitar el número de radicales libres en el medio de reacción lo que limita la exotermicidad. Sin embargo en contraparte tiene la desventaja de coartar la posibilidad de manejar los radicales libres para generar diferentes arquitecturas, entre las que destacan los polímeros en bloques. Los polímeros obtenidos presentan una amplia distribución de peso molecular (M_w/M_n) y un escaso control sobre el peso molecular y la arquitectura (2).

Antes de la existencia de los sistemas actuales de RDRP, la polimerización iónica, en especial la polimerización aniónica constituía la única vía disponible para controlar eficientemente la estructura de polímeros provenientes de monómeros estirénicos y diénicos iniciados con ciertos carbaniones en solventes no polares. Actualmente, la RDRP ha ampliado el número de monómeros polimerizables para llegar a polímeros con peso molecular y funcionalidad predeterminados, con baja polidispersidad a partir de los cuales se pueden preparar copolímeros en bloques, aunque, no con la misma precisión con la que se preparan los polímeros aniónicos. El número de trabajos que han sido publicados en los últimos años y su crecimiento exponencial atestiguan el gran interés académico e industrial que ha tenido la RDRP (3).

Este trabajo trata sobre una nueva clase de moléculas capaces de controlar la polimerización vía radicales libres mediante dos grupos químicos diferentes contenidos en una misma molécula los cuales tienen la capacidad de controlar la polimerización por dos estrategias diametralmente opuestas: la terminación reversible mediante alcoxiaminas (Polimerización Mediada por Nitróxidos, NMP) y la transferencia degenerativa por grupos tiocarbonilto (Polimerización Reversible por Adición-Fragmentación de Transferencia de cadena, RAFT). El método de control o mecanismo de crecimiento es por lo tanto dual y puede ser usado de manera simultánea a alta temperatura (120°C) o usando alternativamente las condiciones para una polimerización RAFT (60°C) y luego las condiciones para una polimerización NMP. Este tipo de moléculas no tiene precedente en la literatura. Su preparación y uso para probar el concepto de “polimerización dual”, es decir, una polimerización controlada por uno o por dos grupos

de manera simultánea o alternada es el principal tema de este trabajo. Este concepto es nuevo y puede ser promotor para la formación de nuevos copolímeros en bloques de monómeros altamente incompatibles o cuya estructura no es fácilmente realizable por los actuales métodos de polimerización (RAFT, NMP, la Polimerización Radicálica por Transferencia de átomo; ATRP, la Polimerización por Transferencia Reversible de Yodo; RITP, etc.).

1. ANTECEDENTES

1.1. Comparación entre la Polimerización Radicálica Convencional (PRC) y RDRP Polimerizaciones Vivientes

Por su gran simplicidad y facilidad para ser puesta en operación, la polimerización vía radicales libres es la metodología más popular para manufacturar polímeros a nivel industrial y por ahora una de las más estudiadas a nivel experimental en todo el mundo.

Ha sido bien establecido que en la formación de una cadena de polímero son tres las principales reacciones involucradas. Para efectos de ilustración de esas tres reacciones (iniciación, propagación y terminación) se considera un sistema compuesto de monómero e iniciador y eventualmente un solvente. A tiempo cero, es decir, antes de que se active la generación de radicales por la homólisis del iniciador, la concentración de radicales libres es virtualmente cero. La concentración puede ser sólo incrementada al activar la homólisis del iniciador mediante temperatura o cualquier otro tipo de energía. Inmediatamente después de la generación de un radical libre, se produce la adición de este sobre una molécula de monómero completando la etapa de iniciación. En seguida se adiciona una segunda molécula de monómero a la que le sigue la adición “en cadena” de cientos o miles de nuevas moléculas. Habiendo adquirido un tamaño considerable, puede sobrevenir totalmente de manera accidental el encuentro con otra molécula en estado de crecimiento, y su interacción conduce irremediablemente a la discontinuación del crecimiento de ambas moléculas. El intervalo de tiempo que transcurre entre la generación de un radical libre y el momento en el que el macroradical generado es desactivado, es de algunas décimas de segundo, el tiempo en el que ocurre la inserción de cientos o miles de moléculas de monómero.

Sin embargo, debido a las reacciones subsecuentes, en especial la reacción de terminación, la concentración de radicales no se puede incrementar indefinidamente sino, como veremos, se mantiene en niveles de concentración que su detección no es posible.

La polimerización radicálica por desactivación reversible (RDRP) es considerada una vertiente de la polimerización radicálica convencional. La principal diferencia entre estos dos casos se presenta principalmente en la etapa de terminación. En el caso de la RDRP la terminación irreversible es retardada o evitada completamente. Es decir, aunque

una cadena individual puede discontinuar su crecimiento varias veces durante su formación debido al involucramiento de una reacción de terminación reversible es posible que las reacciones de terminación irreversibles no se produzcan o que su efecto sea indetectable. El tiempo que transcurre entre una terminación reversible y una reactivación es función de varios parámetros, entre otros, de la temperatura. En la Tabla 1 presenta de manera resumida una comparación entre la PRC y la RDRP.

Tabla 1. Características distintivas de la polimerización radicalica convencional (PRC) y de la polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP).

Características	PRC	RDRP
Control de la Arquitectura	No	Sí
Tiempo de Vida de una cadena en crecimiento	Corto 1 s	Largo 1 Hora
Control de la Topología	No	Sí
Control de la Funcionalidad	No	Sí
Control de la Composición	No	Sí
Índice de Polidispersidad	Alto	Bajo

Existen varias clases de RDRP, que difieren principalmente en el método de iniciación (iniciación térmica por descomposición de un iniciador, usada en RAFT; auto iniciación usada en NMP; rédox usada en ATRP). En cualquier caso, la generación del radical libre primario (el que inicia la reacción) no tiene consecuencia alguna sobre la estructura del polímero a condición que su velocidad de generación esté acorde con las reacciones subsecuentes, es decir que exista el tiempo necesario para que las reacciones de propagación ocurran sin interferencia negativa. Así, la polimerización convencional no difiere con la RDRP en cuanto a la forma de generar los radicales pues en ambos casos los métodos de iniciación son similares. La reacción de iniciación propiamente dicha, es decir el evento mediante el cual el radical primario se une a la primera molécula de monómero tampoco es diferente, ocurre igual en ambos casos. Si nos centramos en la reacción de propagación, tampoco existen diferencias significativas ni en la velocidad de adición ni en el modo de adición. En ambos casos los monómeros se pueden unir de forma cabeza-cola principalmente, pero las adiciones cabeza-cabeza o cola-cola no se

pueden evitar y ocurren en mayor o menor proporción. La velocidad de adición absoluta tampoco es diferente, en ambos casos y en condiciones similares el consumo de monómero por unidad de tiempo sobre una cadena activa es similar visto a la escala de algunas centenas de milisegundos. Es claro que el consumo de monómero (calculado de manera global sobre todos los sitios en crecimiento) puede ser distinto en la escala de horas. Dado que la propagación en una RDRP es interrumpida y que el tiempo en que las cadenas subsisten en la forma temporalmente inactiva (o durmiente) es considerablemente mayor a la sumatoria de los tiempos de crecimiento, el consumo de monómero será menor. Por fortuna, en el medio de reacción se acumulan un buen número de cadenas durmientes que contrarrestan la disminución de la velocidad de polimerización $(-d(M)/dt)$.

La Figura 1 presenta las 3 etapas fundamentales de una PRC (4) en las que se detalla las dos posibles maneras de producir una reacción de terminación irreversible.

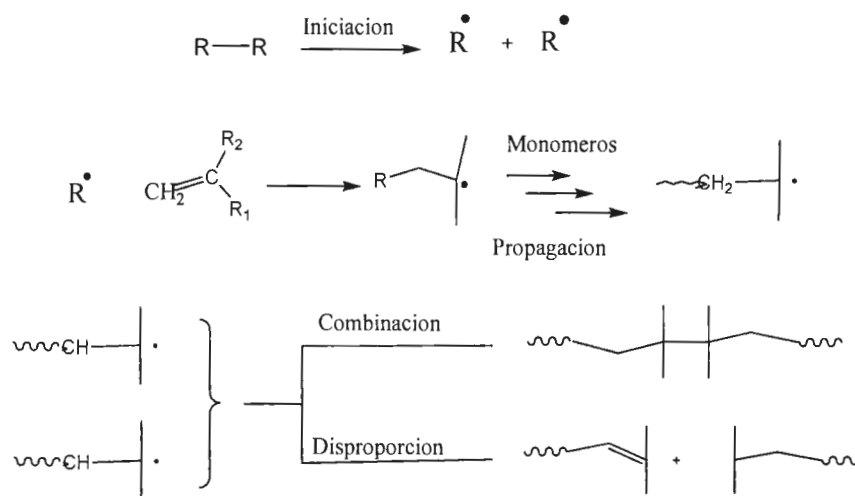


Figura 1. Etapas de reacción en una polimerización radicalica convencional

En una RDRP la reacción de la terminación, es radicalmente modificada. Antes de que dos radicales se desactiven mutuamente, ocurren varias reacciones de desactivación reversibles que cambian de manera substancial la cinética de la reacción. La mayoría de las cadenas no llegan a terminar sino que quedan principalmente como cadenas

funcionalizadas, es decir, moléculas de polímero que conservan el grupo químico responsable de su crecimiento controlado con el que fueron terminadas.

Como en una polimerización radicalica convencional, en una RDRP pueden ocurrir reacciones de transferencia de cadena, las cuales son también una forma de terminación irreversible. Las cadenas en crecimiento transfieren su electrón desapareado a una molécula circundante cualquiera (solvente, monómero, iniciador, polímero, etc.) terminando su crecimiento y dejando al mismo tiempo un radical libre activo sobre dicha molécula. Este nuevo radical libre inicia una cadena independiente y puede ella misma sufrir una nueva reacción de terminación. Esta reacción afecta significativamente el peso molecular del producto. En las polimerizaciones RAFT, como veremos mas adelante, la reacción de transferencia se puede hacer reversible al usar agentes de transferencia de cadena tales como ditioésteres o tritiocarbonatos. La reversibilidad de esta reacción de desactivación produce características vivientes en las polimerizaciones.

La PRC es un método muy importante para preparar polímeros de alto peso molecular, además puede ser empleada para polimerizar muchos monómeros vinílicos y bajo condiciones de reacción muy diversas. También, muchos monómeros pueden ser copolimerizados fácilmente, conduciendo a un número infinito de polímeros con propiedades que dependerán de la proporción del co-monómero incorporado. La limitación más significativa de la PRC es su pobre control sobre la estructura macromolecular, es decir, el control en el peso molecular, la polidispersidad, la arquitectura de la cadena, la composición y la funcionalidad de las cadenas. Estas limitaciones han sido vencidas gracias a los trabajos pioneros de Otsu, Georges, Matyjasewski, Rizzardo a los que le siguieron los de muchos otros. Actualmente, la comunidad científica ha sido testigo de una explosión de la nueva versión de la CRP (*i.e.* RDRP) dado que ahora se puede preparar una gran diversidad de polímeros con estructuras predeterminadas compuestas de varios monómeros arreglados en formas muy variadas. Aunque no se puede decir con toda precisión que las polimerizaciones son vivientes, si se puede aceptar que se tiene un control muy bueno sobre los distintos sistemas de polimerización que pueden ser manejados para producir virtualmente cualquier estructura con los monómeros vinílicos.

1.2. Polimerización Radicálica por Desactivación Reversible (RDRP)

La polimerización *viviente* es una poliadición en la que la reacción de terminación no ocurre debido a la fuerte repulsión electrostática entre cadenas con terminaciones iónicas definida por primera vez por Szwarc en el año 1956 (5). Esta técnica permite la obtención de copolímeros en bloques mediante una adición secuencial de dos o más monómeros, sin embargo, no necesariamente proporciona polímeros con peso molecular controlado, ni una distribución de peso molecular estrecha. Es decir, el hecho de que una polimerización sea *viviente* no quiere decir que se puedan iniciar las cadenas simultáneamente y producir luego un crecimiento uniforme. Solo el buen manejo de la reacción en la práctica podría hacer que una reacción *viviente* de lugar a polímeros perfectamente bien definidos (M_n , M_w/M_n), es decir que la polimerización sea controlada. Notemos que el término polimerización controlada se refiere únicamente al control del peso molecular, a la funcionalidad y a la polidispersidad y no tiene nada que ver con la estereoquímica del polímero. Se han sugerido diversos criterios a cumplir para que una polimerización *viviente*, pueda ser considerada como *controlada* entre las cuales el más importante es que la iniciación puede ser completada a bajas conversiones de monómero. Esto significa que el iniciador sea consumido eficientemente y transformado a cadenas en crecimiento en el menor tiempo posible para garantizar así que el monómero sea distribuido equitativamente en todos los sitios en crecimiento. Esto equivale a decir que el número de moles de iniciador (n) será igual al número de moléculas en crecimiento y que el grado de polimerización (DP_n) será igual al cociente entre el número de moles de monómero (m) y n . $DP_n = m/n$

En las polimerizaciones *vivientes* no ocurren reacciones que puedan conducir a cadenas poliméricas no iniciadas directamente por el iniciador, esta característica permite predeterminar el peso molecular y un alto grado de control sobre la distribución del peso molecular, pues todas las cadenas son aproximadamente idénticas en tamaño. Los ejemplos mejor conocidos de este tipo de polimerización son los polímeros a base de estireno y algunos dienos (butadieno, isopreno) iniciados por compuestos organometálicos a base de litio como el *n*-butil-Li.

Las polimerizaciones iniciadas por radicales libres difieren mucho un sistema *viviente*. Dado que los radicales libres no tienen ninguna quimioselectividad, es decir

reaccionan indistintamente con prácticamente todas las moléculas y grupos químicos con la salvedad de que algunas moléculas son más proclives a reaccionar que otras con estas especies químicas. Por ejemplo, las reacciones de acoplamiento entre radicales son de las reacciones que tienen menor energía de activación siendo así más rápidas. Además de las reacciones entre radicales, existen reacciones de transferencia de carga como las que las especies radicálicas producen con protones ácidos como aquellos contenidos en el grupo tiol (-SH). Las transposiciones radicálicas son también muy frecuentes, es decir los efectos inductivos y de resonancia en una radical libre hacen que exista la deslocalización de la carga lo que significa que ésta puede estar centrada no en uno sino en varios átomos.

La alta reactividad y fugacidad hacen difícil, o imposible, emplear a los radicales libres para producir moléculas modelo o polímeros uniformes como los que se producen en una polimerización aniónica *viviente*. Las polimerizaciones convencionales iniciadas por radicales libres son utilizadas para crear polímeros y copolímeros estadísticos cuya terminación azarosa lleva a distribuciones de peso molecular regidas por la posibilidad estadística de terminar con cualquier cadena independiente de su tamaño. Estas polimerizaciones sin embargo, adquirieron una gran utilidad debido al hecho de que los radicales libres producidos por iniciación son medianamente estabilizados y producen rápidas poliadiciones de monómeros. Debido a dicha velocidad, se puede formar cadenas de polímero aun y cuando los macroradicales estén expuestos a cualquier reacción de desactivación posible en cualquier momento. Por supuesto, la cantidad de iniciador y la temperatura usada que determina el flujo de radicales al medio de reacción deben ser bien elegidas para crear las condiciones necesarias para evitar al máximo la posibilidad de cualquier desactivación prematura. El tamaño de la *cadena cinética* es solo ajustable con el flujo de radicales desde el iniciador. Pero fuera de los pequeños ajustes que se pueden hacer con la temperatura y las concentraciones de monómero, iniciador y opcionalmente un agente de transferencia no hay posibilidad de predeterminar con precisión el peso molecular del polímero, ni obtener bajas polidispersidades y desde el punto de vista preparativo, no se pueden hacer copolímeros en bloques.

Como se mencionó con anterioridad, se han desarrollado varias técnicas que permiten un control de las reacciones de polimerización radicálica mucho más eficiente

que el obtenido por PRC. Estas técnicas denominadas por sus acrónimos en inglés ATRP, NMP, RAFT, RITP, CMP, etc. emplean diversas moléculas para evitar al máximo cualquier evento de terminación irreversible. En los párrafos siguientes se explican brevemente cada una de ellas.

1.2.1. Datos históricos de la RDRP

A mediados del siglo pasado en el año de 1955 Ferington y colaboradores (4) introdujeron la primera idea sobre la utilización de iniciadores que permitían controlar la polimerización del estireno y del metacrilato de metilo. El iniciador utilizado fue el disulfuro de ditiourano, una molécula capaz de iniciar la polimerización y actuar como agente de transferencia de cadena o agente de terminación. Este tipo de moléculas –con estructura general $R_2N-C(=S)SS(=S)C-NR_2$ - se disocian foto o térmicamente y presentan además una constante de transferencia de cadena muy alta debido al doble enlace C-S. La introducción de pequeñas cantidades de estas moléculas en una polimerización produce una importante retardación de la polimerización (5) después de la cual se observa un incremento del peso molecular del polímero en función de la conversión. Esta observación no dio lugar a señalamientos posteriores por otros autores en los años siguientes. Un año después, en 1956 Swarc (6) introdujo el término *viviente* para una polimerización aniónica de estireno en presencia de un complejo (sodio-naftaleno) en la que se observó que la reacción podía seguir polimerizando después del consumo cuantitativo de la primera carga de monómero, observando también la dependencia del peso molecular con la conversión. Estas observaciones anteceden el concepto de la polimerización radicalica *viviente* que introdujo Otsu (7) en 1982 basado en los resultados de polimerizaciones iniciadas con disulfuro de ditiuramo. Tales compuestos fueron denominados *iniferters* debido a su participación simultánea como iniciadores, agentes de transferencia, y agentes de terminación (Figura 2).

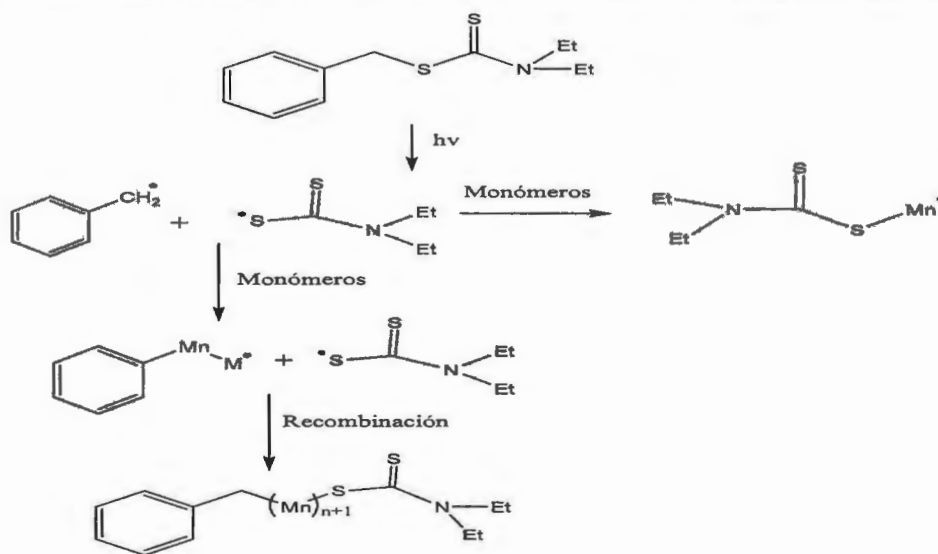


Figura 2. Polimerización regulada por un *iniferter*

En la Figura 2 el compuesto regulador es disociado en el enlace C-S por acción de la luz ultravioleta generando un radical capaz de iniciar la polimerización y otro radical cuya función principal es recombinarse con los radicales crecientes para terminar las cadenas y generar especies *durmientes*. Esta terminación es reversible debido a la susceptibilidad del enlace C-S a ser redisociado. El peso molecular crece de manera lineal con respecto a la conversión del monómero, además, las cadenas mono o bifuncionales pueden ser consideradas como polímeros telequélcos y ofrecen la posibilidad de preparar copolímeros en bloques.

Años después en 1993, Georges y cols catapultaron la RDRP con su trabajo sobre la polimerización del estireno con características vivientes utilizando Tempo, un radical libre estable del tipo nitróxido (8). Desde esa fecha se inició una carrera a la que se han unido un gran número de investigadores para desarrollar diversas estrategias para controlar las polimerizaciones radicálicas. El trabajo de Otsu y las publicaciones previas de Ferington y Swarc, son los antecedentes más lejanos de la RDRP.

1.2.2. Técnicas de Polimerización Radicálica por Desactivación Reversible (RDRP)

En años recientes, las diversas técnicas de polimerización radicálica con características *vivientes* han ganado mucho interés debido a su capacidad de controlar la longitud de las cadenas, la polidispersidad y la macroestructura de diversos polímeros. Las técnicas de mayor renombre clasificadas dentro de las RDRP son: la polimerización controlada por radicales libres estables del tipo nitróxidos (NMP), la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) y la polimerización por adición-fragmentación con transferencia de cadena (RAFT) (9).

1.3. Polimerización de Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP)

La técnica ATRP parece ser la más robusta en cuanto al control de monómeros estirénicos, acrílicos, metacrílicos y acrilonitrilo, especialmente cuando se emplea un sistema catalítico de cobre. En ATRP se usa un haluro orgánico y un complejo metálico con ligantes diversos que mediante un proceso Redox generan un radical iniciante que genera a las cadenas en crecimiento.

1.3.1. Mecanismo General de la ATRP

El mecanismo general mostrado en la Figura 3 describe las etapas de reacción involucradas en la ATRP con un complejo base cobre. Un haluro orgánico reacciona reversiblemente con el complejo catalítico (formado de un metal de transición y un ligante). Los términos k_a y k_d son las constantes de velocidad de activación y desactivación del iniciador respectivamente. La generación del radical R que el centro de metal ha sido sometido a una transferencia de electrón con el haluro por abstracción y expansión de su esfera de coordinación (9).

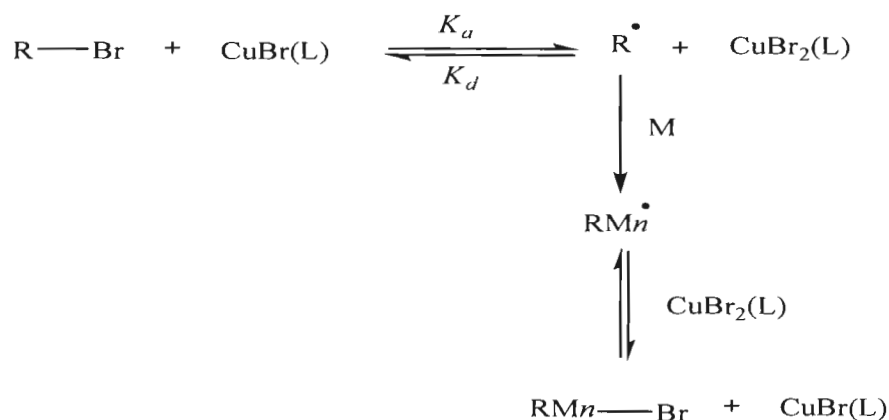


Figura 3. Mecanismo ATRP controlado por un sistema catalítico de Cobre.

La especie formada R^\bullet inicia la polimerización formando un radical propagante RM_n^\bullet . Dicho radical reacciona con la especie $\text{CuBr}_2(\text{L})$ que subsiste en el medio regenerando el complejo $\text{CuBr}(\text{L})$ y formando un polímero halogenado. De igual manera que R-Br , $\text{RM}_n\text{-Br}$ puede participar en un nuevo ciclo catalítico para regenerar RM_n^\bullet y $\text{CuBr}_2(\text{L})$ dando así la oportunidad a RM_n de aumentar su peso molecular. La repetición del ciclo produce un crecimiento progresivo de las cadenas. Dado que todas las cadenas tienen la misma posibilidad de ser reducidas por el complejo $\text{CuBr}(\text{L})$, al final de la reacción el peso molecular es muy uniforme, es decir el valor de $M_w / M_n \leq 1.2$. El iniciador y el radical persistente son llamados activador y desactivador respectivamente (9).

1.4. Polimerización radicalica mediada por radicales libres estables (SFRP)

La polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP) utiliza diversos tipos de radicales estables. Los nitroxidos han sido muy populares en su estudio, siendo el radical 2,2,6,6, tetra metilo de oxilo-1-de piperidino (TEMPO) el más común (10).

La técnica NMP involucra la descomposición térmica de una alcoxiamina para generar un radical reactivo y un radical estable. Otra variable de la técnica involucra la utilización directa un radical del tipo nitroxido. Los radicales del tipo nitroxido son suficientemente estables y pueden ser almacenados a temperatura ambiente y se

encuentran disponibles en el mercado (11). Las reacciones involucradas en una NMP se describen a continuación.

Un polímero en crecimiento formado a partir de BPO a 130°C reacciona con el radical estable Tempo para generar un polímero funcionalizado con el grupo alcoxiamina respectivo C-O-N. La formación del enlace alcoxiamina es reversible a la temperatura empleada por lo que se produce la disociación de este grupo en un momento posterior, teniendo como efecto la regeneración del radical propagante y del radical estable. En esta etapa, el radical propagante, re-inicia su crecimiento por un periodo de tiempo t_p que es extremadamente corto con respecto al tiempo t_d , es decir el tiempo que el polímero funcionalizado existe bajo la forma de especie *durmiente* (A). En esta técnica la formación del enlace C-O en la estructura (A) y su disociación, es una reacción perfectamente reversible que se repite n veces generando periodos de crecimiento y periodos de inactividad que tienen como efecto que el peso molecular de las cadenas sea uniforme. Existen muchos detalles sobre la formación de cadenas que no son discutidas en esta sección, pues solo se pretende mostrar la base del mecanismo de formación de cadenas.

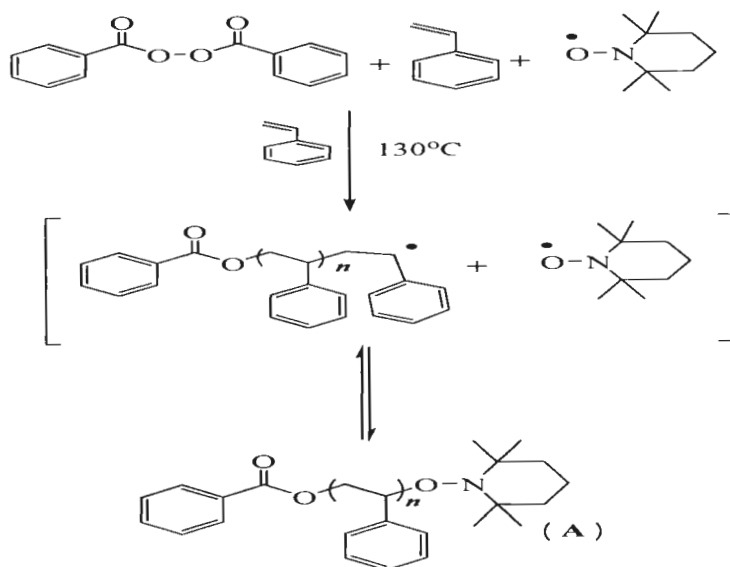


Figura 4. Polimerización de estireno iniciada con BPO y regulado con TEMPO proceso bimolecular

La reducción de la concentración de radicales en propagación es la clave disminuir la terminación irreversible de las cadenas. En ausencia de otras reacciones que

condujeran a la iniciación de nuevas cadenas de polímero la concentración de los radicales reactivos es extremadamente baja, así pues las reacciones de terminación irreversible se reducen al mínimo. La estructura del radical estable es crítica para el éxito de la polimerización con características *vivientes*. Los compuestos más ampliamente estudiados y con mayor éxito son los radicales nitróxidos y las alcoxiaminas.

Se ha demostrado que cuando los nitróxidos son utilizados en las polimerizaciones a bajas temperaturas $< 100^{\circ}\text{C}$, éstas no tienen características vivientes pues a esas temperaturas el enlace C-O es suficientemente estable. Por otro lado, la polimerización de acrilatos en presencia de TEMPO no se conduce como una polimerización controlada y se obtienen polímeros con pobre control del peso molecular y polidispersidades amplias.

En otras palabras, los nitróxidos actúan como inhibidores en las polimerizaciones a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas éstos trabajan como mediadores de las polimerizaciones. El sistema estireno, BPO / TEMPO para la polimerización del estireno a 130°C ha dado buenos resultados para la obtención de un proceso con características controladas, es decir, un incremento lineal del peso molecular con respecto a la conversión. Las polidispersidades de los productos son de aproximadamente ~ 1.2 , mientras que los valores típicos en los sistemas de CRP son mayores a 2. Es importante resaltar que la naturaleza de los iniciadores no es crucial, ya que tanto el BPO como el AIBN (12) son efectivos para iniciar este tipo de polimerizaciones. En la Figura 4 se representan las reacciones involucradas en este sistema.

1.4.1. Iniciadores unimoleculares

A pesar del éxito del proceso bimolecular, se desarrolló un sistema de iniciación más sencillo. A la imagen del concepto de par iónico, se desarrollaron los iniciadores unimoleculares (14). La estructura de estos iniciadores (B) se basó en la funcionalidad química de una alcoxiamina presente en la extremo de las cadenas poliméricas. El enlace lábil C-O de la molécula (B) es inestable termodinámicamente y se disocia fácilmente bajo calentamiento ($T > 120^{\circ}\text{C}$) para dar origen a un radical libre que inicia la polimerización. La ventaja de utilizar un iniciador unimolecular es que se mantiene una relación equimolar entre el radical libre iniciante y el radical libre estable de este modo la

estructura de los polímeros puede ser mejor controlada. Además, la molécula puede estar sustituida con estos grupos químicos que pueden ser usados *a posteriori*.

1.4.2. Enfoques sintéticos para alcoxiaminas

Los métodos disponibles para la preparación de alcoxiaminas son pocos y no producen compuestos en altos rendimientos (13). Inicialmente la mayoría de los enfoques de síntesis de las alcoxiaminas se han basado en la generación de radicales centrados en un átomo de carbono seguido por la captura de esos radicales por un radical nitróxido. Un ejemplo de este tipo de síntesis es aquella que involucra la formación de un aducto de BPO por la reacción de un exceso de estireno, posteriormente el aducto se ve capturado por el TEMPO (14). En La Figura 5 se representa la formación del aducto mencionado. Uno de los problemas más importantes de esta reacción es la formación de subproductos. Además de que es necesaria una secuencia de purificación por cromatografía en columna para aislar el compuesto deseado (15).

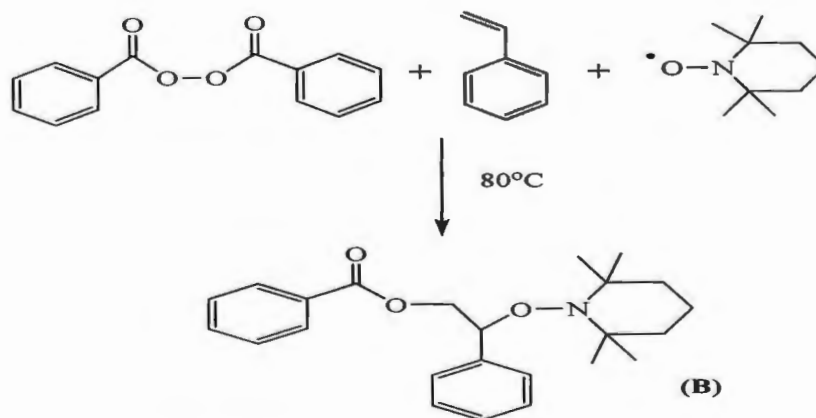


Figura 5. La formación del macro-agente a partir de BPO-Estireno y TEMPO

En un esfuerzo por mejorar el rendimiento, se han estudiado posibles estrategias para la generación más eficiente del radical intermediario $\text{---}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Howell ha aprovechado la baja reactividad de los nitróxidos con el oxígeno para preparar alcoxiaminas con grupos bencílicos (16, 17). También se han desarrollado rutas alternativas para la generación controlada de radicales libres centrado en el carbono y seguido por una captura de tales radicales intermediarios. También Jahn ha empleado una

transferencia sencilla de electrones en la generación altamente eficiente de radicales libres de ésteres enolatos (18).

1.4.3. Desarrollo de nuevos nitróxidos

La disponibilidad comercial y el bajo precio del TEMPO han motivado su utilización como nitróxido regulador de polimerizaciones, no obstante este mediador presenta algunas características que pueden reducir su potencial tales como el requerimiento de altas temperaturas de polimerización (125-145°C), tiempos largos de reacción (24-72 h) e incompatibilidad con diversas familias de monómeros.

Para superar estas desventajas del TEMPO fue necesario realizar cambios en la estructura de los nitróxidos. Un cambio en la estructura del dicho radical estable podría tener un efecto substancial en la polimerización. A continuación se mencionan algunos esfuerzos iniciales para desarrollar nitróxidos basados en TEMPO. El grupo XEROX fue capaz de polimerizar acrilatos a temperaturas elevadas en presencia de 4-oxo-TEMPO (C), las polidispersidades fueron ubicadas en un intervalo de 1.4 hasta 1.7. Similarmente Matyjaszewski ha observado que la velocidad de polimerización del estireno podría ser significativamente mejorada por el uso de un derivado de TEMPO, el radical 4-fosfato TEMPO (D) (19).

En la Figura 6 se muestra un par de nitróxidos que han sido desarrollados y probados eficientemente como mediadores de las polimerizaciones de diversos monómeros con características controladas.

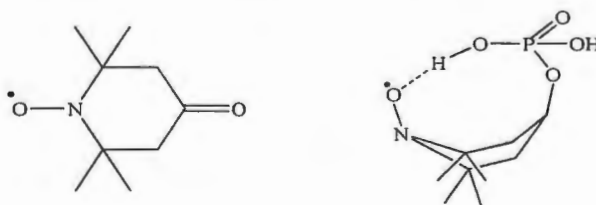


Figura 6. Derivados del TEMPO usados como nitróxidos en las NMP

En los últimos años se ha diversificado la investigación sobre un amplio rango de radicales nitróxido. Todos esos enfoques se encuentran dirigidos hacia el incremento de la velocidad de polimerización, especialmente con el uso de aditivos como el anhídrido acético o ácido alcanfor sulfónico (20).

El avance más significativo en el diseño de nitróxidos mejorados fue el desarrollo de un nuevo nitróxido acíclico y su principal diferencia con el TEMPO es la presencia de un átomo de hidrógeno en el carbono alfa al nitrógeno, a diferencia del TEMPO que presenta dos carbonos cuaternarios en esa posición. Los ejemplos más destacados son presentados en la Figura 7 representando a dos nuevas estructuras, una derivada del fosfonato (desarrollada por Gnanou y Tordo) (21) y otra de la familia de los árenos (22).

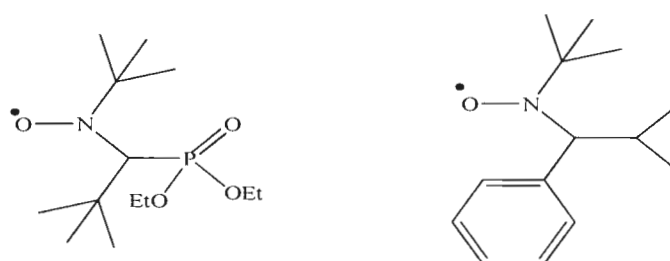


Figura 7. Desarrollo de nuevas moléculas de nitróxido con un hidrógeno en el carbono alfa al grupo N-O

La utilización de este tipo de nitróxidos permitió el incremento del número de monómeros que pudieron ser controlados por la técnica NMP. Los acrilatos, dienos y acrilonitrilo pudieron ser polimerizados exitosamente presentando polidispersidades alrededor de 1.06 y los pesos moleculares fueron predichos eficientemente (23). La naturaleza versátil de estos mediadores puede ser aprovechada para controlar la formación de copolímeros en bloques con una amplia selección de unidades monoméricas. La naturaleza universal de estos mediadores supera las limitaciones típicamente asociadas a los sistemas NMP conduciendo a un nivel de versatilidad que se aproxima a los sistemas ATRP y RAFT (24).

1.4.4. Características cinéticas de la NMP

1.4.4.1. Efecto del radical persistente

La característica cinética clave de la polimerización radicalica mediada por nitróxidos es la presencia de un fenómeno denominado Efecto de Radical Persistente. Fischer (25) desarrolló las ecuaciones para las velocidades de polimerización y que permite calcular las polidispersidades de los polímeros resultantes (26). En las etapas iniciales de la polimerización una fracción de los radicales formados a partir de la

descomposición de la molécula (B) participa a un acoplamiento radical-radical. Este acoplamiento conduce a un exceso de radicales libres estables.

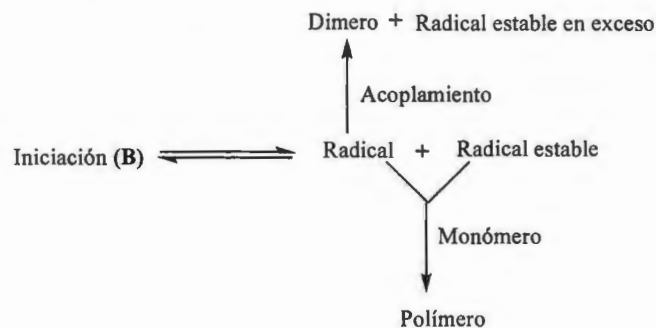


Figura 8. Mecanismo de intercambio de radicales en NMP

Es decir, por su propia naturaleza el radical estable (o radical persistente) no se acopla ocurriendo un pequeño incremento en la concentración total de los radicales estables (Figura 8). Este exceso de radicales libres es responsable del control de la reacción pues desactiva el crecimiento de todos los radicales propagantes formados de manera espontánea (por ejemplo aquellos formados por auto-iniciación). Esta desactivación, sin embargo, no es nociva para el control de la reacción pues el aducto formado (alcoxiamina) tiene una estructura similar a la de las cadenas *durmientes*. Así, estas pueden ser regeneradas y continuar su crecimiento.

1.4.4.2. Naturaleza viviente/controlada

La polimerización mediada por nitróxidos no es un proceso *viviente*, sin embargo, ésta tiene características importantes que se encuentran presentes en los procesos *vivientes*. Entre las características más sobresaliente de esta RDRP se encuentra la evolución lineal del peso molecular con la conversión (Figura 9) (21).

Este tipo de gráficas demuestra que las cadenas son iniciadas prácticamente al mismo tiempo y que crecen aproximadamente a la misma velocidad.

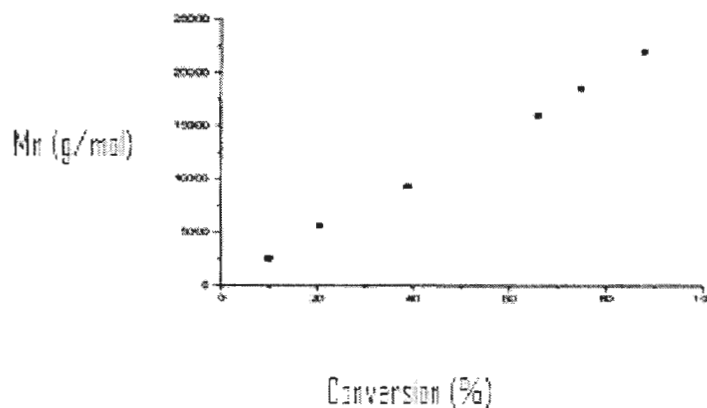


Figura 9. Evolución lineal del peso molecular con respecto a la conversión

1.4.4.3. Aditivos

Las velocidades de la reacción de propagación y de las reacciones de terminación son tales que el acoplamiento de radicales puede ser manipulado por un cambio en el balance de todas las reacciones. Es decir, si se evita el acoplamiento no se produce el exceso de radicales libres estables y la velocidad de polimerización puede ser incrementada sin que esta se desvíe del régimen controlado. Conseguir esto requiere del uso de aditivos que cambien sutilmente las concentraciones de radicales libres. Una de las estrategias mayormente estudiadas es la de agregar continuamente iniciador y descomponerlo lentamente en la mezcla de polimerización (27). Esos suministros continuos de radicales iniciantes al sistema reducen la concentración del radical estable y por consiguiente la velocidad de polimerización se incrementa. Aunque esto conlleva a un aumento de la polidispersidad de los polímeros obtenidos (3).

Los monómeros estirénicos fueron los primeros estudiados y a la fecha son familia de monómeros más fácilmente polimerizables utilizando la técnica NMP. Los monómeros acrílicos por ejemplo no presentan auto-iniciación como el caso del estireno y no existe la posibilidad de auto-regulación de la concentración de los radicales libres estables (27). Otra consecuencia de la auto-iniciación es que la velocidad de polimerización del estireno en presencia de nitróxidos es independiente de la concentración de la alcoxiamina (28).

1.4.4.4. Estabilidad del extremo de la cadena

La descomposición de las extremidades de cadena (alcoxiamina) es una parte importante de las NMP y este hecho afecta drásticamente la cinética y la integridad estructural de los productos. Una pérdida potencial del grupo alcoxiamina es factible debido a una reacción de reducción del radical nitróxido para dar forma a una hidroxiamina tal y como se muestra en la Figura 10.

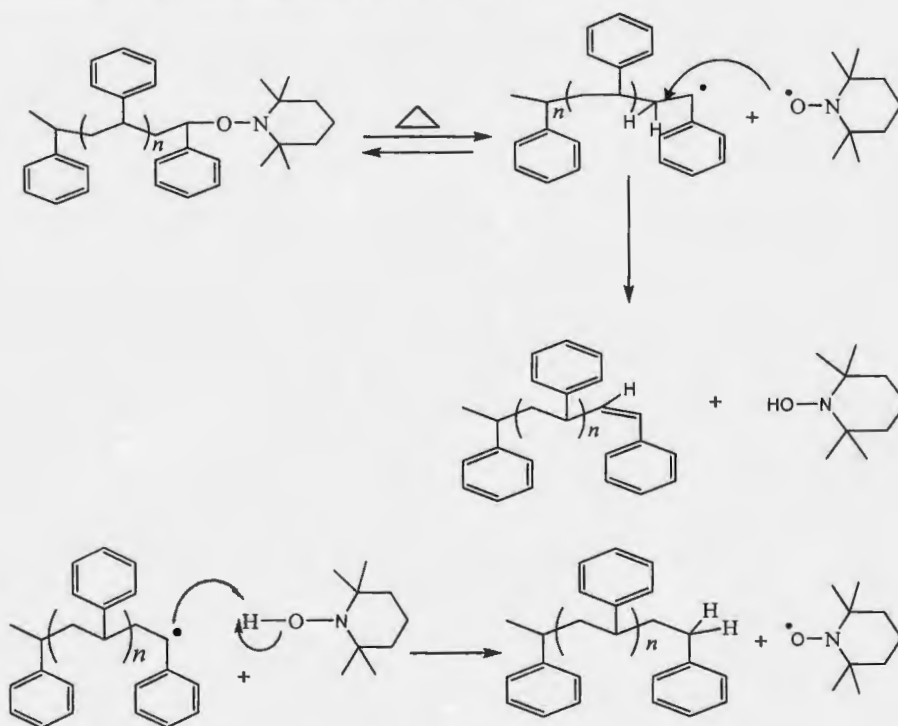


Figura 10. Mecanismo de reacción de reducción de alcoxiamina y formación de una hidroxiamina

En la reacción presentada en la Figura 10 se presenta a una cadena de poliestireno creciente que puede transferir un átomo de hidrógeno para producir cadenas con grupos insaturados en el extremo. El radical TEMPO abstrae un átomo de hidrógeno de posición β de la cadena para formar una hidroxiamina la cual a su vez puede verse implicada en otra reacción de transferencia para regenerar el TEMPO y terminar otra cadena polimérica en crecimiento. Estas reacciones de terminación alterarían el carácter controlado de la polimerización si se presentaran de forma significativa, alterando la cinética de reacción y conduciendo a una proporción importante de cadenas inactivas.

Para entender más a detalle este sistema, Priddy ha investigado la descomposición de diversas alcoxiaminas en varios solventes (29). Los resultados muestran claramente que las alcoxiaminas sufren una descomposición significativa a las temperaturas normalmente utilizadas en las NMP. Las investigaciones concluyen que la descomposición de los extremos de cadenas (alcoxiamina) podría también ocurrir durante la polimerización debido a las velocidades competitivas de polimerización y descomposición (4).

1.4.4.5. Procesos de polimerizaciones basados en agua

Hasta los años 90's las RDRP fueron estudiadas mayormente en sistemas homogéneos (solución y masa) los cuales son menos atractivos a nivel industrial que aquellos que involucran el uso de agua como dispersante (suspensión, emulsión, etc.). Es por ello que un gran esfuerzo ha sido dirigido a la ejecución de las NMP en medio acuoso. La utilización del TEMPO fue al inicio un problema, debido a las altas temperaturas (mayores a 100°C) requeridas para hacer funcionar adecuadamente al TEMPO como un mediador de la reacción, no obstante ese problema fue resuelto mediante el uso de reactores de alta presión. La elección del nitróxido es una etapa crítica debido a los diversos factores de compatibilidad del nitróxido con el agua y a los coeficientes de partición de éste entre ambas fases (30). Un trabajo publicado de Charleux (31) mostró que la elección de nitróxidos de segunda generación que operan a temperaturas menores de 100°C puede mitigar grandemente estas dificultades y permitir el desarrollo de un proceso en emulsión vía NMP.

1.5. Control estructural

Estableciendo las condiciones de reacción correctas y con el radical nitróxido apropiado es posible diseñar polimerizaciones radicálicas que presenten características de un sistema *viviente*. Numerosos grupos han demostrado que un excelente grado de control estructural normalmente asociada a los procesos vivientes tradicionales, tal como los procedimientos iónicos, es decir obtenido en NMP (4). El nivel de control es totalmente distinto al obtenido con los sistemas de polimerización radicálica convencional.

1.5.1. Control del Peso Molecular

Un trabajo de Hawker (32) sobre la utilización de alcoxiaminas como iniciadores unimoleculares ha demostrado que el peso molecular del poliestireno puede ser controlado fácilmente hasta valores por debajo de los 75,000 g/mol, siempre bajo la hipótesis de que una molécula de alcoxiamina inicia el crecimiento de una cadena y de que la longitud o el grado de polimerización de esa cadena es determinada por la relación molar estireno / alcoxiamina. Para la mayoría de los monómeros y bajo las condiciones de polimerización típicas, los valores de peso molecular de alrededor de 200,000 g/mol representan un límite en aquellos sistemas NMP. La obtención de mayores pesos moleculares se debe a la influencia significativa de reacciones laterales, llevando hacia condiciones no *vivientes* y a una terminación prematura de las cadenas teniendo como principal efecto un incremento del peso molecular.

1.5.2. Polímeros Telequéricos

La habilidad de predecir el peso molecular provee una buena evidencia de que las alcoxiaminas funcionan eficientemente como mediadoras de la polimerización. Es también posible preparar polímeros telequéricos de modo similar a los procedimientos iónicos. Sin embargo una diferencia importante es la mayor tolerancia hacia diversos grupos funcionales de los polímeros elaborados vía métodos radicálicos.

La reacción de la Figura 11 explica cómo se pueden introducir grupos funcionales (X e Y) a las cadenas para llegar a polímeros telequéricos.

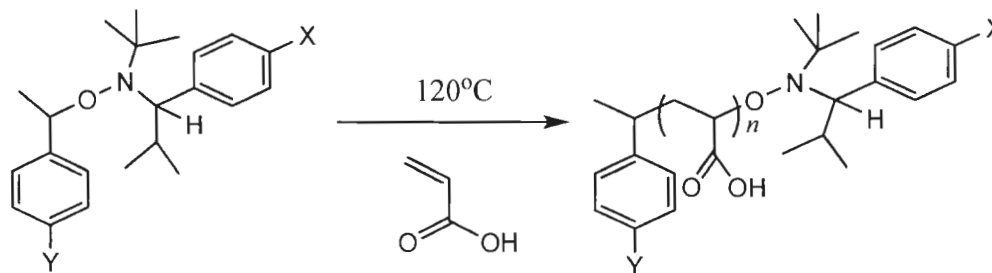


Figura 11. Mecanismo de introducción de monómero con grupo funcional

1.5.3. Copolímeros en bloques

La fácil preparación de copolímeros en bloques fue el principal interés y factor de impulso para desarrollar técnicas de RDRP. Posteriormente otro tipo de arquitecturas fueron desarrolladas de manera relativamente sencilla. La posibilidad para sintetizar copolímeros en bloques utilizando iniciadores del tipo alcoxiaminas es amplia y se han desarrollado diversos mecanismos para obtener estos materiales. La Figura 12 describe las cuatro diversas maneras en que se puede llevar a cabo la síntesis de copolímeros en bloques utilizando como mediadores a los nitróxidos.

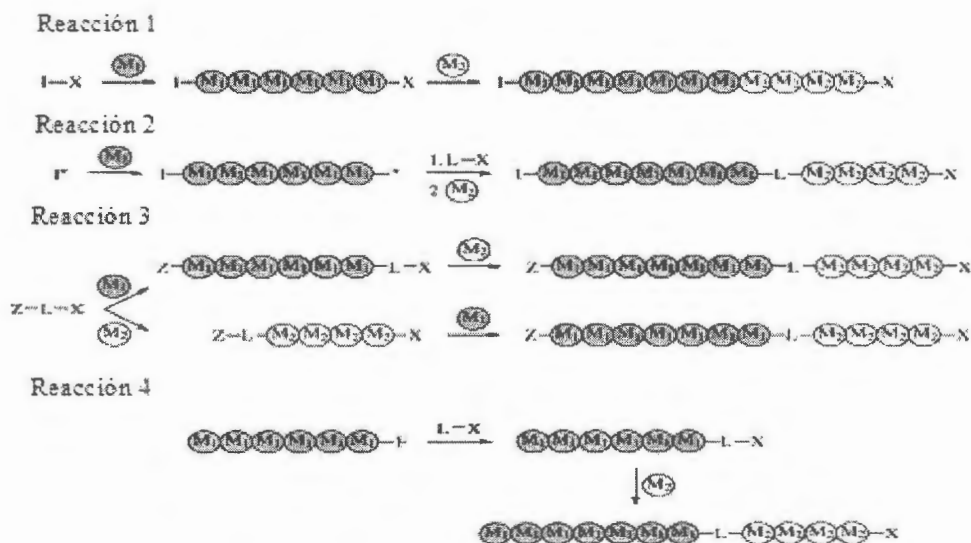


Figura 12. Diversas formas de obtener copolímeros en bloques vía NMP

De manera general las cadenas del monómero 1 (M_1) con la funcionalidad alcoxiamina pueden ser utilizadas como un macro-iniciador para preparar copolímeros en bloques en presencia de un monómero 2 (M_2). Otra posibilidad es la introducción de manera sencilla de un grupo funcional o un grupo cromóforo (L-X) entre los dos bloques ejemplo de la reacción 2 o también a partir de un mediador con doble cabeza (Z-L-X) ambos alcoxiamina para llevar la copolimerización por NMP (reacción 3) (33).

1.6. Macromoléculas de arquitectura compleja

1.6.1. Polímeros ramificados

Las alcoxiaminas sustituidas con un grupo químico reactivo abren posibilidades para sintetizar macromoléculas con arquitecturas complejas. Generalmente la utilización de controladores o mediadores multifuncionales bajo condiciones normales de polimerización genera polímeros entrecruzados debido a la presencia de reacciones de acoplamiento. Si se tiene especial cuidado en las condiciones de reacción, esos iniciadores multifuncionales podrían llevar hacia la obtención de polímeros tipo estrella, injertos, etc. Esta posibilidad fue evaluada por vez primera durante la síntesis de un controlador unimolecular trifuncional y su uso en la preparación de polímeros tipo estrellas de 3 brazos como el que se presenta en la Figura 13 (34).

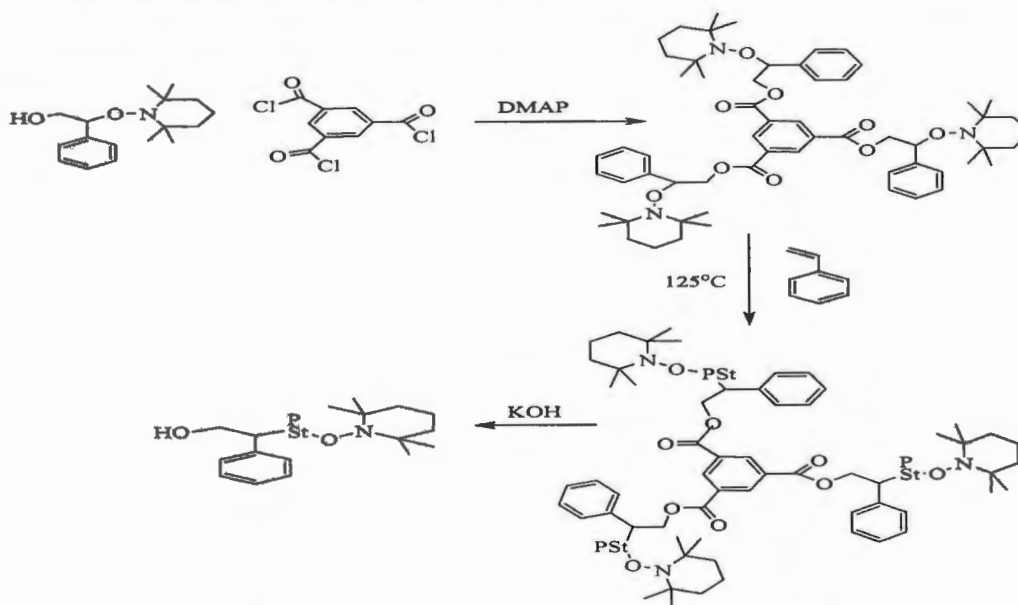


Figura 13. Formación de polímeros tipo estrella a partir de NMP

1.6.2. Polímeros hiper-ramificados y dendríticos

La síntesis de polímeros tipo estrellas o de injerto han generado mucho interés científico y se han reportado una gran variedad de estructuras ramificadas (35). La mayoría de estos trabajos se han centrado en el uso de monómeros bifuncionales.

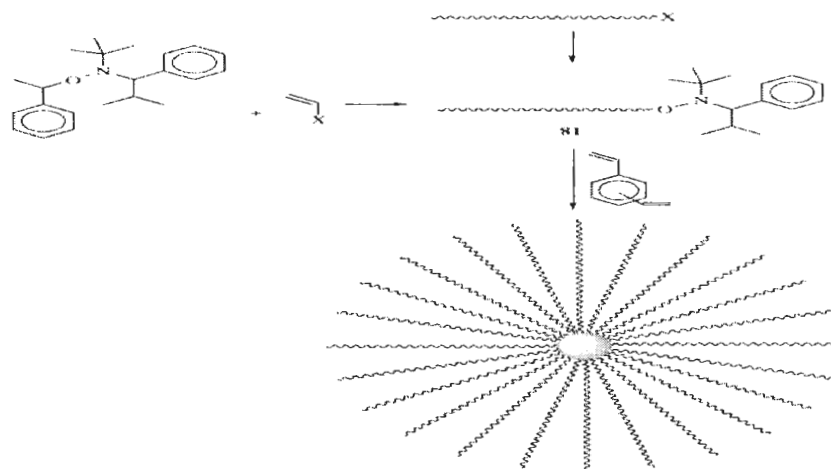


Figura 14. Formación de dendrímeros

En la Figura 14 se muestra gráficamente la formación de un dendrímero. La estrategia básica de esta reacción fue la preparación de cadenas lineales terminadas con grupos alcoxiamina y posteriormente un acoplamiento de esas cadenas *durmientes* por medio de un agente de entrecruzamiento derivado del divinil benceno que genera una estrella altamente ramificada.

1.6.3. Las polimerizaciones iniciadas en la superficie

La estabilidad de las alcoxiaminas es una gran ventaja que permite la preparación de macromoléculas de arquitecturas complejas, pero también permite la oportunidad de modificación de superficies de diversos materiales. Los grupos funcionales utilizados en las diversas RDRP pueden prepararse y ligarse a una gran variedad de superficies y posteriormente ser usados para permitir el crecimiento de las cadenas poliméricas ligadas a la superficie covalentemente. La naturaleza viviente de la NMP proporciona la opción de controlar la estructura, la densidad, la funcionalidad y algunos otros parámetros de las cadenas poliméricas (36).

El potencial de las polimerizaciones llevadas a cabo a partir de diversas superficies se encuentra en el área de la nanotecnología (37). En ese enfoque la versatilidad del grupo alcoxiamina fue explotado para preparar una sal amina cuaternaria, la cual puede interactuar fácilmente en los poros de una matriz de silicato tal y como se representa Figura 15.

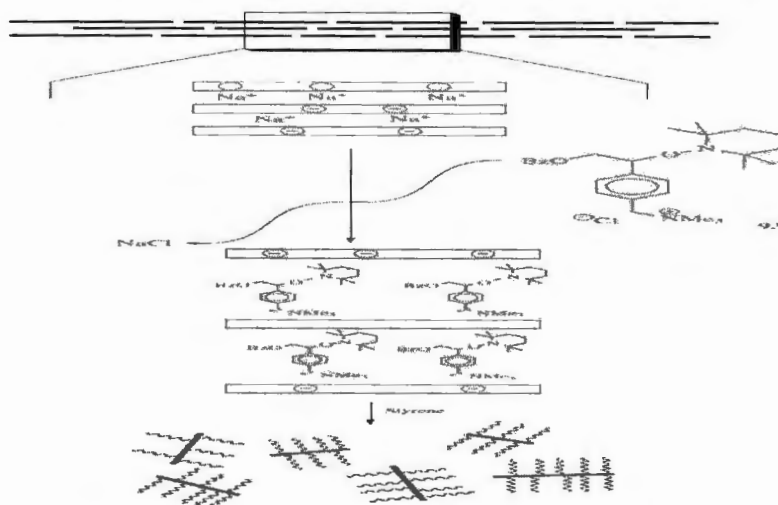


Figura 15. Polimerización mediada por nitroxidos llevada a cabo bajo una superficie-iniciada

En este tipo de sistemas, es posible el buen control del peso molecular y de la polidispersidad, así como también la posibilidad de producir copolímeros en bloques o ramificados.

1.7. Polimerización regulada por una reacción reversible de adición-fragmentación con transferencia de cadena (RAFT)

1.7.1. Datos históricos del proceso RAFT

La polimerización RAFT es una polimerización radicalica llevada a cabo en presencia de compuestos del tipo tiocarbonilto (tioésteres, tritiocarbonatos) los cuales actúan en la polimerización a través de una reacción reversible de adición-fragmentación con transferencia de cadena (38). Cuando este proceso es llevado a cabo en presencia de xantatos la técnica lleva por nombre MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthate), no obstante el mecanismo de reacción es el mismo. La química de los xantatos ha sido conocida desde años anteriores a la aparición de RAFT, esto fue debido al químico Zard y cols (39) quien propuso la transferencia reversible de los xantatos como una fuente de radicales alquílicos, sin embargo la importancia de esos trabajos se puso de manifiesto solo después de la publicación de Rizzardo y cols en 1998 (40).

En efecto, la polimerización RAFT fue publicada y patentada en el año de 1998. Para dar un idea de la popularidad de este método citamos que el artículo pionero de la

técnica RAFT (40) recibió más que 500 citas (Scifinder) en Enero del 2005, mientras que la patente reportada en el mismo año (41) ha sido la novena más citada en toda el área de la Química durante el 2003. El número total de documentos, papeles o artículos mencionados el término RAFT ha sido duplicado en el periodo 2006-2009 con más de 1000 papeles, artículos o documentos. Esto representa una tercia parte de todos papeles publicados en RDRP (42)

1.7.2. Características de la polimerización RAFT

- La polimerización RAFT puede llevarse a cabo con una formulación típica de CRP pero con la adición de una cantidad apropiada del agente RAFT. En teoría todas las cadenas comenzarán a crecer al mismo tiempo desde el inicio de la polimerización y seguirán creciendo hasta que el monómero haya sido consumido.
- El peso molecular aumenta linealmente conforme la polimerización avance.
- La distribución de peso molecular es estrecha.
- Es posible la obtención de copolímeros en bloques, injerto, estrella, etc.

1.7.3. Diseño de agentes RAFT

Muchos factores podrían influir la elección del agente RAFT para una polimerización en particular. La eficiencia del agente RAFT la determina sus sustituyentes Z y R. La estructura del monómero también influye en el desempeño de la técnica RAFT. Los monómeros son divididos en dos categorías: la primera de ellas la categoría de los “más activos” donde se incluye a los monómeros vinílicos aromáticos (estireno y vinilpiridina), metacrílicos y acrílicos; y en una segunda categoría a los “menos activos” donde se incluye a los monómeros vinílicos derivados de ésteres tales como el acetato de vinilo, el N-vinil pirrolidona y el N-vinil carbazol (43).

La característica clave del carácter *viviente* de la polimerización RAFT es que los grupos tiocarbonilto prevalecen en los extremos de las cadenas al finalizar la polimerización, siendo estos grupos suficientemente activos en una posterior polimerización y responsables del carácter viviente (44).

1.7.4. Elección del agente RAFT

Una gran variedad de agentes RAFT se han reportado en años recientes. Un gran precedente en esta área lo asentó Chiefari (45) quien enfocó la utilidad del grupo ditiobenzoato ($Z=Ph$) y otros ditioésteres en la polimerización RAFT. La eficacia del agente RAFT depende fuertemente del monómero polimerizado y de las propiedades activadoras y estabilizantes que les proporcionarán los grupos Z y R a los agentes RAFT (44).

Se han publicado diversos trabajos sobre los efectos de los sustituyentes R y Z presentes en los agentes RAFT en la eficiencia de los mismos (46). La velocidad de adición de los radicales crecientes hacia el doble enlace $C=S$ se ve fuertemente influenciada por el sustituyente Z. Esta velocidad es mayor cuando $Z=alquilo$ ó $S-alquilo$ y más baja cuando $Z=O-alquilo$ (xantatos) ó $Z=N-alquilo$ (ditiocarbamatos) (47). En la mayoría de los estudios, la eficiencia de los agentes RAFT ha sido medida mediante la predicción de los pesos moleculares y la obtención de muestras con bajas polidispersidades, no obstante no hay muchos reportes sobre la evaluación de los coeficientes de transferencia de los agentes RAFT o las constantes de velocidad individual para la reacción de adición-fragmentación. Así pues, los métodos usados para determinar los coeficientes de transferencia de los agentes RAFT merecen más atención (48).

Los cuatro tipos de agentes RAFT se diferencian en base al grupo Z. La Figura 16 muestra la diferencia estructural entre los diferentes grupos Z, así como sus nombres.

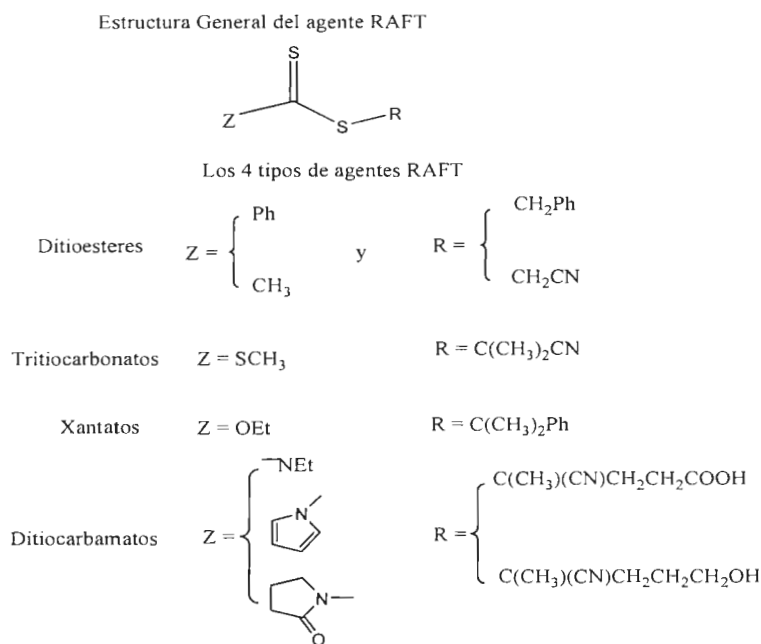


Figura 16. Clasificación de los agentes RAFT en base a su estructura

La polimerización RAFT se define como una polimerización radicalica iniciada por vías convencionales y llevada a cabo en presencia de una pequeña concentración de agente RAFT dando como resultado polímeros de polidispersidades cercanas a uno y pesos moleculares preestablecidos. El proceso RAFT ofrece la misma versatilidad de una polimerización radicalica convencional y es aplicable al mismo rango de monómeros, solventes y condiciones de reacciones. El proceso RAFT produce polímeros terminados con el grupo tiocarbonilto que a su vez pueden ser extendidos con otro monómero en una polimerización subsecuente.

1.7.5. Iniciación en la polimerización RAFT

La polimerización RAFT requiere de una fuente de radicales externa para poner en marcha el mecanismo de formación de cadenas. Los radicales utilizados son aquellos comúnmente utilizados para las polimerizaciones radicalicas clásicas, es decir, peróxidos y azocompuestos, por ejemplo; AIBN, ACP y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Para el caso del estireno la polimerización puede ser iniciada térmicamente por arriba de los 100°C . Algunos otros sistemas de iniciación se han reportado como la iniciación por irradiación de luz UV ó por medio de un campo de plasma (49).

1.8.1. Transferencia de cadena convencional

1.8.1.1. Descripción general

El proceso de transferencia de cadena en la polimerización vía radicales libres es utilizado para disminuir el peso molecular de los polímeros y en algunos casos para introducir funcionalidad a las cadenas propagantes. El mecanismo general de una reacción de transferencia de cadena se muestra en la Figura 17.

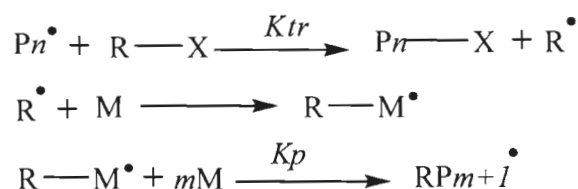


Figura 17. Mecanismo de una reacción de transferencia de cadena

La Figura 17 se explica de la siguiente manera: un radical propagante Pn^{\bullet} reacciona con un agente de transferencia $R-X$ induciendo a la terminación de la cadena y formando un polímero $Pn-X$ y un nuevo radical R^{\bullet} . Este último radical en presencia de monómero genera una nueva cadena en propagación. Algunos de los agentes de transferencia mayormente utilizados son: los tioles, los telogenos (son compuesto a base de metano pero con un sustituyente halógeno como el cloro o el bromo), bisulfuros y otros compuestos con átomos relativamente ácidos (50).

La actividad de la transferencia de cadena es dada por la constante de transferencia definida como: $C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$ donde k_{tr} = constante de velocidad de transferencia y k_p = constante de velocidad de polimerización.

Los agentes de transferencia más conocidos y que presentan mayores constantes de transferencia son los tioles, también conocidos como mercaptanos.

Existen muchos otros compuestos que son capaces de actuar con mayor o menor eficiencia como agentes de transferencia de cadena en las polimerizaciones radicálicas. Entre los compuestos que pueden presentar reacciones de transferencia se encuentran algunos solventes comunes, tales como acetona, tolueno o acetato de etilo. Las reacciones

de transferencia de este tipo no son reversibles como las que ocurren en la polimerización RAFT.

1.8.1.2. Macromonómeros como agentes de transferencia de cadena

El concepto de transferencia de cadena por un mecanismo de adición-fragmentación reversible surgió durante un estudio de los macromonómeros del metacrilato de metilo. Se observó que algunos macro-monómeros provenientes de monómeros con bajo impedimento estérico (estireno, acrilonitrilo, acrilamida, etc.) formaban copolímeros de injerto. En contraste, la polimerización con los monómeros metacrílicos fue pobre debido a la estructura estéricamente impedida que producía reacciones reversibles con alta tendencia a generar homopolímeros (50) (ver Figura 18). Con base a estas observaciones, un mecanismo general fue propuesto para aclarar los resultados de la copolimerización de monómeros metacrílicos con diversos comonómeros (51).

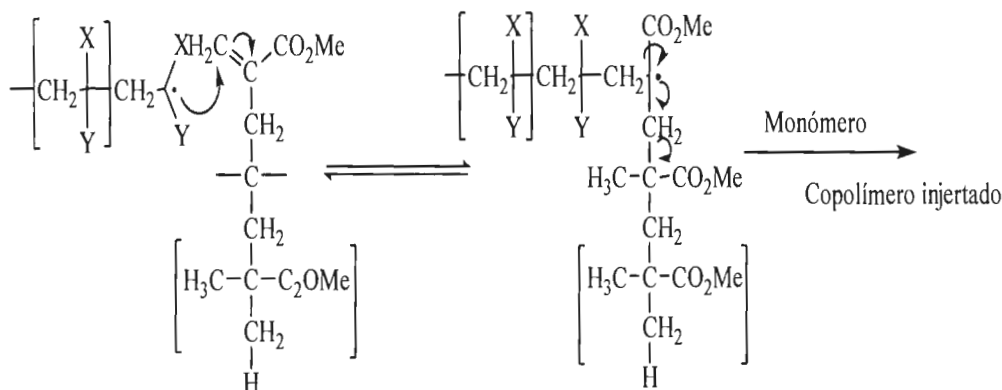


Figura 18. Efecto estérico del monómero en la propagación

El radical propagante con los grupos X e Y ataca el monómero metacrilato para generar un crecimiento de las cadenas poliméricas. Debido a efecto estérico de este monómero que favorece principalmente homopolimerización o copolimerización en bloques, sin embargo este efecto impide que se agregue otro monómero de manera tal que se permita sintetizar un copolímero injertado.

1.8.1.3. Compuestos del tipo tiocarbonilto como agentes RAFT

El diseño y la preparación de agentes RAFT de estructura sencilla y con altas C_{tr} han superado los problemas asociados con el desplazamiento del equilibrio hacia especies activas en el mecanismo RAFT. Es decir, la naturaleza del enlace C=S favorece la adición de un radical en crecimiento hacia ese grupo prosiguiendo en una fragmentación del aducto radicalico formado.

1.9. Mecanismo de la polimerización RAFT con agentes tiocarbonilto

Como en CRP, el mecanismo de formación de cadenas en las polimerizaciones RAFT implica la serie de reacciones que dan lugar a la propagación, pero se presentan también las reacciones de adición-fragmentación. Igual que en la polimerización convencional, la iniciación se da a partir de la descomposición de un iniciador (azo compuesto o peróxido) para conducir a la formación de cadenas propagantes. A baja conversión de monómero se presenta una reacción de adición-fragmentación entre el radical creciente y el agente RAFT dando como resultado una cadena *durmiente* y funcionalizada con el grupo tiocarbonilto, así como también un nuevo radical que regenerará la formación de nuevas cadenas (ver Figura 19).

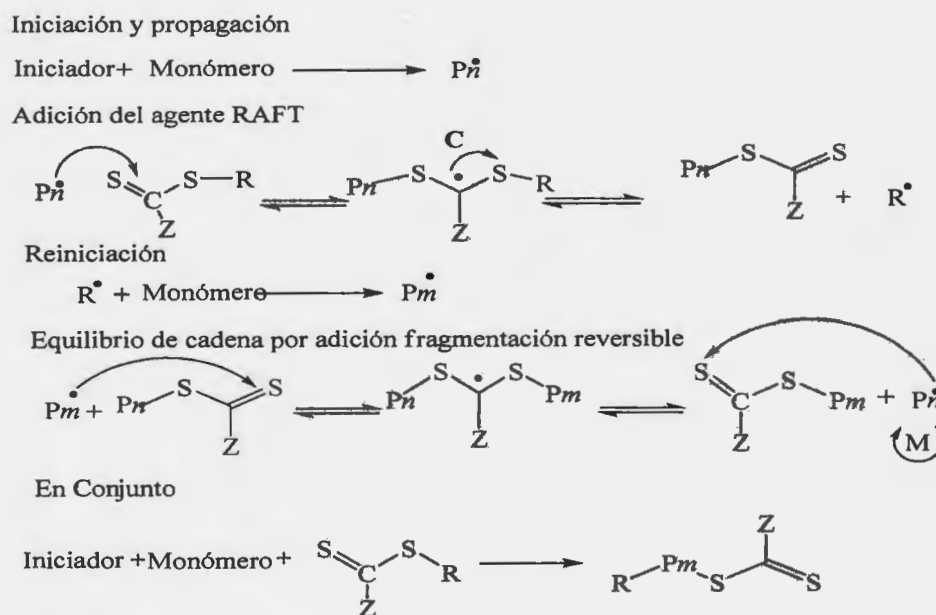


Figura 19. Mecanismo general de la polimerización RAFT

El control de la polimerización se presenta debido a un rápido intercambio del grupo tiocarbonilo entre especies *durmientes* y activas estableciéndose un equilibrio dinámico entre ambas especies y proporcionando una igual probabilidad de crecer para todas las cadenas. Esta característica del proceso RAFT conduce a la producción de polímeros de polidispersidades estrechas. Al finalizar la polimerización la mayoría de las cadenas quedan funcionalizadas con el agente RAFT, no obstante la presencia de una proporción de cadenas inactivas o muertas es inevitable debido al proceder mismo del mecanismo de transferencia degenerativa. La funcionalidad tiocarbonilo en los polímeros puede ser identificada por espectroscopia de UV-vis y por $^1\text{H-NMR}$ (52).

1.10.1. Constante de transferencia de cadena en la polimerización RAFT

El agente RAFT debe ser elegido en base a su actividad con referencia al monómero a ser polimerizado. Las propiedades electrónicas del grupo Z y las propiedades estéreo-electrónicas del grupo R determinan la actividad de transferencia de cadena de los agentes RAFT (Figura 20). Muchos agentes RAFT confieren retardación a las polimerizaciones, no obstante existen otros tipos de agentes RAFT que no retrasan significativamente las velocidades de polimerización; se pueden observar también diferentes comportamientos dependiendo del monómero polimerizado.

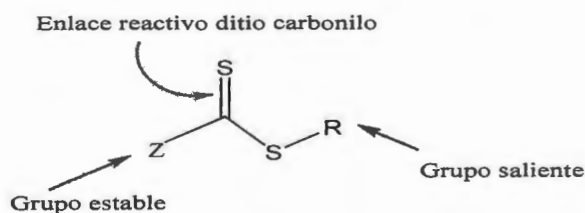


Figura 20. Estructura general de un agente de control RAFT

La mala elección de un agente RAFT puede conducir a una retardación significativa de la polimerización, especialmente cuando se requieren altas concentraciones de agente para preparar polímeros de bajo peso molecular. Este fenómeno de retardación ha sido atribuido a diversos factores que han sido explicados en términos del mecanismo RAFT (53) y que se enlistan a continuación:

- 1) Lenta fragmentación del radical aducto (C) ver Figura 19.
- 2) Reiniciación lenta por el radical reiniciante R^{\bullet} .
- 3) Preferencia del radical R^{\bullet} a reaccionar nuevamente con el agente RAFT (reacción reversible).

Un ejemplo del efecto de la retardación se encuentra en la polimerización de estireno regulada por el ditiobenzoato de cumilo, en donde se observó un importante efecto de inhibición acompañado por un consumo lento de monómero.

1.10.2. Carácter viviente de la polimerización RAFT

Aparte de la elección de un agente RAFT apropiado, las condiciones de reacción son un factor importante en la realización satisfactoria de una polimerización RAFT. Por ejemplo, es recomendable trabajar con una alta relación molar agente RAFT sobre iniciador para asegurar un buen control de la polimerización, aunque muchas veces estas altas relaciones molares conllevan a efectos de retardación.

El análisis del mecanismo RAFT revela que el número total de cadenas poliméricas será igual al número de radicales derivados del iniciador más el número de radicales derivados del agente RAFT. Así pues, se deduce que la proporción de cadenas *muertas* (D_c en la Ecuación 1) estará dado por la relación del número de radicales provenientes del iniciador ($2f([I]_0 - [I]_t)$) relacionado con el número de moléculas del agente RAFT (RA) más los radicales del iniciador.

$$D_c = \frac{2f([I]_0 - [I]_t)}{[RA] + 2f([I]_0 - [I]_t)} \quad \text{Ecuación. 1}$$

En la práctica, la proporción de cadenas muertas a partir de una polimerización RAFT se puede mantener por debajo del 5%.

Operando bajo parámetros apropiados, el proceso RAFT ha demostrado ser un método eficaz para la preparación de polímeros funcionalizados, con polidispersidades estrechas y con pesos moleculares preestablecidos (54).

1.10.3. Polimerización RAFT de metacrilatos

El radical propagante proveniente de monómeros metacrílicos son radicales estéricamente impedidos y de reactividad moderada. Los grupos Z del agente RAFT elegido deben ser alquilo ó arilo debido a la estabilidad suficiente de esos grupos que puede conferir una velocidad apropiada a la adición del radical propagante al enlace C=S. Por otro lado, el grupo R debe ser un mejor grupo saliente que el grupo metacrílico, por lo que es deseable que R sea altamente estable. Por ejemplo $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CN})$ y $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph})$ son buenos grupos salientes R^\bullet que pueden ser seleccionados para llevar a cabo eficientemente las polimerizaciones de monómeros metacrílicos.

Se ha investigado el efecto de la temperatura sobre la polimerización RAFT del MMA (55). La polimerización se llevó a cabo a 60 y 90°C usando un mismo agente de control RAFT de la misma estructura y se logró tener mejores resultados a temperaturas mayores, ya que la polimerización fue más rápida, la polidispersidad más estrecha y la generación de un menor número de cadenas *muertas*.

1.10.4. Polimerización RAFT de Estirenos

En lo referente a la polimerización RAFT del estireno existe una mayor libertad de elección del agente RAFT comparado con la polimerización RAFT de metacrilatos. Esto es principalmente aplicable a los grupos R^\bullet de agentes RAFT que generan poliestireno con estrecha polidispersidad incluye también CH_2Ph , además de los mencionados anteriormente. La mayor flexibilidad en la utilización de grupos R se debe principalmente a la menor velocidad de propagación del radical poliestiril comparado con el radical metacrililo. Por lo tanto los parámetros de estabilización electrónica de la polimerización del estireno no son tan exigentes como los de la polimerización del MMA (56).

1.10.5. Polimerización RAFT de acrilatos

Los radicales propagantes acrílicos tienen relativamente bajo efecto estérico y alta reactividad. Estas características son ideales para su adición al enlace C=S y la posterior expulsión del grupo R presente en los agentes RAFT. Consecuentemente, existen mayores posibilidades de elección entre los grupos R y Z. De manera general los

xantatos y los ditiocarbamatos presentan una baja eficiencia en las polimerizaciones RAFT de monómeros acrílicas, ya que aunque éstos confieren un aceptable control del peso molecular, las polidispersidades son más bien altas.

1.10.6. Polimerización RAFT de acrilamidas

De manera similar a los acrilatos, el radical propagante de las acrilamidas posee un impedimento estérico relativamente bajo y una alta reactividad. Así se pueden utilizar un amplio rango de agentes RAFT. Se han reportado diversos ejemplos de polimerización RAFT de la N,N-dimetil acrilamida (DMA) y la N-isopropil acrilamida (NIPAM) (57).

1.10.7. Polimerización RAFT de vinil ésteres

El radical propagante del acetato de vinilo presenta características distintas comparadas con los radicales propagantes derivados del estireno y el MMA. El radical propagante del acetato de vinilo tiene un volumen estérico relativamente pequeño y es pobremente estabilizado haciéndolo altamente reactivo y consecuentemente un pobre grupo saliente. Esta marcada diferencia en la reactividad conlleva a problemas en la elección de los agentes RAFT para la polimerización de vinil ésteres. La polimerización RAFT del acetato de vinilo es eficaz solamente cuando se utilizan xantatos ($Z=OR$) y ditiocarbamatos ($Z=NR_2$). Cuando se han utilizado otro tipo de agentes como lo son los ditioésteres y los tritiocarbonatos la polimerización presenta inhibición (58). La inhibición ocasionada por los agentes RAFT ha sido explicada por una lenta fragmentación del radical intermediario formado después de la reacción de adición. A su vez, la lenta fragmentación surge de la pobre capacidad del grupo del acetato vinilo como grupo saliente, por lo que el radical intermediario presenta mayor estabilidad que los productos derivados de la fragmentación.

1.11. Polimerización RAFT en medio disperso

La polimerización RAFT en emulsión y miniemulsión se ha intentado realizar con miras a darle un mayor potencial de aplicación industrial a la técnica (59). De manera general las técnicas de RDRP sufren complicaciones debido a las condiciones de reacción utilizadas que conducen a disminuir las velocidades de polimerización y perder el control de la misma. La principal explicación de este comportamiento es la

compartimentalización de las especies mediadores entre las dos fases de reacción. El proceso RAFT es de los más adecuados para ser ejecutado en un medio disperso, ya que el número de radicales por partículas no se ve afectado por el proceso de transferencia de cadena (60).

El proceso RAFT ha sido implementado satisfactoriamente en la polimerización en emulsión de estireno y metacrilatos (61). En los procesos por lotes (batch) las velocidades de polimerización son significativamente retrasadas en presencia de un agente RAFT y se han obtenido polímeros de altas polidispersidades. Esto se atribuyó a una alta velocidad de salida de los radicales propagantes después de la fragmentación del agente RAFT. Por el contrario las polimerizaciones RAFT en emulsión empleando un proceso semi lote o semi-batch no sufren este retraso considerando los mismos monómeros metacrilatos y estírenicos y se han preparado polímeros con características *vivientes* (62).

También se ha reportado la aplicación del proceso RAFT en un proceso de mini emulsión estabilizado por surfactantes no iónicos (63). La polimerización RAFT de monómeros estírenicos y metacrílicos genera dispersiones estables de polímero, presentando estas bajas polidispersidades. El carácter *viviente* de los polímeros obtenidos se demostró por reacciones de extensión de cadena para generar copolímeros en bloques.

1.12. Reacciones de copolimerización vía el proceso RAFT

La preparación de un copolímero en gradiente de BA/MMA vía el proceso RAFT ha sido reportada anteriormente por Rizzardo (64). El proceso RAFT no altera la composición de los copolímeros en una copolimerización aleatoria, es decir, se comporta composicionalmente similar a una copolimerización sin agente RAFT.

Son numerosos los ejemplos que utilizan el proceso RAFT para preparar copolímeros en bloques con diversos acomodos estructurales, *i.e.* AB, ABA y ABC (65). Generalmente un bloque A es obtenido en primera instancia para posteriormente ser extendido con el monómero B para generar un copolímero AB. Los copolímeros en tribloques del tipo ABC pueden prepararse extendiendo un dibloque AB con un tercer monómero C, tal y como se muestra en la Figura 21 en la cual se presenta la formación de un copolímero ABA.

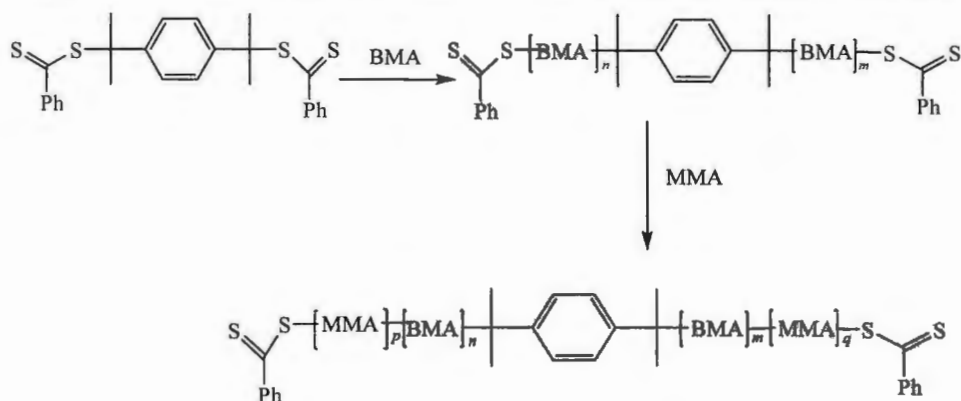


Figura 21. Ejemplo de obtención de un copolímero en dibloque y posteriormente un copolímero en tribloque mediante el proceso RAFT

Una alternativa para preparar un copolímero ABA en dos etapas es mediante la utilización de un agente RAFT difuncional. Otra alternativa sintética para prepara el mismo tipo de copolímero es por la utilización de agentes RAFT del tipo tritio carbonatos simétricos comenzado con un bloque A y en una segunda etapa con un monómero B (66).

Homopolímeros y copolímeros del tipo estrella pueden ser preparados de manera sencilla haciendo uso de agentes RAFT multifuncionales (67). Ejemplos de agentes RAFT que han sido utilizados en la síntesis de polímeros con arquitectura tipo estrella son mostrados en la Figura 22.

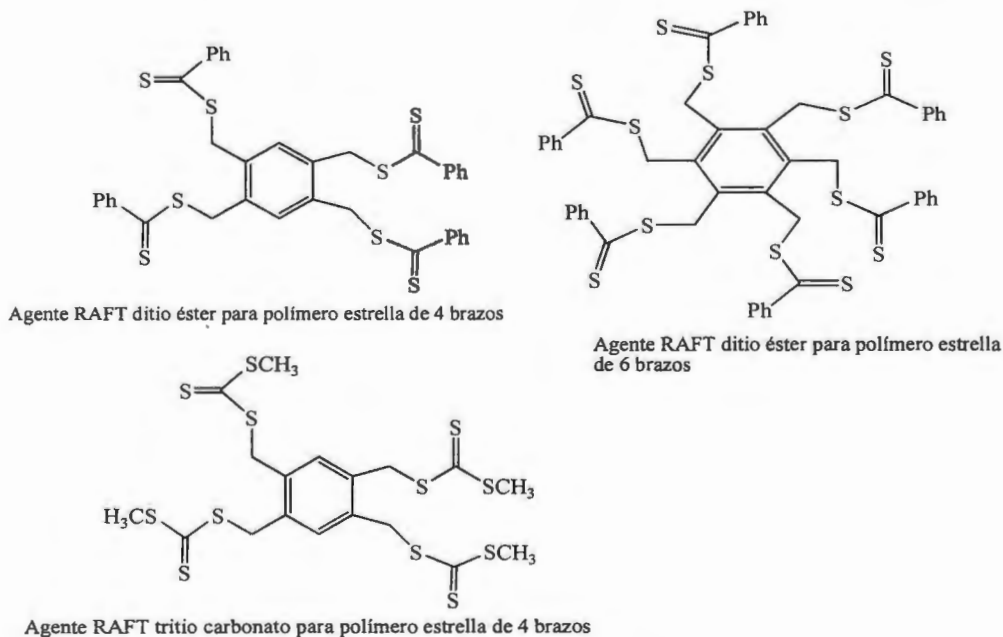


Figura 22. Agentes RAFT multifuncionales

1.13. Condiciones típicas de reacciones en las polimerizaciones RAFT

La alta o baja concentración del iniciador se elige con la finalidad de proporcionar un buen balance entre una alta velocidad de polimerización y un nivel bajo de cadenas *muertas*.

Las temperaturas usadas para el proceso RAFT han sido muy variadas, éstas van desde temperatura ambiente hasta los 140°C. De manera general, la retardación se presenta en mayor medida cuando se usan ditiobenzoatos como agentes RAFT, no obstante, este efecto de retardación puede ser de cierta forma disminuido si se trabaja a mayores temperaturas (68).

El proceso RAFT es compatible con un amplio intervalo de medios de reacción incluidos los solventes próticos (alcoholes y agua) y solventes no convencionales como los líquidos iónicos o el dióxido de carbono supercrítico. La polimerización RAFT ha sido llevada a cabo con éxito en medio acuoso, sin embargo, la elección del agente RAFT es de suma importancia ya que ciertos agentes muestran una sensibilidad hidrolítica que confieren efectos de retardación a la polimerización de algunos monómeros (69).

La polimerización RAFT también puede llevarse a cabo en la presencia de diversos aditivos como los ácidos de Lewis. Están reportados trabajos sobre el control de la tacticidad de algunos homopolímeros a través el uso de ácidos de Lewis como aditivos (68).

1.14. Agentes de transferencia NMP-RAFT

El foco principal de este trabajo consiste en la síntesis de nuevos agentes de control de tipos duales RAFT-NMP y el uso de esos agentes activando los dos mecanismos de polimerización. Hasta el momento no se ha reportado ningún proceso de preparación de agentes de transferencia que posea la habilidad de polimerizar sucesivamente por los mecanismos NMP y polimerización RAFT. Recientemente se ha reportado un trabajo que tiene relación con los dos tipos de polimerización, se trata de un proceso de intercambio de sustituyentes en un macro polímero RAFT y también en un macro-polímero NMP. Esta técnica ESARA (Exchange Substituents between

Alkoxiamines and RAFT Agents), tiene su fundamento en la síntesis independiente de macro-agentes a partir de las dos técnicas seguida de la utilización de los macros-agentes obtenidos para funcionalizar polímeros con grupos terminales RAFT o NMP (70).

Se explicará más adelante en la sección de parte experimental y resultados / discusiones el proceso de síntesis de los agentes de control duales realizados. Se puede mencionar que existen dificultades para unos monómeros que son estéricamente difíciles de manejar y otros muy estables.

1.15. Comentarios finales

La búsqueda de nuevos ATCs capaces de llevar a cabo polimerizaciones con mayores rendimientos abrió significativamente el campo de estudio de los agentes RAFT. Sin embargo, hasta este momento no se ha reportado ningún trabajo en el cual define de manera clara la preparación de agentes de control RAFT unido a un grupo funcional de la polimerización NMP. Por eso, en este trabajo se ha focalizado nuestro interés en la síntesis de agentes duales inéditos que serían novedosos en el proceso RAFT, con doble opción de polimerización, es decir, mediante NMP y RAFT.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

Los reactivos que se usaron para preparar los agentes duales son de grado reactivo y fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Los disolventes fueron grado reactivo marca J. T. Baker. Algunos reactivos se utilizaron tal como llegaron ya que presentaron un alto grado de pureza. El tetrahidrofurano (THF) aún cuando se adquiere de alta pureza se requiere que esté totalmente seco y libre de inhibidor, para conseguirlo se destiló bajo el sistema sodio-benzofenona que presenta un color azul oscuro característico que indica la ausencia de humedad, siendo un sistema estricto para obtener disolventes anhidros. El Tetracloruro de carbono fue destilado sobre mala molecular. Ambos disolventes fueron utilizados inmediatamente después de su destilación. En la Tabla 2 se enlistan los reactivos utilizados.

Tabla 1. Propiedades físicas de los reactivos usados en las síntesis de agentes de control

Reactivos	M.W. (g/mol)	Densidad	Punto de fusión °C	Punto de Ebullición °C	Pureza
THF	72.11	0.889	-108	65	99 %
CCl ₄	153.82	1.59	-23	72	99.9 %
Mg ^o	24.31	1.74	648	1090	-
CS ₂	76.14	1.266	-112	46	99.9 %
Tempo	15.25		67		-
Bromo Benceno	157.01	1.491	-31	156	99 %

THF: Tetrahidrofurano, CCl₄: Tetracloruro de carbono, CS₂: Disulfuro de Carbono, Mg^o = Magnesio

3.2. Monómeros

Los monómeros utilizados en las polimerizaciones fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y fueron destilados bajo presión reducida. El acrilato de butilo fue purificado por destilación fraccionada utilizando hidruro de calcio como agente secante. El monómero de estireno fue destilado con sodio metálico como agente secante.

En la Tabla (3) se muestran las propiedades físicas de los monómeros así como su pureza.

Tabla 2. Propiedades físicas y agente secante de los monómeros utilizados

Monómeros	M. W. (g/mol)	Densidad	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C	Pureza
Estireno	104.15	0.906	-31	32	99 %
Acrilato butilo	128.17	0.898	36	146	99 + %
4 Cloro estireno	138.6	1.088	58	187	97 %
Trans-β-metilo de estireno	118.18	0.906	52	178	99 %

Los monómeros 4 cloro estireno y trans-β-metilo estireno se utilizaron tal como llegaron debido a su alto punto de ebullición fue difícil de lograr su purificación por destilación aún a presión reducida.

3.3. Solventes

Las principales características de los disolventes utilizados se presentan en la Tabla 4. El hexano, el acetato de etilo y el cloroformo fueron destilados antes de su uso.

Tabla 3. Propiedades físicas de distintos disolventes usados en las reacciones

Disolventes	M. W. (g/mol)	Pureza (%)	Densidad	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C
Hexano	86.13	95	0.659	-95	69
Acetona	58.08	99.9	0.791	-94	56
Acetato de Etilo	88.11	99.8	0.902	-84	76.5
Cloruro de Metileno	84.93	99.8	1.325	-97	40
Éter Etilico	74.12	99.7	0.706	-116	34.6
Metanol	32.04	99.8	0.791	-98	64.7
Etanol	46.07	99.5	0.789	-114	78
Cloroformo	119.39	99.8	1.474	-63	61.5
CDCl ₃	120.39	1.5	-64	60.9	-

En las separaciones cromatográficas se utilizó alúmina básica como fase estacionaria. La alúmina se secó en una estufa a 150°C para eliminar la humedad. El tamaño de poros es de 58 Å y el tamaño de partículas es de -150 mesh.

3.4. Síntesis de agentes duales y compuestos de referencia

El propósito medular de este trabajo consistió en la síntesis y utilización de agentes tipo duales NMP y RAFT. Para lograr esta meta se siguieron dos etapas para sintetizar los agentes duales: una primer etapa basada en la publicación de Morton (71)

para la preparación de un primer aducto y la segunda etapa basada en una publicación de Wang (72) donde se sintetizan ditio ésteres a partir de un reactivo de Grignard. Además de la síntesis de dos agentes de transferencia inéditos (aquí llamados RN-1 y RN-2), también se obtuvo un compuesto de referencia para comparar los resultados con un compuesto previamente reportado (73).

Una vez preparados estos agentes se utilizaron como agentes mediadores de la polimerización del estireno y acrilato de butilo a dos distintas temperaturas de 60°C y 120°C, dichas temperaturas son distintivas para cada uno de ambos procesos, RAFT y NMP respectivamente.

3.5. Equipos

Diferentes equipos fueron utilizados para realizar la caracterización tanto de los agentes duales como de los polímeros obtenidos durante la realización de este trabajo. A continuación se citan los detalles descriptivos de los equipos.

3.5.1. Cromatografía por Permeación en Gel

La técnica de cromatografía por permeación en gel (GPC) fue utilizada para determinar los parámetros moleculares de los polímeros obtenidos. Se utilizó un cromatógrafo de líquidos Hewlett Packard serie 1100 acoplado con software PLGPC. Este equipo cuenta con un detector de UV con arreglo de diodos y un refractómetro diferencial. Cuenta además con 3 columnas en serie PLGPC con tamaños de poro en Å^o de 10³, 10⁴ y 10⁵ de polymer laboratories. El eluente que se usó fue THF grado HPLC a un flujo de operación de 1 mL / min. Los cálculos de peso molecular fueron realizados en base a una curva de calibración realizada a partir de 12 estándares de poliestireno (580 – 3.900.000 g / mol).

3.5.2. Resonancia Magnética Nuclear

La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) fue usada principalmente para caracterizar los diferentes agentes duales sintetizados, además de algunas muestras poliméricas. Se utilizó un equipo marca JEOL de 300 MHz. La preparación de la muestra se realizó por disolución de 20 mg de la misma en cloroformo deuterado (CDCl₃) en un tubo de cuarzo de 5 mm de diámetro.

3.5.3. Cromatografía de Gases - Espectroscopia de Masas

Otra técnica que se usó para la caracterización de los agentes duales fue la cromatografía de gases acoplada a un detector de espectroscopia de masas. El equipo que se utilizó fue un cromatógrafo de gases tipo THERMO-FINNIGAN TRACE 2000, con una columna analítica AT5 de diámetro interno de 0.2 mm y una longitud de 25 m. El cromatógrafo de gases está equipado con un detector de masas, el cual posee un límite de peso molecular de 550 g / mol. Se empleó Helio grado investigación como gas portador a un flujo de 26 mL / min y un rango de temperatura que va desde los 100 hasta los 320°C alcanzados en 15 minutos mediante una rampa de 20°C / min a partir de los 3 min del flujo inicial.

3.6. Síntesis de los agentes duales (RN)

El sistema de reacción que se utilizó para lograr la etapa de la formación del agente RN es descrito a continuación: se utilizó un matraz bola de tres bocas al cual se le acoplaron un embudo de adición, un condensador y un termómetro. El sistema fue flameado con el propósito de eliminar la humedad y posteriormente administrar un flujo de argón que se mantuvo durante las diversas etapas de la reacción. Como fuente de calor se utilizó un baño de aceite de temperatura controlada.

De manera general la obtención de los agentes duales fue a partir de una reacción de dos etapas; la primera de ellas fue la formación del aducto con monómeros estirénicos y la segunda la formación del puente ditioéster.

3.6.1. Preparación del aducto de monómero

En el sistema de reacción se incluyó una solución de TEMPO disuelto en CCl₄ y se adicionó lentamente una solución de bromo molecular. Después se añadió el monómero de estireno para el caso de RN1 (4 cloro estireno para RN2 y trans β metilo de estireno para RN3) a la mezcla de reacción y ésta se mantuvo bajo agitación magnética y atmósfera inerte a una temperatura de 50°C durante 30 minutos. En la sección de resultados se presenta una tabla recapitulativa de las cantidades empleadas.

El disolvente y exceso de estireno fueron removidos bajo presión reducida. El producto de reacción fue lavado tres veces con agua destilada y extraído con hexano para después ser secado con $MgSO_4$. El hexano fue eliminado por rota evaporación.

3.6.2. Reacción de Grignard, formación del puente ditio ester en los agentes RN1, RN2 y RN3

En el reactor se colocó el magnesio metálico en polvo (0.19 g) y se mantuvo bajo agitación constante para activarlo. Cuando se observó un incremento en la intensidad del color metálico del magnesio se añadió una solución de bromo benceno (1.25 g) en THF. Posteriormente se agregó el disulfuro de carbono (0.61 g) y la mezcla tomó una coloración rojiza (ver Figura 23). Finalmente al intermediario formado se le agregó el aducto previamente sintetizado y aislado, disuelto en THF bajo una agitación constante y durante un tiempo de 4 horas. La mezcla fue lavada tres veces con una solución acuosa de cloruro de amonio, después se extrajo con hexano, enseguida fue secado con $MgSO_4$ y se eliminó el solvente por rota evaporación. La Tabla 6 en la sección de resultados resume las condiciones de reacción y relaciones molares de cada uno de los reactivos.



Figura 1. Coloración rojiza característica de los agentes RAFT del tipo ditioester

3.6.3. Purificación de los compuestos agentes de transferencia de cadenas

Se usó la técnica de cromatografía en columna para lograr la purificación de los compuestos obtenidos. Se utilizó una mezcla hexano / acetato de etilo (98 / 2) como eluyente para separar el producto deseado (ver Figura 24).

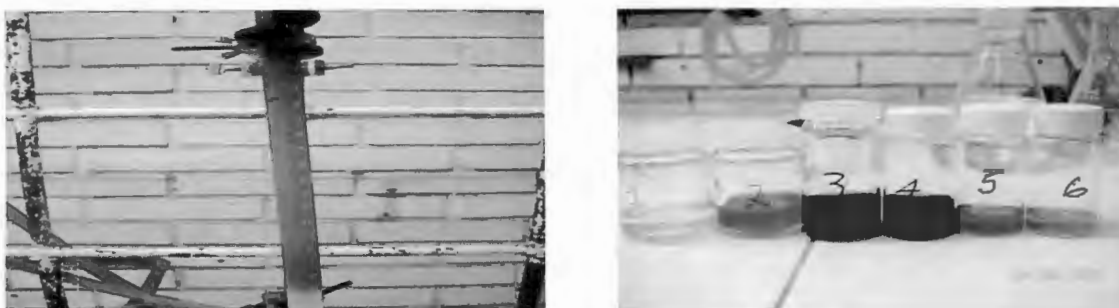


Figure 2. Purificación del compuesto RN1 y colección de las diversas fracciones

De esta columna (Figura 24) se separó el compuesto RN1 deseado y se calculó alrededor de un 20% de rendimiento en peso. El compuesto RN2 presentó un rendimiento similar mientras que el RN3 se bajó considerablemente su rendimiento. Los tres agentes de transferencia duales presentaron una coloración rojiza y una consistencia aceitosa.

Señales RMN y CG / EM asignadas al compuesto RN1

$^1\text{H-RMN}$ espectro (300 MHz, CDCl_3) de RN1: δ : 0.9-1.2 ppm (m, $2(\text{C-CH}_3)_2$); δ : 1.4 (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); δ : 3.82 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-S-C=S}$); δ : 4.11 (s, $\text{CH}_2\text{-S-C=S}$), δ : 5.07 (s, CH-O-N), δ : 7.3 (m, CH-Arilo).

$^{13}\text{C-RMN}$ espectro (65 MHz, CDCl_3) de RN1: δ : 17.5 – 32.4 ppm (C-CH_2); δ : 20.2 ppm (C-CH_3); δ : 44.7 ppm (C-S-C=S); δ : 83.6 ppm (C-O-N); δ : 122.43 ppm (C-Arilos); δ : 141.60 ppm (C-C-O-N); δ : 146 ppm (C-C=S); δ : 226.7 ppm (S-C=S).

CG / EM: Ion Molecular = 412.586, pico de base = 105; fragmentos importantes = 76; 77; 105; 156.3; 246.7.

Señales RMN y GC / MS asignadas al compuesto RN2

$^1\text{H-RMN}$ espectro (300 MHz, CDCl_3) de RN1: δ : 0.7-1.2 ppm (m, $2(\text{C-CH}_3)_2$); δ : 1.4-1.7 ppm (m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); δ : 3.7 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-S-C=S}$); δ : 4.14 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-S-C=S}$); δ : 5.07 ppm (s, CH-O-N); δ : 7.3 ppm (m, CH-Arilo).

$^{13}\text{C-RMN}$ espectro (65 MHz, CDCl_3) de RN1: δ : 17.5 – 32.4 ppm (C-CH_2), δ : 18.7 ppm (C-CH_3), δ : 44.7 ppm (C-S-C=S), δ : 83.2 ppm (C-O-N), δ : 122.43 ppm (C-Arilos), δ : 135.2 ppm (C-Cl), δ : 141.60 ppm (C-C-O-N), δ : 147.2 ppm (C-C=S), δ : 226.7 ppm (S-C=S).

CG / EM: Ion molecular 412.586; pico de base 126; pico importantes, 76; 77; 138; 157; 152.

3.6.4. Síntesis del compuesto de referencia No / 2-fenilo-2- (2, 2, 6, 6, tetrametil-1-oxipiperidino) de benzoato de etilo (FTPBE)

Se procedió a la síntesis de un compuesto de referencia. Su síntesis se efectuó en base a un procedimiento previamente descrito por C. J. Hawker (73). Los reactivos empleados fueron el Tempo, el estireno y el peróxido de benzoilo en relaciones molares: 1/ 6.5/ 1. La reacción fue llevada a cabo en un tubo schlenk. La mezcla de reacción fue desgasificada mediante el proceso de congelación-desgasificación-descongelación. El tubo fue colocado en un baño de calentamiento estabilizado a 80°C durante un tiempo de 12 horas.

La purificación de este compuesto se realizó por cromatografía en columna usando alúmina básica como fase estacionaria y cloroformo como fase móvil. Un compuesto de color amarillo y consistencia aceitosa fue aislado y analizado por las diversas técnicas espectroscópicas. La tabla 7 en la sección de resultados presenta el rendimiento del. La estructura del compuesto 2-fenil-2-(2,2,6,6 tetra metil-1-oxipiperidina de benzoato de etilo fue confirmada por RMN y GC / MS.

Señales RMN y CG / EM asignadas al compuesto 2 fenilo 2(2,2,6,6 tetrametil-1-oxipiperidina de benzoato de etilo

¹H-RMN espectro (300MHz, CCl₃D) del compuesto de referencia: δ: 0.8-1 ppm (m, 2(C-CH₃)₂); δ: 1.1-1.6 ppm (m, CH₂-CH₂-CH₂); δ: 4.58 ppm (s, CH₂-O-C=O); δ: 4.81 ppm (s, CH₂-O-C=O), δ: 5.07 (s, CH-O-N), δ: 7.17-7.48 ppm (m, CH-Arilo), δ: 7.97 ppm (d, CH-C-C=O).

¹³C-RMN espectro (65 MHz, CCl₃D) del compuesto de ref: δ: 17.7 ppm (CH₂-CH₂); δ: 20.8 ppm ((C-CH₃)₂); δ: 40 ppm (CH₂-2(C-CH₃)); δ: 60.5 ppm (C-(CH₃)₂); δ: 67.2 ppm (C-O-C=O); δ: 81.3 ppm (C-O-N); δ: 126-128 ppm (C, Estireno); δ: 133.1 ppm (C-Arilos); δ: 140.3 ppm (C-C-O-N), δ: 163.2 ppm (O-C=O).

CG / EM: Ion molecular 381.5; pico de base 104.4; picos importantes 77.3; 156.7; 225.7.

3.7. Polimerizaciones

Los tres diversos agentes duales sintetizados y caracterizados (RN1 y RN2) fueron utilizados como controladores de la polimerización de diversos monómeros. Las polimerizaciones fueron realizadas en masa (Bulk Polymerization). Para dichas polimerizaciones se utilizaron tubos de ignición de pared gruesa sellados a vacío. En ellos se colocaron las cantidades correspondientes de monómero, agente dual e iniciador y se dejó en agitación hasta lograr una disolución completa de los solutos. Se puede dar como ejemplo una solución estándar de 7 g de estireno, 0,201 g de agente RN2 y 0.0368 g de iniciador que equivale a una relación molar de 300: 2: 1. Esta solución estándar fue dividida en 5 tubos. Los tubos que contienen la solución estándar fueron desgasificados mediante un proceso de congelación-vacío-descongelación seguido de la etapa de sellado (Figura 25). Los tubos fueron colocados en un baño de calentamiento a diferentes temperaturas. La Figura (25) muestra el dispositivo que se usó para la etapa de desgasificación.



Figure 3. Etapas de desgasificación y sellado de tubos

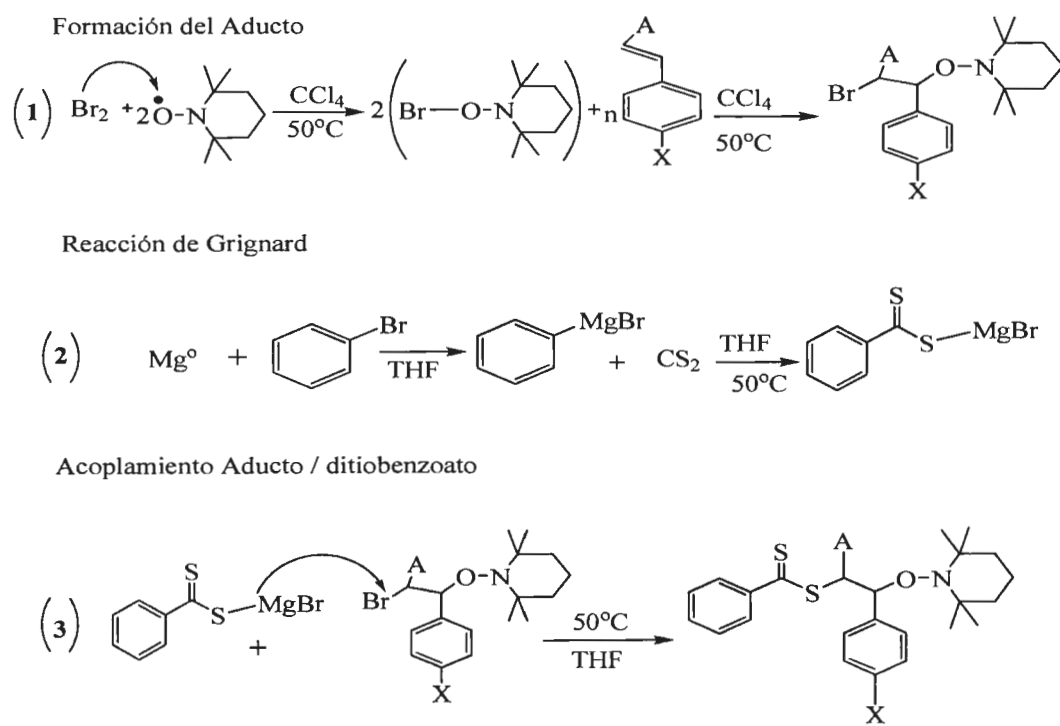
Al terminar la reacción de polimerización los tubos fueron retirados del calentamiento y enfriados para detener súbitamente el proceso de polimerización. Los productos de reacción fueron aislados de los tubos, disueltos en cloruro de metileno, precipitados en metanol, secados a vacío hasta peso constante y analizados por GPC y RMN.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La etapa más demandante del trabajo fue aquella referente a la síntesis de agentes de transferencia de cadena. Esta etapa conllevó la dificultad misma de sintetizar compuestos del tipo ditio éster, así como la etapa en la que se le unió covalentemente la funcionalidad de un controlador NMP. De los diversos intentos realizados, tres dieron buenos resultados, es decir, moléculas estables y con una muy buena pureza. En total se sintetizaron tres agentes duales RN1, RN2, RN3 y el compuesto de referencia N.

4.1. Agentes RNs y compuesto N

Los tres diferentes agentes de transferencia de cadena del tipo RAFT-NMP fueron sintetizados siguiendo el mismo procedimiento explicado en la sección experimental, la única diferencia entre las 3 síntesis fue el monómero empleado. Estireno para RN1 (X= H y A= H), 4-cloro estireno para RN2 (X= Cl y A= H) y trans-β-metilo de estireno para RN3 (X= H y A= CH₃). En la Figura 26 se presenta de manera general la ruta de síntesis empleada en los tres agentes duales.



RN1; A=H y X=H en RN2; A=H y X=Cl y RN3; A=CH₃ y X=H

Figura 1. Diversas etapas de reacción para la síntesis de los agentes RN1-RN3

La síntesis del compuesto A (Figura 27) se llevó a cabo con el propósito de hacer comparaciones con los agentes de transferencia RNs, quien tiene una estructura similar a excepción del grupo éster. De tal comparación se hicieron inferencias sobre la actividad del grupo tioéster en los RNs. La siguiente Tabla (5) resume los datos de la reacción de síntesis de los agentes duales (Etapa 1).

Tabla 1. Condiciones de reacciones para la preparación de los aductos y del compuesto de referencia

Nombre del aducto	Monómero	Relación Molar		
		Monómero	TEMPO	Br ₂
RN1-aducto	Estireno	5 (5.5166 g)	1 (1.6001 g)	1 (0.8512 g)
RN2-aducto	4- Cloroestireno	5 (7.1042 g)	1 (1.6001 g)	1 (0.8512 g)
RN3-aducto	Trans-β-metilo de estireno	5 (6.2124 g)	1 (1.6001 g)	1 (0.8512 g)
Compuesto A				
Compuesto N	Estireno	6.48 (4.34 g)	1 (1.05 g)	1 (1.55 g BPO)

El tetracloruro de carbono fue utilizado como disolvente en las preparaciones de RN1 a RN3. Se utilizaron 30 mL de agua para el lavado de la reacción y 10 mL de hexano para extraer el compuesto. T = 50°C, t = 3 horas bajo agitación constante. El compuesto A no fue lavado y se purificó directamente por cromatografía de columna.

En la Tabla 6 se reportan la relación molar de los reactivos empleados en la segunda etapa de la preparación de los agentes duales.

Tabla 2. Condiciones de reacciones de Grignard para la síntesis de los ditio ésteres

Nombre del agente	Reactivo	Relación Molar			
		Aducto	Magnesio	Bromo Benceno	Disulfuro de Carbono
RN1	Estireno	3.0122 g	1 (0.19 g)	1 (1.25 g)	1 (0.61 g)
RN2	4 Cloro estireno	3.0041 g	1 (0.18 g)	1 (1.21 g)	1 (0.59 g)
RN3	Trans-β-metilo de estireno	3.0052 g	1 (0.19 g)	1 (1.26 g)	1 (0.61 g)

Se sirvió de una solución acuosa de cloruro de amonio 5 gramos contra 50 mL de agua para lavar la mezcla formada y de 15 mL de hexano para extraer el compuesto. Se utilizó THF como disolvente para las reacciones a una T = 50°C bajo agitación constante por un t = 5 horas aproximadamente.

La síntesis de este compuesto de referencia llamado Compuesto N fue realizado en una sola etapa de reacción, en la Tabla 5 se presentan la relación molar y cantidades de

reactivos utilizados para llevar a cabo su síntesis. La Figura 27 muestra el esquema de reacción.

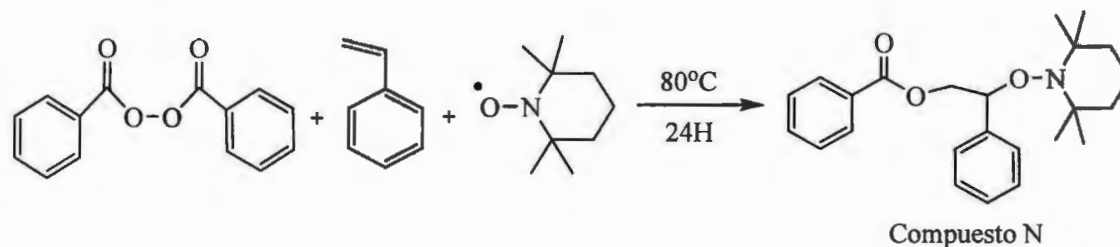


Figure 2. Síntesis del compuesto de referencia N

4.2. Purificación de los agentes

Los tres diversos agentes del tipo dual RAFT-NMP y el compuesto-A fueron aislados exitosamente por una cromatografía en columna. En la Tabla 7 se presentan los rendimientos en peso obtenido de los compuestos sintetizados. Posteriormente los agentes fueron caracterizados mediante RMN y GC / MS. Tales técnicas permitieron confirmar las estructuras.

Tabla 3. Porcentaje de rendimiento en peso de los agentes duales y referencia después de la columna

Nombre del Agente	P. M. /agente (g/mol)	Rendimiento (%)
RN1	412.59	19.95
RN2	448.08	18.21
RN3	426.58	-
Compuesto A	367.48	19.26

Se utilizó una mezcla acetato de etilo/ hexano (2/98 %V) como eluente para separar el producto final de las impurezas en caso de los agentes ditio ésteres mientras que se usó el cloroformo destilado para extraer el compuesto de referencia.

4.3.1. Caracterización del agente RN1

Las Figuras 28, 29 y 30 muestran los espectros de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y el espectro de masas del compuesto RN1 respectivamente.

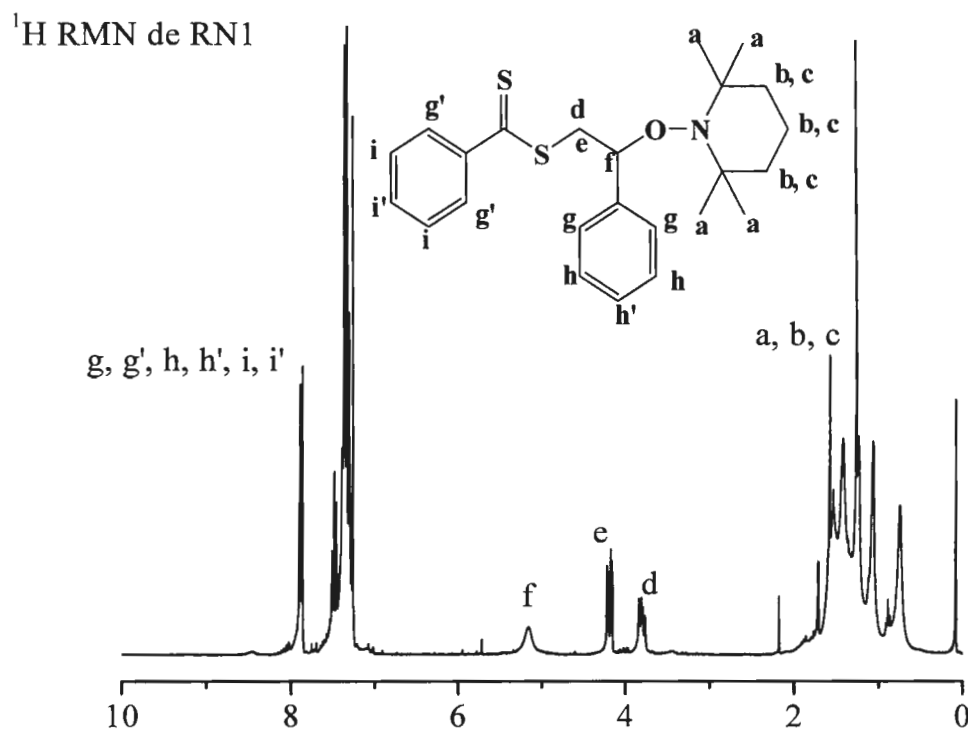


Figure 3. Espectro de ^1H RMN perteneciente a RN 1

Las señales que aparecen en el intervalo 0.5 a 1.8 ppm (a, b, c) fueron integradas a 18 protones y corresponden a los protones de la alcoxiamina. Los protones e y d fueron asignados a las señales cuyas desplazamientos son de 3.81 y 4.08 ppm respectivamente, tales señales integran para 1 y corresponden a los dos protones d y e. El protón f fue asignado al pico que aparece a 5.15 ppm y su integración es igual a uno. Los protones g, h y i corresponden a los protones de los anillos de estirenos siendo su integración igual a 10 estos aparecen entre 7.1 y 7.92 ppm.

El espectro de ^{13}C RMN se presenta en la Figura 29.

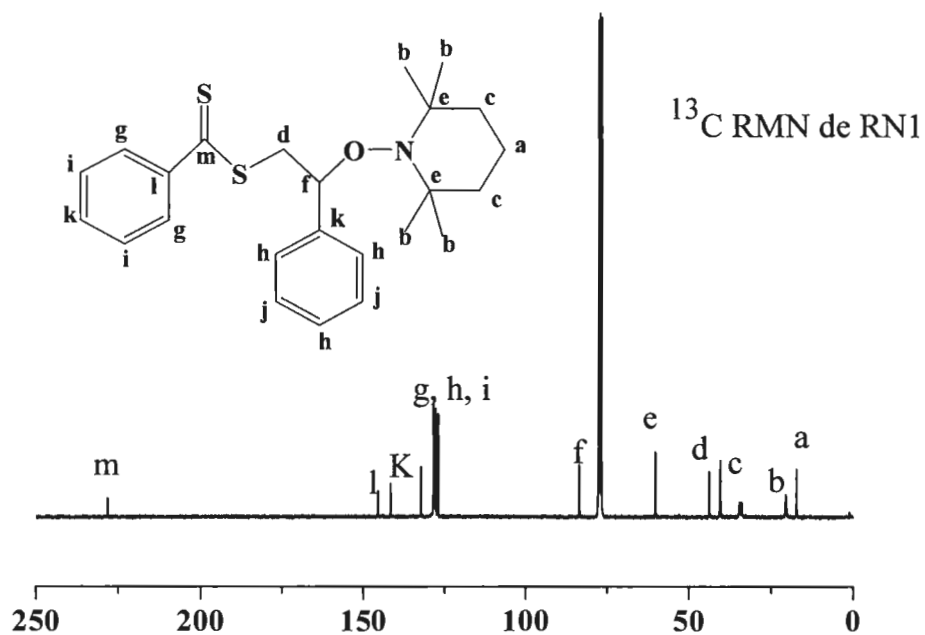


Figure 4. Espectro de ^{13}C RMN perteneciente a RN 1

Las señales a, b, c y e corresponden a los carbonos contenidos en la alcoxiamina (18.10 hasta 60.5 ppm). A 44.2 ppm aparece una señal que fue asignada al carbono d unido al ditio benzoato mientras que la señal a 86.2 ppm corresponde al carbono f. Las señales de los anillos de estirenos aparecen en el intervalo de 125 a 144 ppm. La señal característica del grupo tiocarbonyl aparece a 226.2 ppm. Este pico confirma la presencia del grupo ditio éster.

4.3.1.1. Espectro de Masa del agente RN1

La GC/MS fue utilizada para confirmar la estructura de los compuestos sintetizados. En la Figura 30 se aprecia el ión molecular M^+ a 413 m/z y se asignan las señales principales.

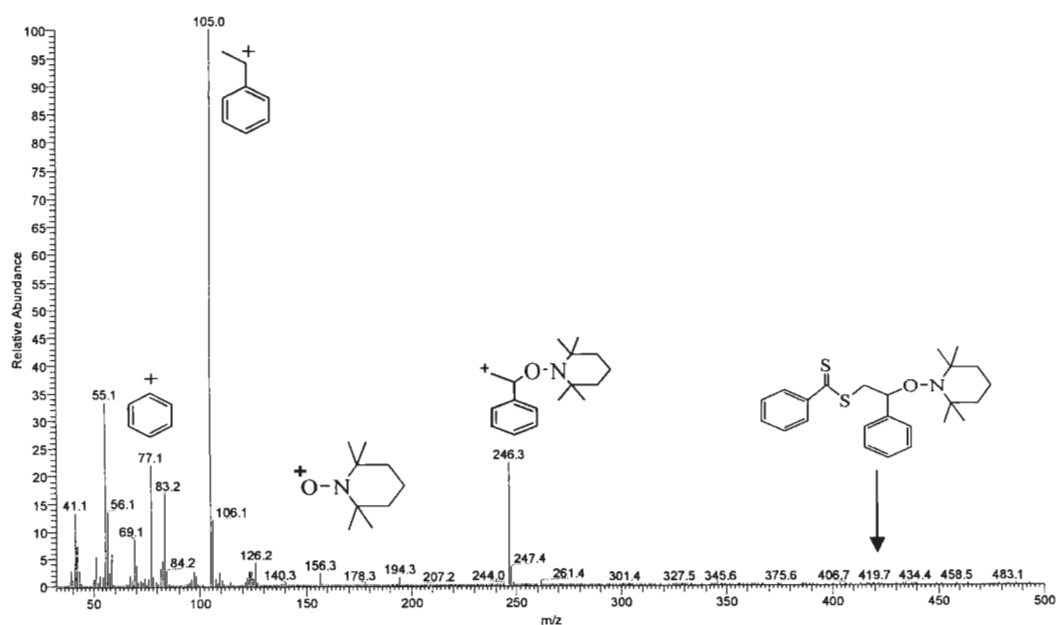


Figure 5. Espectro de masas perteneciente al agente RN 1

Los fragmentos más importantes corresponden al fragmento TEMPO a 156.3, los fragmentos de anillos bencénicos, el radical de estireno y a 246.3 un fragmento de ditio benzoato unido al radical estireno.

4.3.2. Caracterización del agente dual RN2

Los espectros de protón, de carbono y de espectroscopia de masas muestran en las Figuras 31, 32 y 33 respectivamente estos no dejan lugar a dudas de la exitosa obtención del agente RN2.

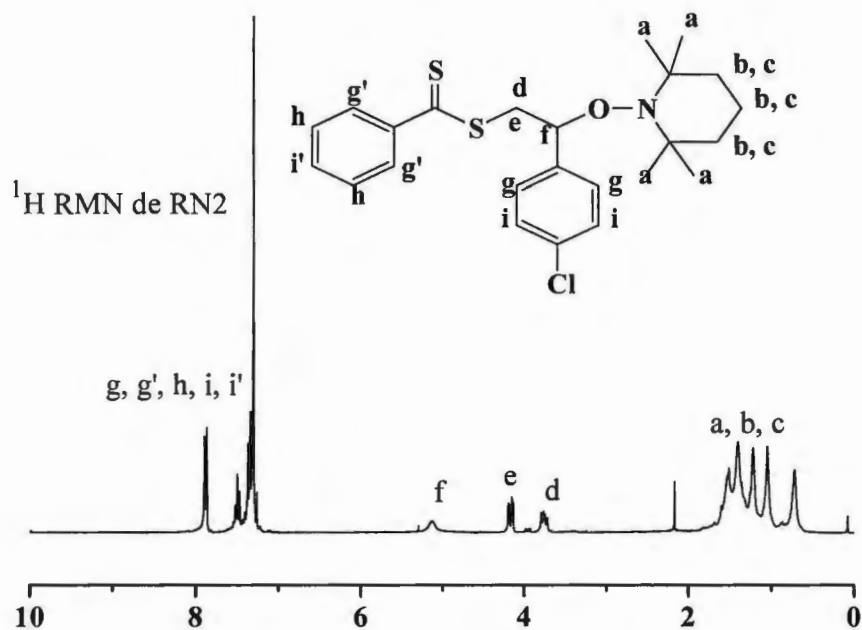


Figure 6. Espectro de ^1H RMN perteneciente a RN 2

Las señales g, h e i corresponden a los protones de los anillos aromáticos (7.1 a 7.92 ppm). La integración de estos picos fue establecida a 9. Las señales a, b y c asignadas a los protones de la alcoxiamina tuvieron una integración de 18 (entre 0.8 y 1.9 ppm). Las señales a 3.83 y 4.11 fueron asignadas a los protones e y d; la integración de cada señal fue igual a uno. La señal en f integra para 1 y corresponde al protón en la posición alfa del anillo aromático clorado.

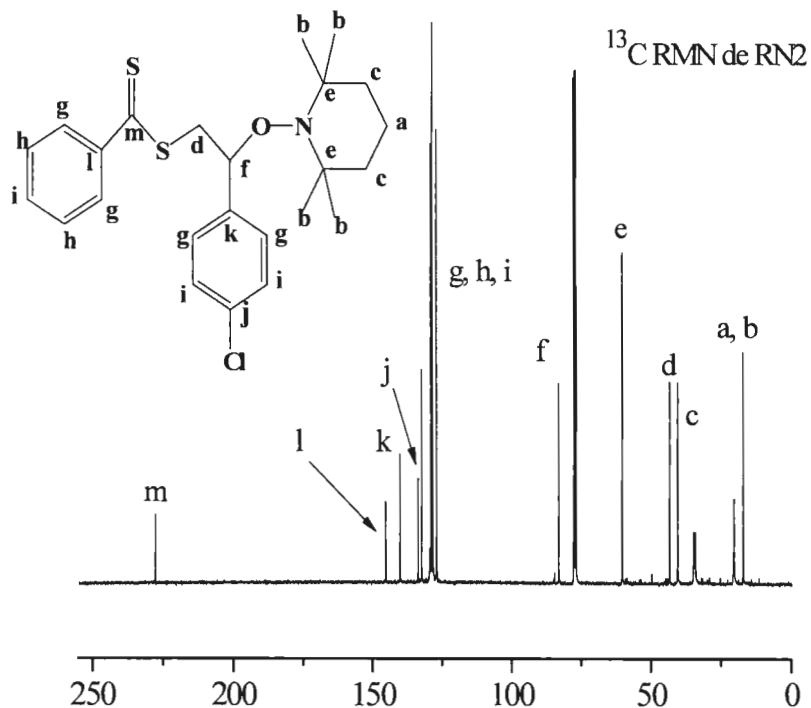


Figure 7. Espectro de ^{13}C RMN perteneciente a RN 2

En el espectro de ^{13}C -RMN, las señales de los anillos aromáticos (125 a 144 ppm) y la señal del tiocarbonilitio aparece 226.2 ppm representan la primera prueba inequívoca que confirma la estructura de RN2. Las señales a, b, c y e corresponden a los carbonos de la alcoxiamina. La señal a 44.2 ppm es asignada al carbono d mientras que la señal a 86.2 ppm corresponde al carbono f. Los carbonos cuaternarios presentan un desplazamiento a 67.2 ppm.

4.3.2.1. Espectroscopia de Masa del agente RN2

En la Figura 33 se presenta el espectro de los picos de espectroscopia de masa correspondiente al agente RN2.

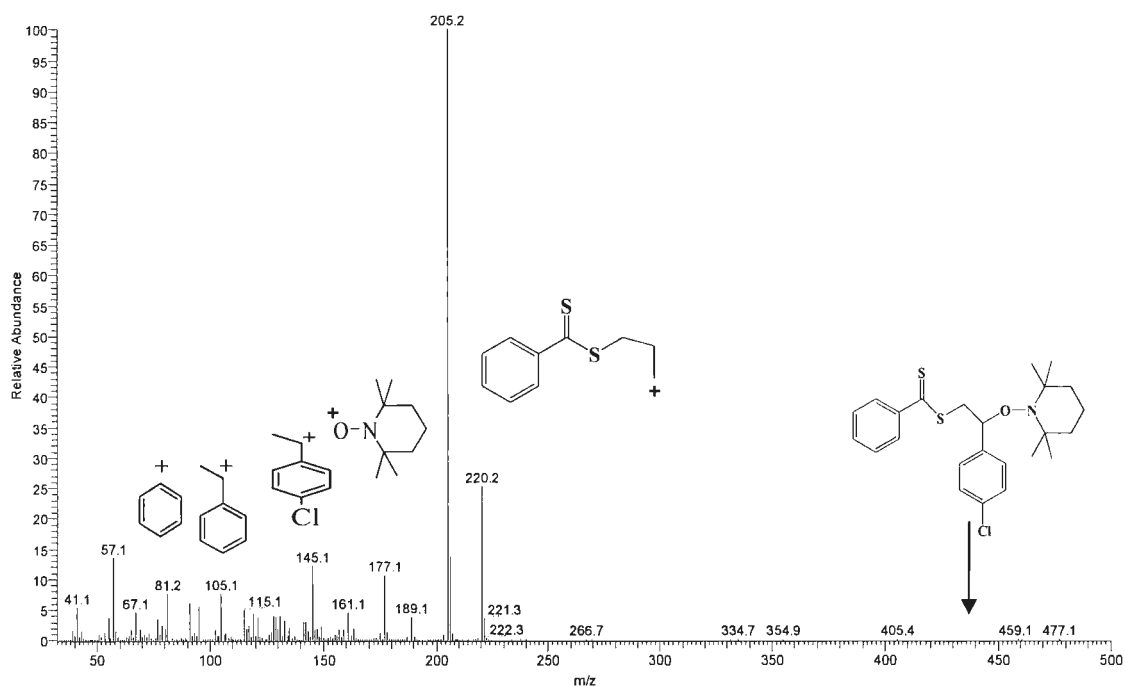
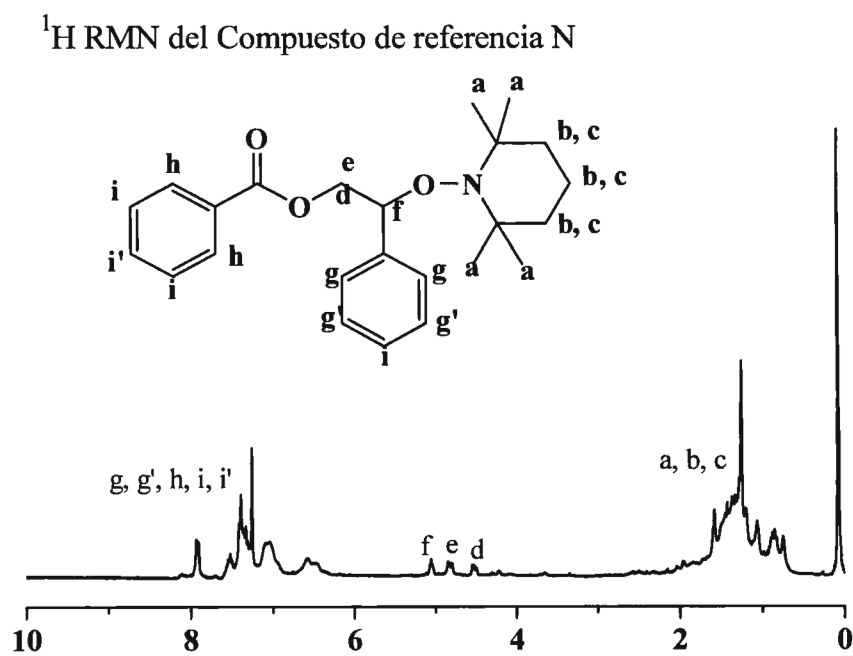


Figure 8. Espectro de espectroscopia de masas perteneciente al agente RN 2

Como se puede observar el espectro de RN2 se cuenta con ión molecular de $m/z=448.586$ y de los fragmentos más importantes a 156.5, el radical TEMPO; a 71.2 el ión benceno, a 145.1 el ión del monómero 4-cloro de estireno. Este espectro confirma la estructura de RN2.

4.3.3. Caracterización del compuesto de referencia 2-fenilo-2-(2, 2, 6, 6, tetrametil-1-oxipiperidina) de benzoato de etilo (FTPBE)

El compuesto de referencia fue sintetizado siguiendo el método reportado previamente (73). En las Figuras 34, 35 y 36 se muestran la asignación de las señales de su espectro de $^1\text{H-RMN}$. Como en los espectros de anteriores (RN 1 y RN 2) se observan las señales características de los protones d, e y f, así como los protones de los anillos aromáticos y los protones de la alcoxiamina.

Figure 9. Espectro de ^1H RMN perteneciente al compuesto N

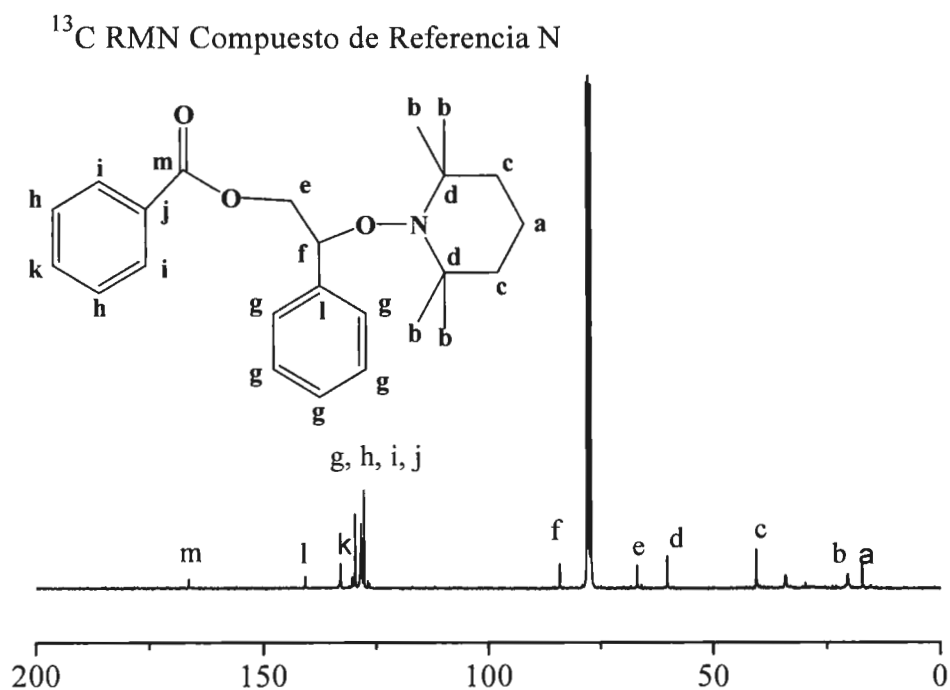


Figure 10. Espectro de ^{13}C RMN perteneciente al compuesto N

En la Figura 35 se presenta el espectro de ^{13}C RMN, en donde se puede observar una señal a 167.2 ppm asignada al carbono m. Los carbonos de los anillos aromáticos presentan señales entre 125 y 141.1 ppm. A un desplazamiento de 62 ppm se observa la señal del carbono beta del anillo aromático, mientras que el carbono f presenta un desplazamiento a 84.2 ppm. Los carbonos d alcoxiamina presenten señales a 58 ppm y el desplazamiento de los carbonos a, b y c cae entre 17.8 hasta 40 ppm.

4.3.3.1. Espectroscopia de Masa del compuesto N

En la Figura 36 se presenta el espectro de masa correspondiente al compuesto N.

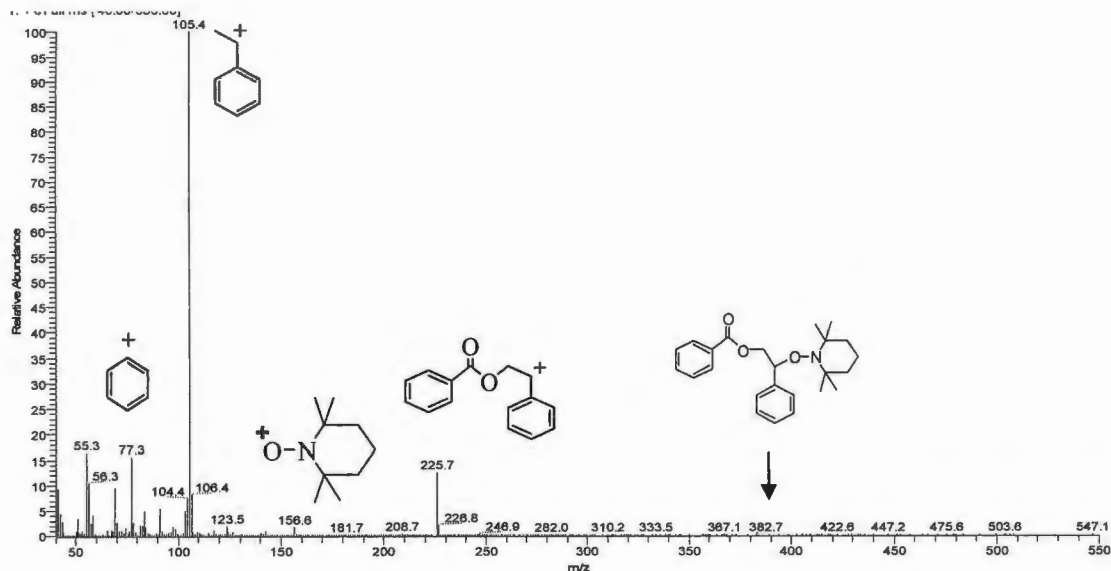


Figure 11. Espectro de espectroscopia de masas perteneciente al compuesto N

Como se observa de la Figura 36, el espectro de la referencia se cuenta con un ión molecular de 381.23 y diversos fragmentos importantes tales que el radical TEMPO a 156.56, los bencenos a 77.3 y un fragmento a 225.7 corresponde al benzoato unido al monómero de estireno.

Se logró sintetizar exitosamente agentes de transferencia duales RN1 y RN2. Estos compuestos son novedosos en el campo de las RDRP y se espera de ellos un doble funcionamiento como mediadores en la polimerización, es decir, se pueden emplear en NMP y RAFT dependiendo de las condiciones de reacción empleadas. La caracterización de tres de los agentes de control (RN1, RN2 y compuesto A) fueron exitosos y no dejan lugar a dudas de su estructura. Sin embargo, la síntesis de tercer agente dual con monómero trans- β -metilo de estireno no fue exitoso. Se llevó a cabo la síntesis pero tanto los espectros de RMN que espectroscopia de masa no presentaron los picos esperados y además el compuesto se descompuso durante la purificación. Por lo tanto, se sirvió de resultados de esos tres agentes de transferencia sin considerar la caracterización del agente RN3.

4.5. Polimerizaciones de diversos monómeros utilizando los agentes de control RN

Cabe mencionar que una polimerización con características *vivientes* se caracteriza por un excelente control ejercido por los agentes de transferencia sobre la polimerización. El efecto controlador de los dos distintos agentes RN se pondrá de manifiesto en las siguientes experimentaciones de polimerización en masa del estireno y el acrilato de butilo, así como copolímeros de ellos.

4.5.1. Polimerización de Estireno con los agentes RN1 y RN

Se llevaron a cabo una serie de reacciones que involucraron a los dos primeros agentes duales sintetizados; RN1 y RN2, utilizando estireno como monómero, AIBN como iniciador y una temperatura de 60°C. Estos primeros experimentos tuvieron la finalidad de hacer una evolución de la polimerización por los agentes duales bajo condiciones típicas de una polimerización RAFT. En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos a partir de esta serie de reacciones.

Tabla 4. Polimerización de Estireno regulada por RN1 y RN2, AIBN como iniciador (650:1:1)

Condiciones: Monómeros/ Agente RAFT/ Iniciador: 650: 1: 1					
	Tiempo (h)	Conversión(%)	Mn (g/mol)	PDI	Mn Teórico (g/mol)
PS1-RN 1	3	11.79	20,273	1.668	6679
	7	22.76	26,669	1.96	12890
	12	40.96	36,195	1.884	23200
	24	59.65	38,483	1.855	33784
	32.5	71.38	51,630	1.846	40430
PS1-RN 2	3	14.13	23,839	1.826	8001
	7	25.5	30,970	1.94	14444
	12	41.28	38,991	1.958	23380
	24	64.38	41,460	1.939	36460
	32.5	84.46	55,954	2.056	47834

Temperatura de 60°C, usando tubos de ignición como reactores, el Mn fue calculado por GPC y la conversión por gravimetría.

Unas de las características más buscadas en una RDRP es la evolución lineal del peso molecular con la conversión, la predicción del peso molecular y estrechas polidispersidades. De manera general en los resultados mostrados en la Tabla 8 se observan conversiones entre un 12 hasta un 84 %, altos pesos moleculares con respecto al peso teórico pero con una evolución positiva e índices de polidispersidad cercanos a 2, lo

cual sugiere un lento intercambio del grupo controlador entre las especies activas y las *durmientes*.

En la Figura 37 se presentan las curvas que relacionan la conversión contra el tiempo de polimerización, así como también el peso molecular con respecto a la conversión para las dos series de polimerizaciones del estireno reguladas con RN1 y con RN2. La curva de conversión muestra que no existió un periodo de inhibición. El M_n teórico se encuentra por arriba del experimental lo cual se puede explicar por una pérdida del control ocasionada por la alta relación monómero-agente dual.

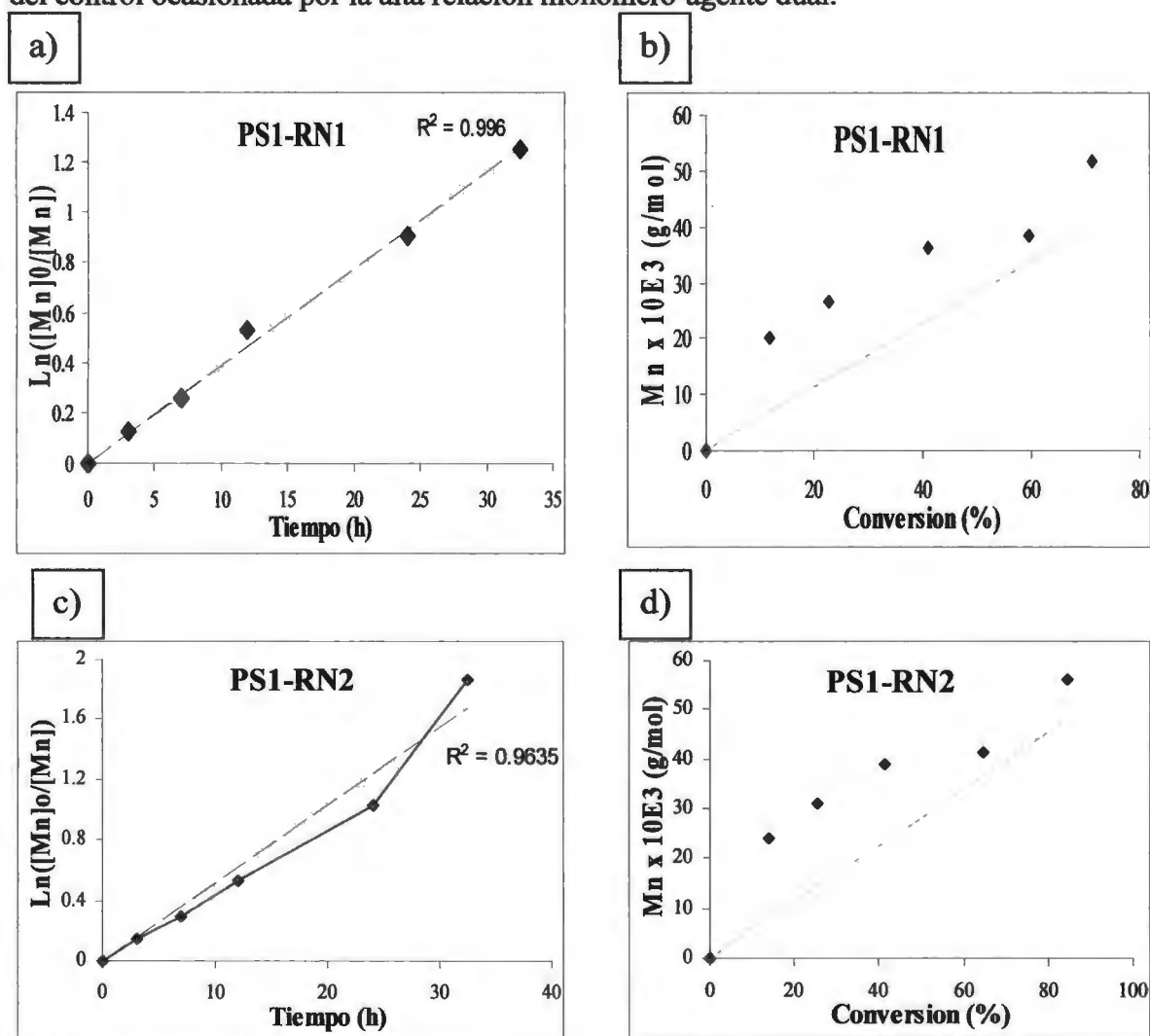
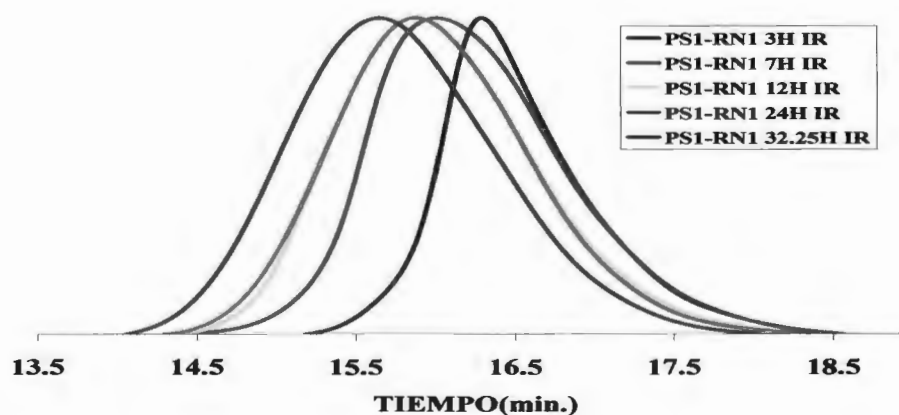


Figura 12. PS1-RN1, a) Tiempo vs Conversión, b) M_n vs Conversión; PS1-RN2, c) Conversión vs Tiempo, d) Conversión vs M_n

Las cromatogramas de la Figura 38 muestran que las polimerizaciones tienen un carácter *viviente* PS1-RN1 y PS1-RN2, es decir, se observa un claro desplazamiento de las curvas hacia mayores pesos moleculares conforme avanza la polimerización, y manteniendo prácticamente la misma polidispersidad.

Cromatogramas de PS1-RN1



Cromatogramas de PS1-RN2

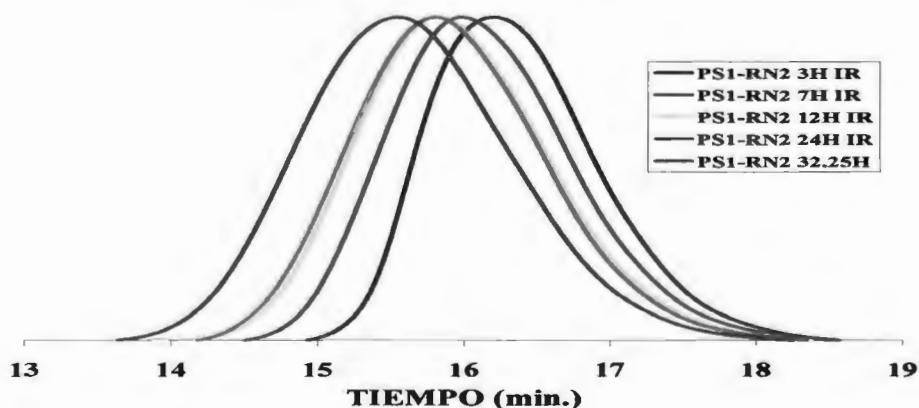


Figura 13. Curvas de elución cromatográfico para los experimentos PS1-RN 1 y PS1-RN 2; T = 60°C; 650/1/1; polímero sin precipitar

Con el propósito de mejorar el control ejercido por los agentes RN1 y RN2 en la polimerización se aumentó su relación con respecto al iniciador y se disminuyó la concentración de monómeros. Así pues en un nuevo experimento, se siguió utilizando estireno como monómero, RN1 y RN2 con agente de control y AIBN como iniciador. La relación molar fue de 300: 2: 1 y se mantuvo la misma temperatura de polimerización (60°C). En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos en esta serie de reacciones de polimerización.

Tabla 5. Polimerización de Estireno regulada por RN1 y RN2, AIBN como iniciador (300: 2: 1)

Condiciones : Monómeros / RN 1 o RN2 / Iniciador: 300: 2: 1					
	Tiempo	Conversión	PM	PDI	Mn Teórico (g/mol)
PS2-RN 1	3	2.99	780	N/A	488
	7	18.06	4,050	1.28	2950
	12	30.02	7,665	1.63	4904
	24	48.29	15,105	1.65	7888
	32	54.19	14,429	2.13	8852
Condiciones : Monómeros / Iniciador / RN 2: 300: 1: 2					
	Tiempo	Conversión	PM	PDI	Mn Teórico
PS2-RN 2	3	6.44	2,081	1.38	1006
	7	11.33	4,770	1.81	1770
	12	20.82	7,578	2.01	3253
	24	35.97	10,938	2.12	5619
	32	49.05	12,961	2.19	7663

Temperatura de polimerización 60°C usando tubos de ignición como reactores, el Mn fue calculado por GPC mientras que la conversión calculada por gravimetría.

Se puede observar de la Tabla 9, los resultados obtenidos de la polimerización del estireno con los agentes de control RN1 y RN2. En la nueva relación molar de reactivos. En estas condiciones, se observa una mejora considerable del índice de polidispersidad a bajas conversiones, pero también un incremento de ese valor con la conversión. Es notorio por otro lado la discordancia entre el Mn experimental y el Mn teórico.

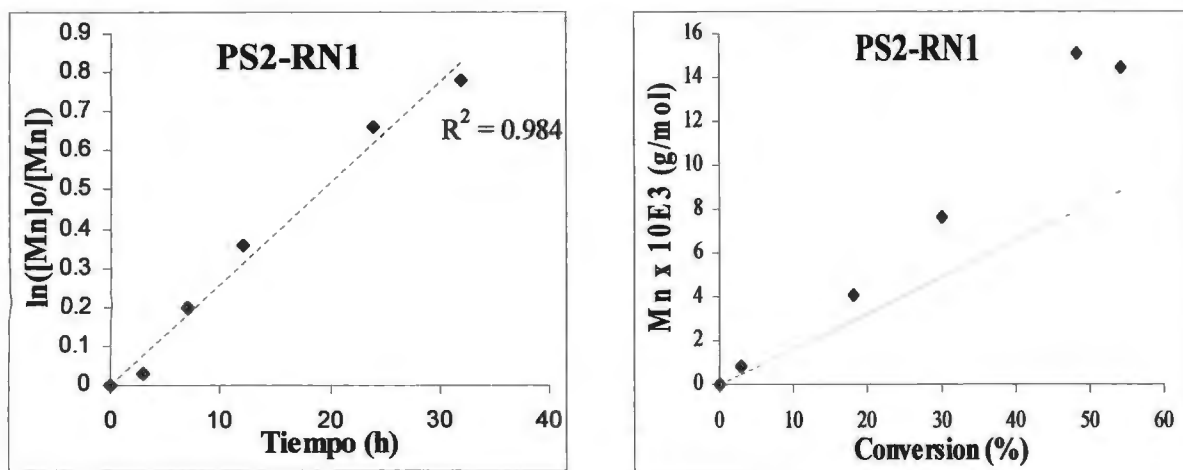


Figura 14. PS2-RN1, a) Tiempo VS Conversión; b) Mn VS Conversión

En efecto, mientras que la conversión contra tiempo del PS2-RN1 muestra una tendencia muy lineal, la línea del peso molecular Mn con respecto al peso teórico muestra una desviación significativa Figura 39.

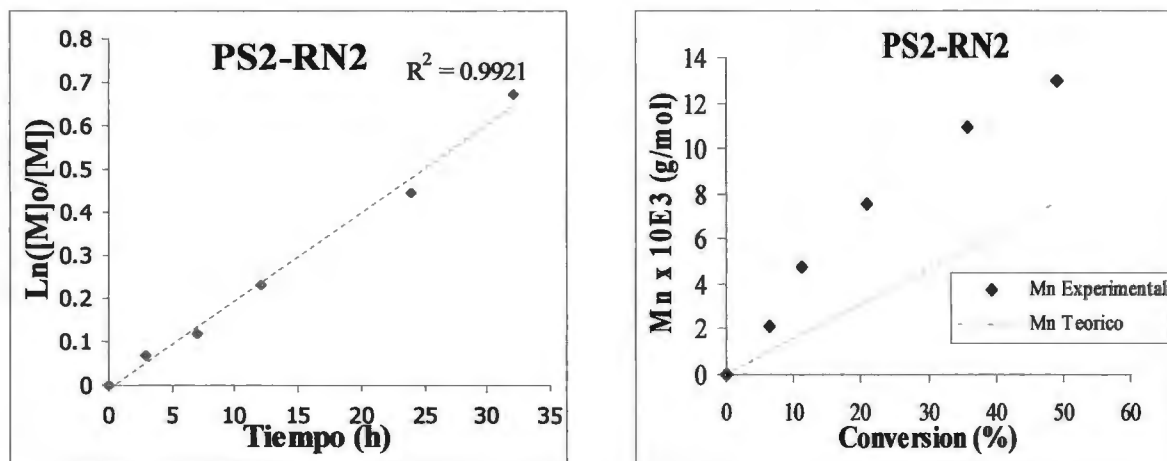


Figura 15. PS2-RN2, a) Tiempo VS Conversión; b) Mn VS Conversión

En la Figura 40 se presentan los resultados del experimento llevado a cabo con RN2 donde se puede observar igualmente un comportamiento lineal de la conversión con respecto al tiempo de polimerización. Por otro lado, la curva de peso molecular contra

conversión exhibe un incremento de los valores experimentales, pero estos son aproximadamente el doble en comparación con el peso molecular teórico.

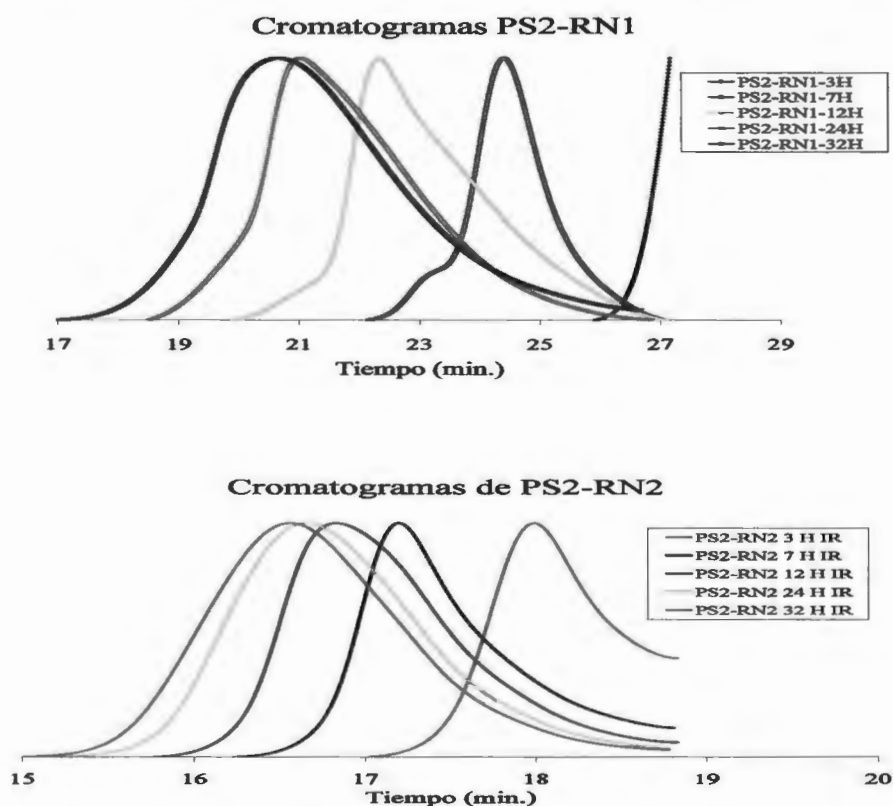


Figura 16. Cromatogramas de PS2-RN 1 y PS2-RN 2, $T = 60^{\circ}\text{C}$; 300/2/1; polímeros sin precipitar

Al examinar los cromatogramas de las diversas muestras tomadas durante el experimento PS2-RN1, se puede observar un claro desplazamiento de los cromatogramas hacia mayores pesos moleculares conforme avanza la reacción, siendo este comportamiento el buscado en las RDRP (Figura 41). Las polidispersidades fluctuaron entre 1.28 y 2.12. Se observa un comportamiento igual para la experimentación PS2-RN2 donde sus cromatogramas desplazan hacia mayores pesos moleculares. El índice de polidispersidad varía entre 1.38 hasta 2.19. Cabe destacar que los cromatogramas mostrados correspondiente al PS2RN2 no fueron purificados por precipitación lo que puede tener efecto los promedios de peso molecular a la baja.

La polimerización del estireno utilizando RN1 y RN2 no mostró un perfecto control, es decir, el M_n experimental varió considerablemente con respecto al teórico y las polidispersidades generadas fueron superiores a 1.5. Lo anterior nos incitó a utilizar RN1 y RN2 bajo otras condiciones de reacción como por ejemplo disminuir la relación molar agente/iniciador para favorecer un mejor control de la polimerización o utilizar el grupo alcoxiamina como iniciador. A pesar del pobre control ejercido por RN1 y RN2 en la polimerización de estireno a 60°C , sí hubo algunas características distintivas de las RDRP, como por ejemplo una reducción del peso molecular en comparación con un experimento de referencia (PS Blanco, Tabla 8), un incremento del M_n conforme se avanzaba en la reacción y una coloración rojiza presente en los polímeros y que es distintiva de los agentes duales (ver Figura 42).



Figura 17. Polímeros funcionalizados con coloración rojiza de ditio ésteres

4.6. Mecanismo de la polimerización NMP de estireno mediada con RN y compuesto N

Se describió inicialmente que los agentes de transferencia sintetizados poseen dos grupos funcionales los cuales le dan una característica dual al agente (RAFT y NMP). Con los resultados mostrados anteriormente (polimerizaciones a 60°C) se utilizó y comprobó la capacidad del grupo ditio éster para controlar la polimerización RAFT. Lo siguiente fue demostrado que la funcionalidad alcoxiamina funciona efectivamente. A continuación en las Figuras 46 y 47 se muestran dos probables mecanismos de la polimerización del estireno a 120°C , tanto del compuesto N de referencia, como de los ditio ésteres.

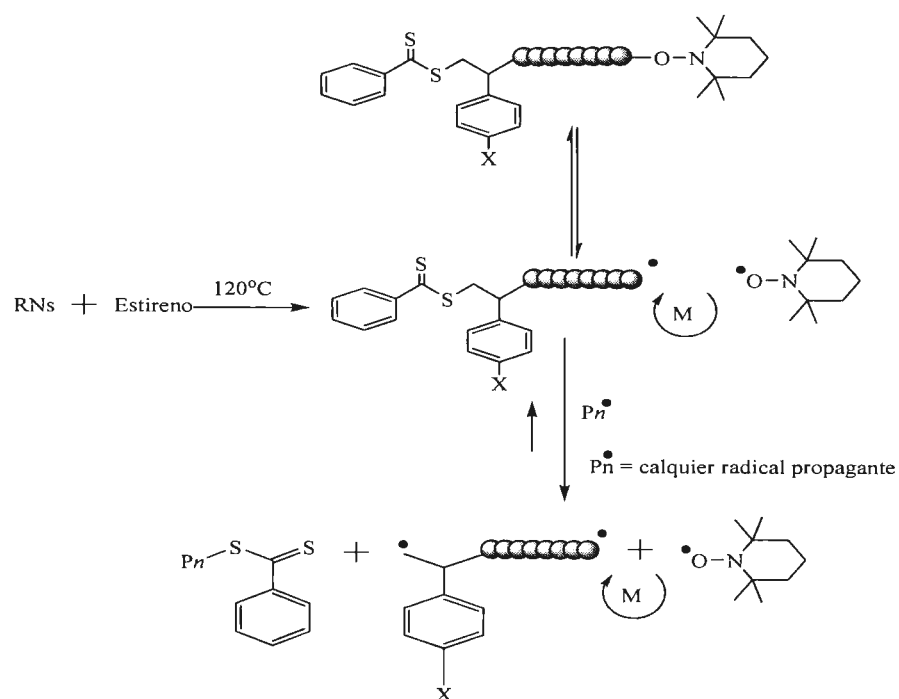


Figura 18. Mecanismo de polimerización NMP activado por RN1 y RN2

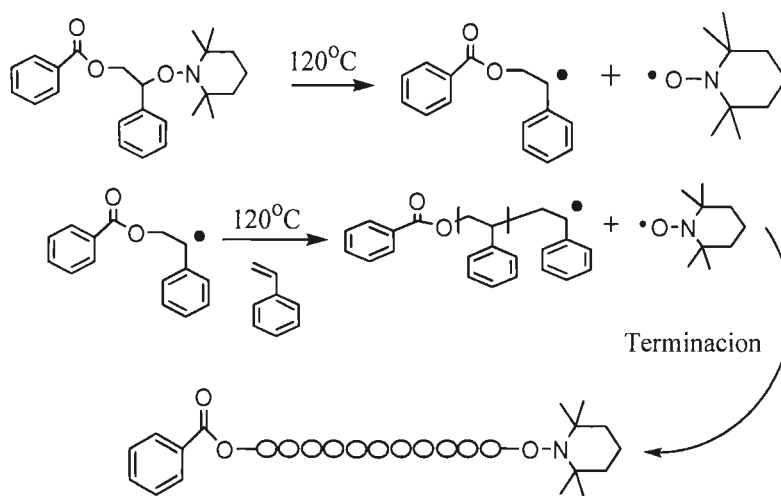


Figura 19. Mecanismo de polimerización NMP para el compuesto N

La Figura 43 muestra la polimerización del estireno a una temperatura de 120°C . Se asume que a estas condiciones se libera el radical estable TEMPO. Asimismo el grupo ditioéster es activado por macrorradicales en crecimiento. En este esquema se puede visualizar que los RNs son activados por ambos lados y generan un crecimiento con el radical resultante aunque el crecimiento no sea necesariamente simultánea en las

extremidades. La diferencia más significativa con el mecanismo mostrado en la Figura 44 es que debido a la estabilidad del grupo benzoato del compuesto N, éste solamente generará el crecimiento de la cadena hacia el extremo donde libera el grupo radical TEMPO.

4.6.1. Polimerización del estireno a 120°C utilizando RN1, RN2 y el compuesto N

Se llevaron a cabo polimerizaciones en masa del monómero estireno utilizando los dos agentes de control RN1, RN2 y el compuesto N. Para comparar se realizó también una polimerización térmica del estireno en presencia de TEMPO con la relación molar S/TEMPO =200/1. En el caso de los agentes duales y el compuesto N se usó la misma relación molar. La iniciación se dio térmicamente por lo que no hubo necesidad de utilizar un compuesto generador de radicales libres. En la Tabla 10 se presentan los resultados que se obtuvieron a partir de esta serie de experimentos.

Tabla 6. Polimerización de Estireno regulada por RN1 y RN2, iniciación térmica (200:1)

Condiciones: Monómero / Agente RNs, Compuesto N y Tempo: 200: 1					
	Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn (g/mol)	PDI	Mn Teórico (g/mol)
<i>PS Blanco</i>	2	33.47	208370	1.93	N/A
PS3-RN1	2	16.78	7,103	1.554	3494
	4	33.71	19,267	1.201	7017
	8	51.97	26,317	1.305	10819
	16	64.04	32,169	1.272	13327
	20	69.60	31,914	1.287	14489
	24	74.01	33,611	1.283	15408
PS3-RN 2	2	20.86	5,426	1.504	4344
	4	35.09	10,630	1.505	7307
	8	55.44	17,822	1.225	11544
	16	65.38	18,245	1.364	12612
	20	71.83	23,327	1.37	14955
	24	74.78	23,736	1.204	15570
Compuesto N	2	4.68	1,005	1.12	962
	4	15.87	3,635	1.31	3258
	8	38.79	7,702	1.321	7963
	20	58.94	11,764	1.245	12099
	24	71.59	14,702	1.259	14696
PS-Tempo	2	0	0	N/A	0
	4	0	0	N/A	0
	8	0.091	0	N/A	19
	16	18.93	5,031	1.262	3960
	24	40.43	15,233	1.324	8442

- Polimerización iniciada térmicamente en casos de agentes de control y del estireno sin agente, Temperatura 120°C, tubos de ignición como reactores, conversión calculada por gravimetría y los pesos moleculares de promedio pos GPC

En cada una de las cuatro cinéticas fueron tomadas 5 alícuotas a tiempos distintos de la polimerización, estos tiempos van desde las 2 hasta las 24 horas. Un aspecto importante que caracteriza una polimerización controlada es su índice de polidispersidad, éste debe encontrarse entre 1.01 y 1.5. De manera general los índices de polidispersidad mostrados en todos los experimentos de la Tabla 10 caen dentro de ese rango indicando que hubo control en la polimerización. Las polidispersidades y los pesos moleculares M_n de una cinética del compuesto A fluctúan respectivamente: 1.12 hasta 1.321 y 1005 hasta 14702 g/mol siendo estos muy próximos de los valores teóricos. Considerando los resultados del agente RN1, sus pesos moleculares de promedio varían entre 7103 hasta 33611 g/mol mientras que sus índices de polidispersidades fluctúan entre 1.28 al 1.55. Con los mismos intervalos de tiempo de polimerización se obtuvo para el agente de control RN2 pesos moleculares de promedio entre 5426 hasta 23736 g/mol y sus índices de polidispersidades fluctuaron entre 1.20 y 1.50. En caso de la polimerización de estireno con radicales TEMPO, se observa un periodo de inhibición y las variaciones de pesos moleculares entre 5031 y 15233 g/mol con polidispersidad en el intervalo de 1.26 e 1.32.

Este efecto de inhibición se encuentra relacionado con la cantidad de TEMPO presente en la reacción de polimerización, el cual atrapa de maneras inmediatas aquellas radicales formados de la iniciación térmica del estireno, y no es hasta que todo el radical TEMPO haya reaccionado cuando de comienzo la polimerización regulada por el mecanismo de NMP.

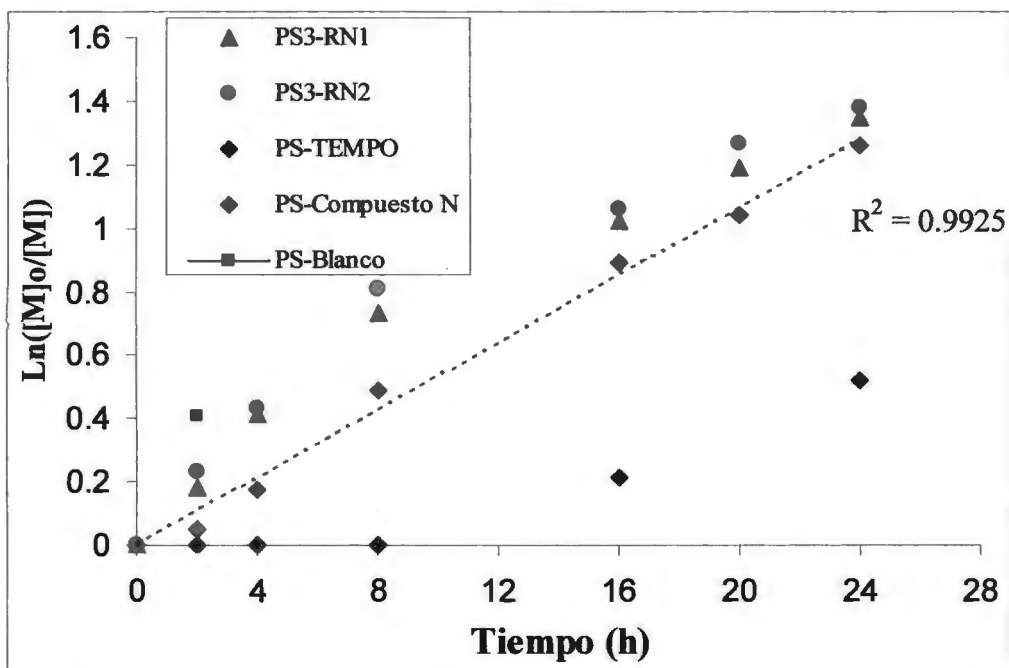


Figura 20. Relación Conversión VS tiempo de PS3-RN1, PS3-RN2, PS-Compuesto N, PS-TEMPO y PS-Blanco a 120°C

En la Figura 45 se presentan las gráficas de conversión vs tiempo de PS3-RN1, PS3-RN2, PS-Compuesto N, PS-TEMPO y PS-Blanco cuyos datos fueron extraídos en la Tabla 10. La inhibición que sufrió la polimerización de estireno en presencia de los radicales TEMPO era esperada. La evolución de la conversión fue similar para el caso del PS3-RN1 y PS3-RN2 alcanzando conversiones máximas aproximadas al 75% en 24 horas, mientras que el compuesto N confirió un ligero efecto de retardación a la polimerización alcanzando en el mismo tiempo una conversión aproximada del 70%. Un detalle importante es la alta conversión (33.47%) de PS-Blanco al mismo tiempo de polimerización con los otros agentes de control llegaron a un 16 al 20 % de conversión en caso de PS3-RN1 y PS3-RN2 mientras que la PS-Compuesto N tuvo un 4.68% de conversión.

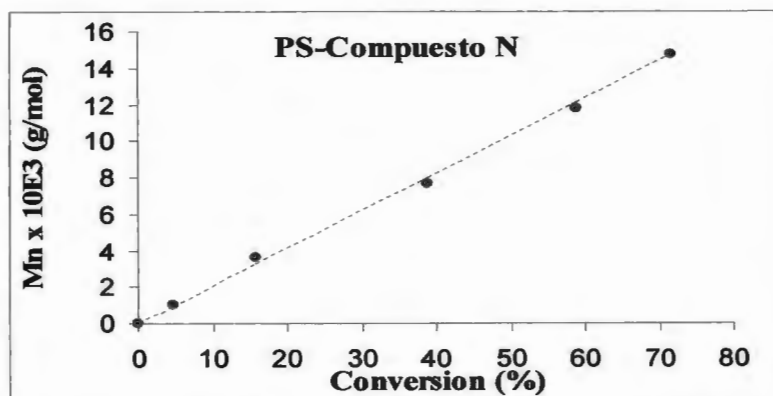


Figura 21. PS-Compuesto N: Mn Teórico VS Mn Experimental

Al analizar la Figura 46 de Mn vs conversión de la polimerización regulada por el compuesto N se evidencia una perfecta correlación entre el Mn experimental y el teórico, mientras una desviación de esa relación es observada para el caso de RN1 y RN2 (Figura 47). Esta desviación se puede explicar a través del mecanismo propuesto de la polimerización de los RNs a 120°C donde las cadenas crecen en ambas extremidades casos de los experimentos PS3-RN1 y PS3-RN2.

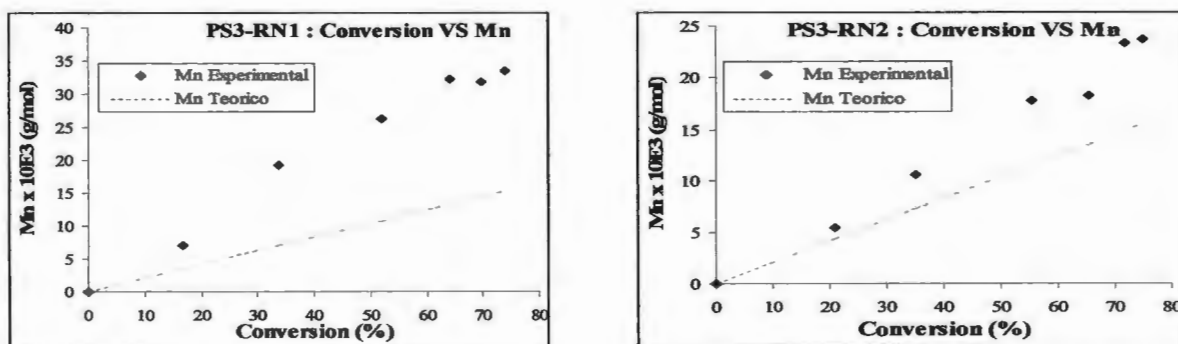
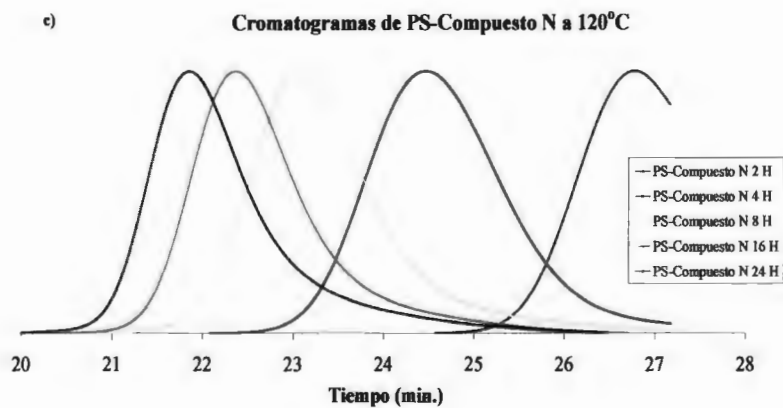
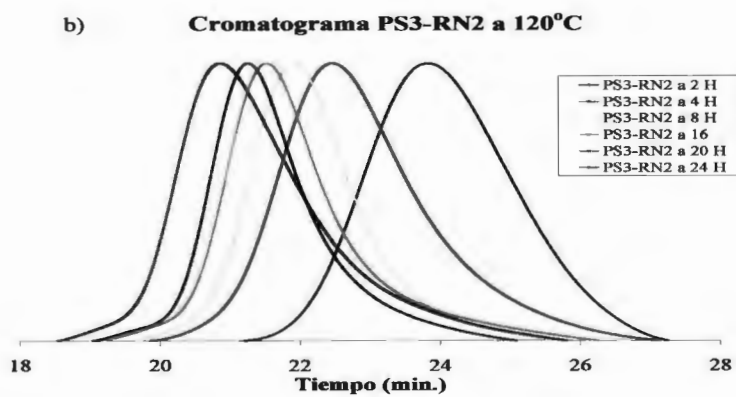
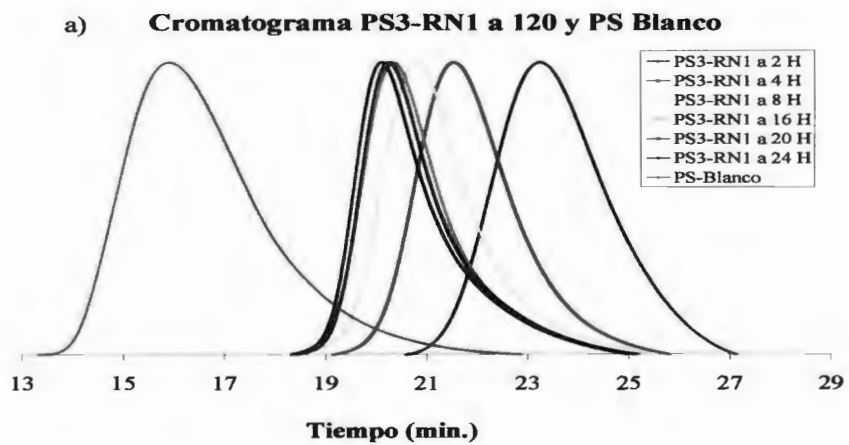


Figura 22. Conversión VS Mns de PS3-RN 1 y PS3-RN 2

Al analizar las Figuras 48 a, b, c y d, se demuestra un excelente desplazamiento en todas las cromatogramas de los distintos experimentos PS3-RN, PS3-RN2, PS-Compuesto N y PS-TEMPO. De la figura 51 a, se observa para el experimento PS3-RN1, todas las curvas son mono modales sin embargo en las últimas 2 curvas se detectan un mayor número de cadena con pesos moleculares de promedio más similares o cercanas. Es decir parece haber una desaceleración del crecimiento.



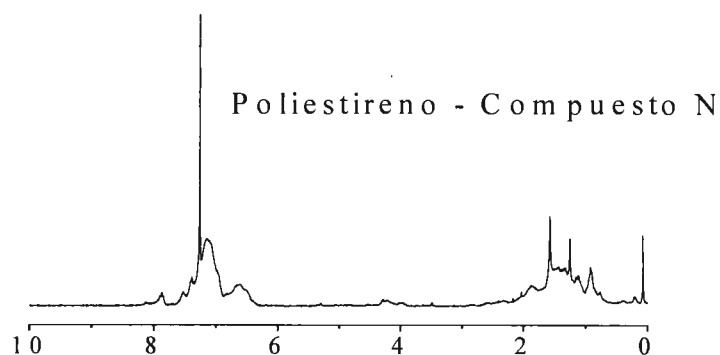


Figura 25. Espectro de ^1H RMN como evidencia de la funcionalidad de los polímeros producidos

4.7. Extensión de cadenas de homopolímeros PSRN2 (60 y 120)

4.7.1. Extensión de cadena de polímeros PSRN2

Las extensiones de cadena de algunos poliestirenos funcionalizados con ambos grupos controladores RAFT-Nitróxido fueron llevadas a cabo para comprobar su carácter *viviente*.

Los experimentos mostrados en la Tabla 11 corresponden a extensiones de cadena realizadas a poliestireno (PSRN2) obtenidos a 60°C con el agente RN2 cuyo peso molecular promedio es igual a 12969 g/mol y su índice de polidispersidad es de 1.82. Primeramente, se realizó una extensión a 60°C con monómero de estireno sin AIBN y este polímero fue nuevamente extendido a 120°C . Por otro lado, se realizó también una extensión del PSRN2 a 120°C (Figura 51). Con el mismo polímero (PSRN2), se realizó también otra secuencia de polimerización. Se empezó por una extensión a 60°C con AIBN seguida por una polimerización a 120°C del polímero extendido previamente (Figura 52). Al igual que la primera secuencia, el polímero PSRN2 fue extendido directamente a 120°C . Los distintos resultados obtenidos fueron agregados a la Tabla 11.

Tabla 7. Resultados de la extensión de PSRN2

Condiciones de extensión de cadena de PSRN2						
	Tiempo (h)	Relación W*	% Solidó	Conversión (%)	Mn (g/mol)	PDI
PSRN2	23	0/100	N/A	39.41	12,969	1.82
PSRN2/PS (E1)	43	15.97/84.04	41.62	30.52	26,331	2.73
PS/PSRN2/PS (E2)	2	14.47/85.53	41.01	31.03	56,765	1.926
PSRN2/PS120 (E3)	3	15.97/84.04	60.57	44.59	29,963	1.543
PS/PSRN2/PS (E4)	15	1.5/84.5/1	47.39	37.75	35,142	3.46
PSRN2/PS120 (E5)	2	13.86/86.14	43.83	34.79	88,250	1.79

Para las extensiones, se usaron tubos de ignición como reactores, conversión calculada por gravimetría y Mn calculado por GPC. Relación W* indica la relación en peso entre macroagente / monómero Estireno

Las cromatogramas de las Figuras 51 y 52 describen el comportamiento de las extensiones de cadena para PSRN2. La primera Figura 51 indica los efectivos desplazamientos de las curvas de peso molecular al ser sometido a extensión de cadena. A excepción del experimento llevado a cabo a 60°C sin AIBN, se observa un excelente desplazamiento hacia alto peso molecular lo que indica que el polímero PSRN2 es aun activo en la polimerización.

Cromatogramas de la extensión de PSRN2 (60°C sin AIBN y 120°C).

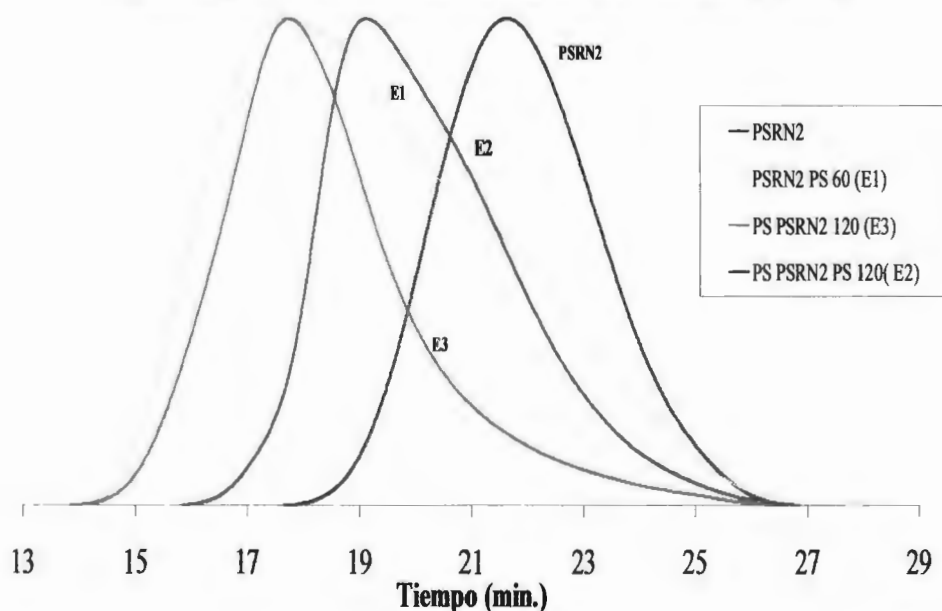


Figura 26. Cromatogramas de extensiones de cadena de PSRN2 con AIBN

reacción de las extensiones de cadena realizadas, es decir, la extensión a 60°C con estireno y AIBN (E6) y otra sin AIBN a 120°C (E7). En caso de la extensión con acrilato de butilo (formación de copolímero en bloques) se utilizó a partir de un poliestireno formado con RN2 ($M_n = 18722$ g/mol y de PDI = 1.22) denominado PS3RN2 (2). Para estos experimentos se utilizó tolueno destilado como disolvente (relación en volumen 5:1) en un primer lugar a 60°C con estireno y AIBN, y separadamente sin AIBN a 120°C.

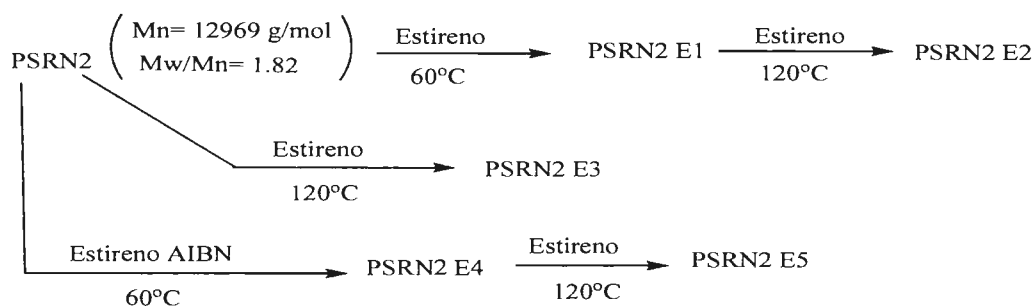


Tabla 8. Extensión de cadena del PS3RN2 (1 y 2)

Condiciones de extensión de PS3RN2 (120)						
	Tiempo (h)	Relacion W *	% Solido	Conversion (%)	Mn (g/mol)	PDI
PS3RN2 (1)	4	0/100/0	N/A	35.09	10,630	1.5
PS3RN2/PS/AIBN (E6)	2. 15	31.14/68.35/0.51	54.40	34.029	12,243	1.80
PS3RN2/PS120 (E7)	11. 30	13.02/86.98	30.92	20.574	27,147	1.38
PS3RN2 (2)	8	0/100/0	N/A	55.44	17,822	1.22
PS3RN2/PBA/AIBN (E8)	2. 15	38.81/60.82/0.32	63.12	39.979	21,638	2.31
PS3RN2/PBA120 (E9)	11. 30	15.11/84.88	52.29	43.791	25,906	2.88

Temperatura de polimerización 60°C y 120°C, tubos de ignición como reactores, conversión calculada por gravimetría y los pesos moleculares de promedio pos GPC. * Relación en peso entre macroagente, monómeros (estireno y acrilato de butilo) e iniciador

En la Figura 53a se muestran los diversos cromatogramas correspondientes a los polímeros extendidos con estireno y la Figura 53b aquellos extendidos con el BA, así como los precursores respectivos. Los cromatogramas de los polímeros extendidos muestran un claro desplazamiento hacia mayores pesos moleculares con respecto a sus predecesores. En la extensión de cadena de un poliestireno (PS3RN2) a 60°C con estireno (E6), se puede observar un ensanchamiento de la curva, lo cual se explica por un aumento de los números de cadenas muertas y la baja efectividad del fragmento RAFT bajo esas

condiciones. Por otro lado, cuando este mismo polímero PS3RN2 se ve extendido a 120°C con estireno (E7) se observa un desplazamiento de la curva hacia mayores pesos, así como una disminución de su índice de polidispersidad hasta alcanzar un valor de 1.38. Esto indica que la alcoxiamina funciona aun efectivamente.

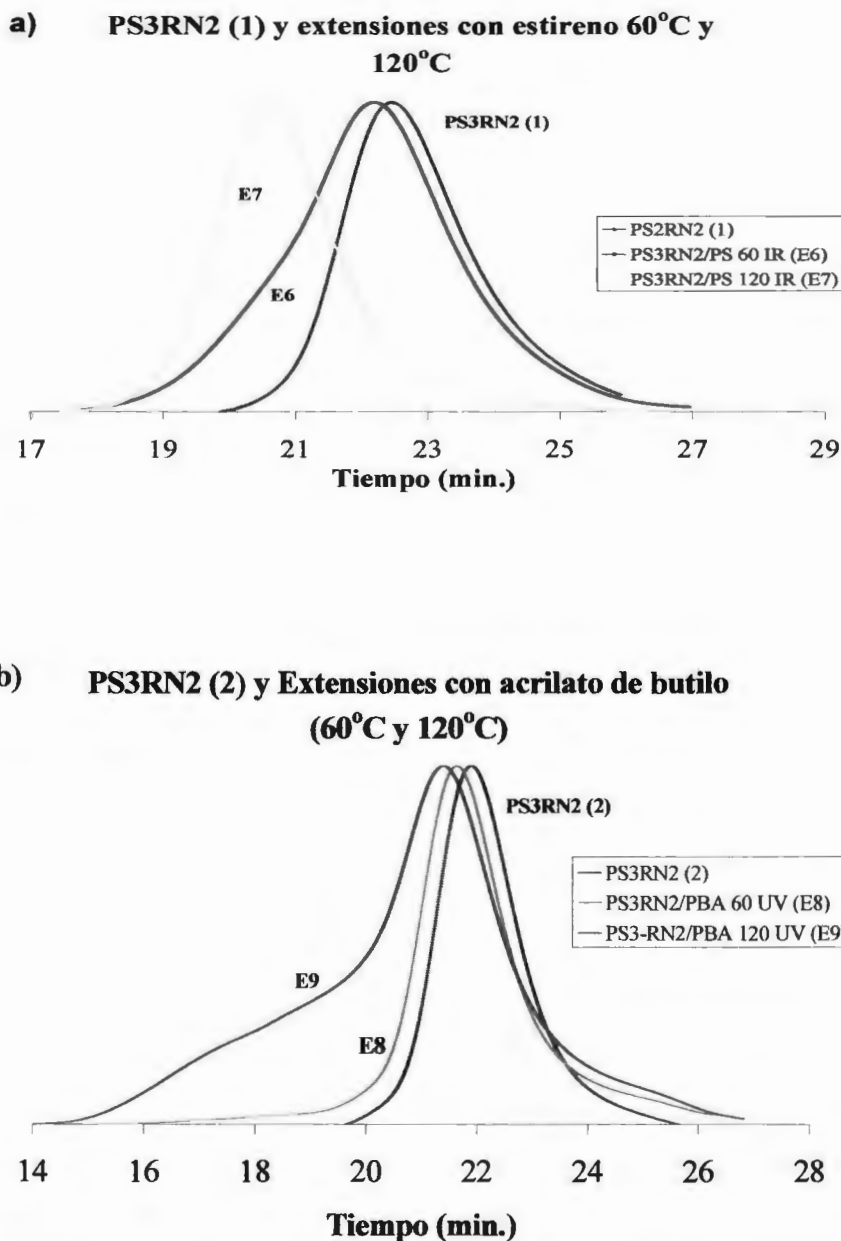


Figura 28. Cromatogramas de extensiones de cadena: a) PS2-RN2 con estireno y b) PS3-RN2 con acrilato de butilo; T = 60°C y 120°C

La Figura 53b, presenta también las curvas de pesos moleculares correspondientes a las extensiones de cadenas del polímero PS3RN2 realizadas con acrilato de butilo. Para facilitar su interpretación se presenta la respuesta del detector UV. Dichos cromatogramas muestran curvas bimodales que indican que ocurrió la polimerización del monómero de BA sin que se haya adicionado sustancialmente a las cadenas ya existentes de PS3RN2. Las cadenas poliméricas existentes después de la ruptura de sus grupos funcionales de polímero inicial quedaron como especie durmiente y no interviene y por lo tanto en la polimerización de acrilato de butilo a partir de los radicales de las cadenas poliméricas existentes

4.8. Homopolimerización de acrilato de butilo y copolimerización en bloques

Una de las bases que motiva a la preparación de polímeros funcionalizados es su habilidad de sintetizar copolímeros en bloques. De manera general los copolímeros en bloques pueden ser preparados de manera adecuada por diversas técnicas de RDRP, a partir de una amplia variedad de monómeros y compitiendo en grado de control con las polimerizaciones aniónicas. La síntesis de copolímeros en bloques es una de los principales objetivos de este trabajo. Para alcanzar este objetivo se realizó primeramente una polimerización de acrilato de butilo partiendo la funcionalidad RAFT del agente dual y continuando con su parte NMP. Escogiendo este proceso, conociendo que el acrilato de butilo se entrecruza fácilmente a alta temperatura 100°C ó más probablemente se puede destruir el grupo funcional ditioéster. Así pues, el acrilato de butilo fue trabajado a 60°C.

4.8.1. Homopolimerización de acrilato de butilo

Se hizo una polimerización en masa con la siguiente relación molar: de BA, RN2 y AIBN (300 / 2 / 0.4) (Figura 54).

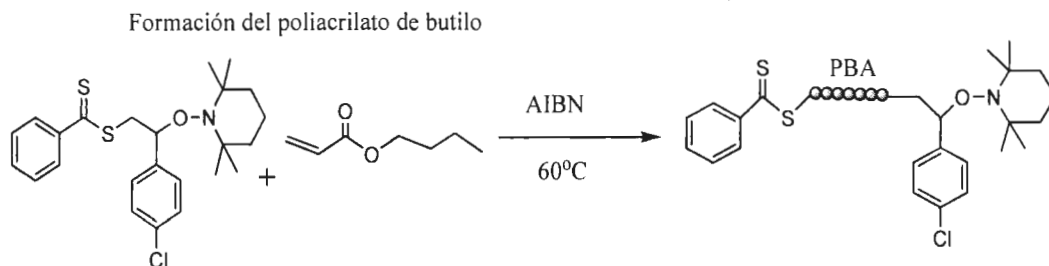


Figura 29. Formación del homopolímero acrilato de butilo

El primer polímero presentó una polidispersidad interesante ($PDI = 1.43$) pero con un alto peso molecular y una conversión muy baja (Tabla 13).

Tabla 9. Polimerización de acrilato de butilo con RN2 y AIBN

Condiciones: BA/ AIBN/ RN2: 300: 0.4: 2				
	Tiempo (h)	Mn (g/mol)	PDI	Conversión (%)
RN 2	12	16,408	1.432	4.78
	24	12,376	1.703	5.64
	36	13,500	2.11	23.63
	79	8,873	1.941	33.52

Temperatura 60°C, tubos de ignición como reactores, peso molecular calculado por GPC y la conversión por gravimetría

Además, la reacción presentó un periodo de inhibición y una vez que se logra pasar esa etapa se tiene la formación de un gel cuando la conversión sobre pasa el 23%. Esta inhibición puede verse en la curva de conversión contra tiempo de la polimerización (Figura 55).

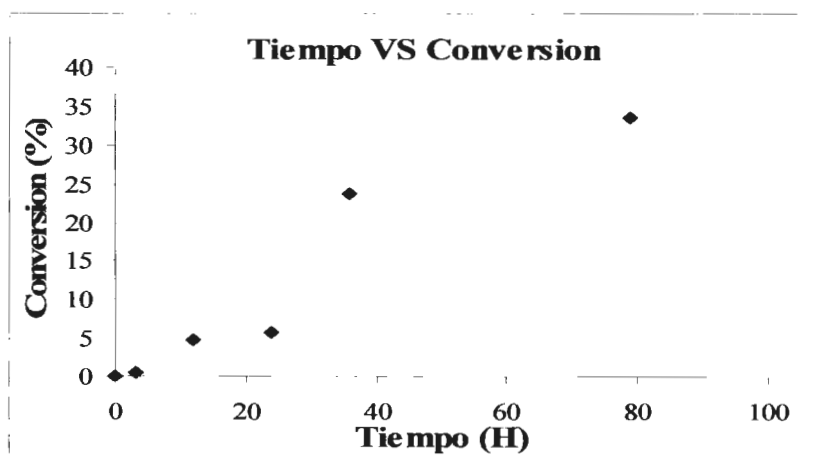


Figura 30. Curva de Tiempo vs Conversión para la polimerización de BA, iniciada por AIBN a 60°C

La formación de gel es muy extraño (ver Figura 56a) por que no se presenta en la mezcla de reacción del reactor sino en la parte superior del tubo de ignición usado como reactor. Por supuesto se imaginó que a esta temperatura se genera una molécula gaseosa por el agente RN2 en presencia del monómero el cual se ioniza y polimeriza los vapores de acrilato de butilo de la parte superior del tubo por lo tanto se entrecruza los monómeros en la polimerización.

4.8.2. Copolimerización en Bloques

Aun cuando la polimerización del acrilato de butilo 60°C no fue de todo satisfactoria, se considera que tales polímeros contienen fragmentos de ditioéster o alcoxiamina que pueden ser útiles en la formación de copolímeros en bloques. Así para la preparación de tales copolímeros, se realizó primeramente una polimerización del estireno con un PBA obtenido a 36 horas con RN2 (sin formación gel) a 60°C con AIBN para utilizar cualquier ditioéster residual en el polímero. Después este copolímero de tipo AB obtenido fue polimerizada con monómero de estireno a 120°C sin iniciador para lograr un copolímero ABA. El esquema mostrado en la Figura 58 resume la estrategia seguida para obtener los copolímeros deseados.

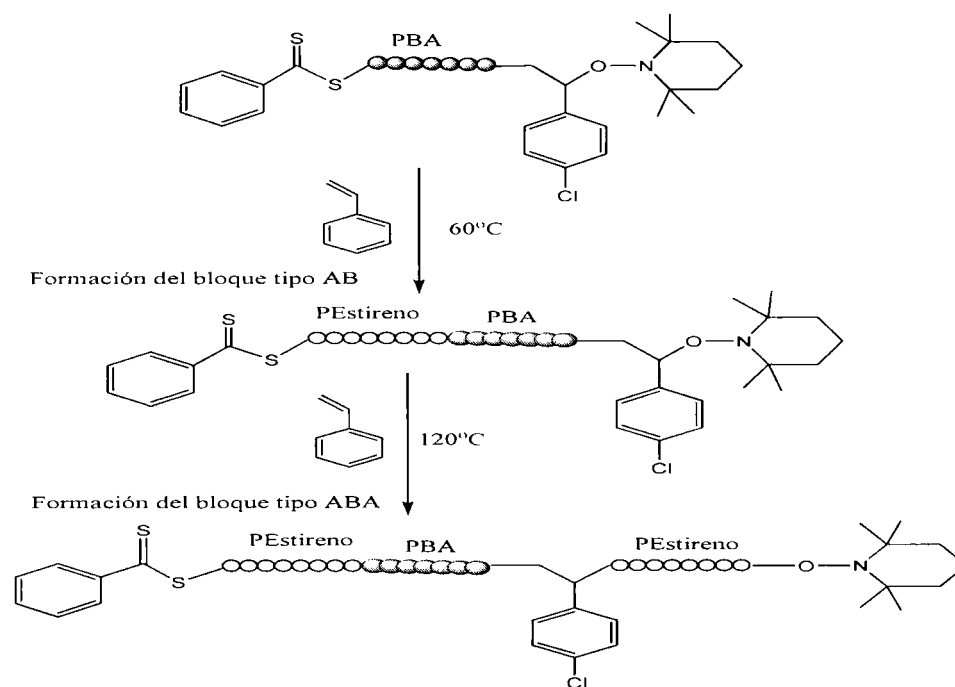


Figure 33. Rutas supuestas de la formación de los bloques tipos AB y ABA

Básicamente se obtuvo un copolímero tipo AB empleando PBA con RN2 como agente de control, inicia la polimerización del estireno a 60°C con AIBN. Este copolímero se aisló y se efectuó otra polimerización con el mismo monómero a 120°C en presencia del copolímero del copolímero di bloque para obtener un tri bloque ABA. Esta polimerización a 120°C se supone que se actuó únicamente en la extremidad funcionalizada con Tempo.

Los resultados presentados en la Tabla 14, resumen un incremento del peso molecular de cada copolímero con respecto a su predecesor, una conversión media y evidentemente una disminución de la cantidad de poliacrilato de butilo en la composición final de los copolímeros.

Tabla 10. Condiciones y Resultados de los copolímeros (di bloque y tri bloque) de PBA-RN2 con Estireno

Condiciones: BA/ RN2/ AIBN: 300: 1: 0.4					
	Tiempo (h)	Conversión (%)	Composición	Mn (g/mol)	PDI
PBA	36	23.63	100% PBA	12,501	2.11
Condiciones PBA/ Estireno/ AIBN: 1: 600: 1 (%w= 17.57/82.21/0.21)					
Di bloque	25	41.18	34% PBA	24,628	2.36
Condiciones PBA-PS/ Estireno: 1: 1400 (%w = 14.32/87.68)					
Tri bloque	7:20	57.97	7% PBA	73,510	1.80

Temperatura variada 60oC para las dos primeras polimerizaciones, y 120oC para la formación de tri bloque. Se usó tubos de ignición como reactores, el Mn fue calculado por GPC mientras que la conversión ha sido calculada por gravimetría

Los cromatogramas se presentan en la Figura 59 de los polímeros y copolímeros obtenidos de PBA, PS-PBA y PS-PBA-PS, se pueden observar además una sobre posición casi perfecta entre las curvas de GPC tanto obtenidos por IR que por UV. Es claro en la señal de PBA detectada por UV no se observan las cadenas muertas de poli acrilato de butilo. La curva de PS-PBA se observan muchas más cadenas poliméricas de tamaños diferente donde se ensancha la base de la curva y evidentemente un incremento de la polidispersidad. Con los dos detectores de señales UV e IR, la tercera curva que corresponde al tipo tri bloque ABA, muestra un excelente desplazamiento del peso molecular de promedio y se observa una base más estrecha donde se disminuyó el índice de polidispersidad con respecto tanto al polímero inicial PBA-RN2 como al di bloque PS-PBA-RN2.

Cromatogramas PBUA, Dibloque PBUA-PS y tribloque PS-PBUA-PS con detectores UV e IR

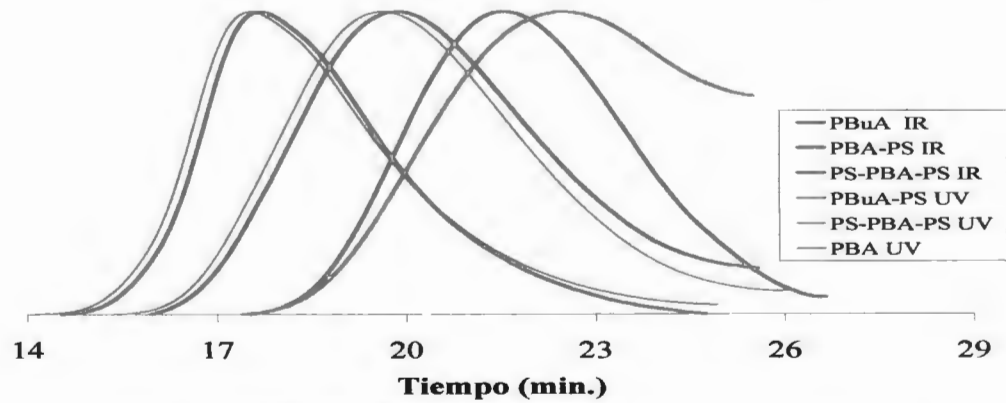


Figure 34. Cromatogramas de PBA y Copolímeros de PBA-PS y PS-PBA-PS

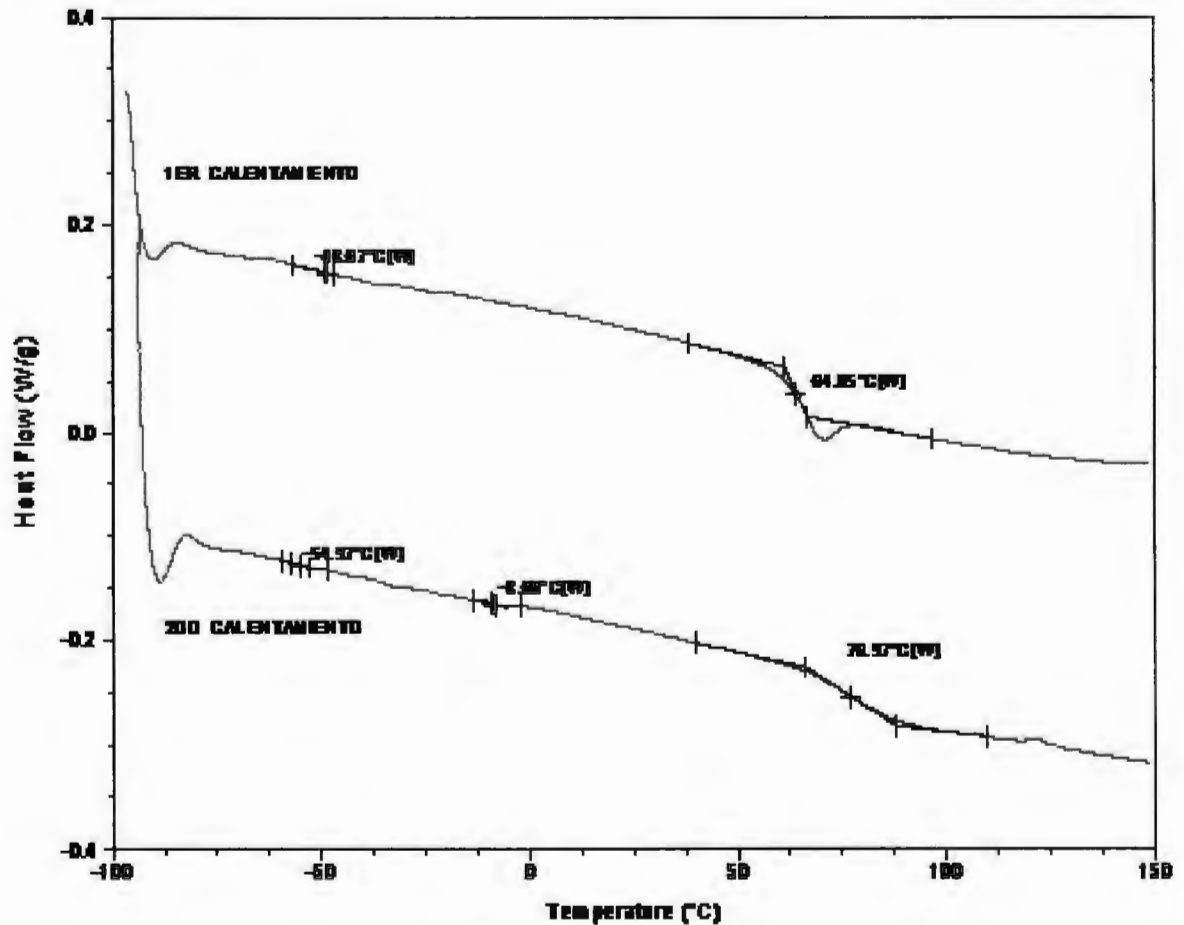


Figure 35. Espectro de DSC del copolímero di bloque PBA-PS-RN2

4.9. Conclusión

El desarrollo de agentes de control estables tipo duales funcionalizados capaz de crecer la cadena final es uno de las ventajas y acercamientos de la polimerización viviente de radical libre. No tan solo porque permite de mayor grado de control sobre la estructura polimérica final, sino que la funcionalización permite el desarrollo de nuevas áreas en nanotecnología o ciencia de polímeros. Acercando la síntesis y polímeros obtenidos de los agentes de transferencia, se puede comprobar el carácter viviente que nos aportando este trabajo.

En función de los resultados presentados, se puede concluir que las polimerizaciones fueron muy exitosas y nos generan informaciones importantes de los compuestos inéditos sintetizados. Los dos agentes de control así que el compuesto de referencia mostrando buen comportamiento considerando una polimerización viviente. Las principales características de la polimerización controlada tales que: la linealidad de la conversión en relación con el tiempo de polimerización, el comportamiento lineal del peso molecular en función de la conversión, el índice de polidispersidad muy estrecho sin olvidar los bajos pesos moleculares demostrando con éxito y claridad el hecho que las polimerizaciones fueron controladas.

5. CONCLUSIÓN GENERAL

Se demostró a partir de este trabajo la versatilidad de las polimerizaciones (RAFT, NMP) sintetizando agentes de transferencia di funcionales inéditos que amplían el rango de aplicación de los métodos RAFT-NMP.

Se aportó importantes informaciones que proporcionan evidencia de la presencia de los grupos funcionales (RAFT-NMP) en los agentes de control tipo duales sintetizados a través análisis de caracterización.

Fue posible utilizar los agentes de control para estudiar la eficiencia de la función RAFT a través de diversas reacciones de polimerización en masa y en solución de homopolímeros de estireno, acrilato de butilo y sus extensiones de cadena a diferentes condiciones.

Se comprobó el carácter viviente de la parte NMP de los agentes a partir de polimerizaciones con estireno y su comparación con polímeros obtenidos del mismo monómero por polimerización con el compuesto de referencia.

Los homopolímeros funcionalizados con grupos RAFT-NMP que presentan buenos grupos salientes y sirvieron en la preparación de copolímeros en bloques tipo AB y ABA.

Se comprobó la eficiencia de los agentes de control por polimerización de estireno tanto por su parte NMP como RAFT con respecto a la polimerización térmica de estireno solo. Se aportó evidencia del no control de la auto-polimerización de estireno al igual que los agentes de transferencia de cadenas.

6. REFERENCIA

1. A. Jenkins, R. Jones y G. Moad, *Pure Appl. Chem.*; 2010, 82
2. G. Moad, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, 1995, Pergamon, Oxford, England
3. C. B. Kowollick, *Handbook of RAFT polymerization*, 2008, WILEY-VCH
4. T. E. Ferington y A. V. Tobolsky, *Am. J. Chem.* 1955, 77, 4510
5. M. Swarc, *Am J. Chem.*, 1956. 78, 2656
6. T. Otsu y M. Yoshida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, 127-32
7. M. K. Georges, *Macromolecules*, 1993, 26, 2987
8. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2004, Wiley-Interscience
9. K. Matyjaszewsky, *Handbook of Radical polymerization*, 2002, Wiley Interscience
10. C. J. Hawker, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3661-3688
11. S. O. Hammouch, *Macromol. Rapid Común.* 1996, 17, 149
12. K. Matyjaszewski, *Phys. Org. Chem.* 1995, 8, 306.
13. C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11185.
14. Howell, *Macromolecules*, 1997, 30, 5194.
15. C. J. Hawker y cols, *Macromolecules*, 1996, 29, 5245.
16. M. O. Zink y cols, *Macromolecules*, 2000, 33, 8106.
17. I. Q. Li y cols, *Macromolecules*, 1997, 30, 5194.
18. U. Jahn., *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 4919
19. K. Matyjaszewski y cols, *macromol, simposio*, 1995, 95, 217
20. M. K. Georges y cols, *Macromolecules*, 1994, 27, 7228
21. D. Benoit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 3904
22. D. Benoit y cols, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5929.
23. Y. Miura y cols, *Macromolecules*, 1999, 32, 8356.
24. C. J. Hawker y cols, *Macromolecules*, 1996, 29, 4167.
25. H. Fischer, *Macromolecules*, 1997, 30, 5666.
26. H. Fischer, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 1885.
27. M. K. Georges y cols, *J. Phys. Org. Chem.*, 1995, 8, 301
28. K. Matyjaszewski, *Polym. Prep.* 1995, 35(1), 778.

29. D. B. Priddy, *Macromolécules*, 1997, 30, 5194
30. J. W. Ma y cols, *J. Polym. Sci. ; Part A, Polym Chem.*, 2001, 39, 1091
31. B. Charleux, *Macromolecules*, 2000, 33, 5358
32. J. W. Ma y cols, *J. Polym. Sci; Part A: Polym. Chem.*, 2001, 39, 1081.
33. D. Benoit y cols, *Macromolecules*, 2000, 1505
34. C. J. Hawker, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1456
35. G. Moad y cols, *Accounts of chemical research*, 41, 9, 1133-1142
36. Z. Zard y cols, *C. Chem. commun.* 1988, 308
37. C. A. Barson y cols, *In Comprehensive Polymer Science*, London, Pergamon, 1989, Vol. 3, p. 171.
38. G. Moad, *Aust J. Chem.*, 2005, 58, 379-410
39. G. Moad y cols, *living radical polymerization by the RAFT process, Australian J. Chem.* 2005, 58, 379-410.
40. P. Delduc y cols, *chem. commun.* 1988, 308
41. J. Chiefari y cols, *Macromolecules*, 1998, 31, 5559
42. G. Moad y cols, *Aust. J. Chem.*, 2009, 62, 1402
43. Y. K. Chong, *Macromolecules*, 2003, 36, 2256
44. G. Moad y cols, *Polym. Int.* 2000, 49, 993.
45. J. Chiefari y cols, *Macromolecules*, 2003, 36, 2273.
46. R. K. Bai, *Macromol, rapid comun*, 2001, 22, 315
47. C. T. Berge y cols, *US Patent 5,362826*, 1994
48. L. Barrer y cols, *Eur. Polym. J.*, 2003, 39, 449
49. J. Krstina y cols, *Macromolecules*, 1995, 28, 5381
50. J. Krstina y cols, *Macromol. Symp.*, 1996, 111, 13
51. G. Moad y cols, 1996, *WO96/15157*
52. D. G. Hawthorne y cols, *Macromolecules*, 1999, 32 5457
53. A. Goto y cols, *Macromolecules*, 2001, 34, 402
54. E. Rizzardo y cols, *Plenary Lecture, Pacificchem*, 2000 Hawaii
55. Y. K Chong y cols, *Macromolecules (In press)*
56. M. Destarac y cols, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, 1035
57. F. Ganachaud y cols, *Macromolecules*, 2000, 33, 6738

58. P. Copart y cols, WO 9858974, 1998
59. A. Butté y cols, *Macromolecules*, 2000, 33, 3485
60. M. Lansalot y cols, *Macromolecules*, 1999, 32, 7354
61. M. J. Monteiro y cols, *J. Polym. Sci. part A, Polym. Chem.*, 2000, 38, 3864
62. G. Moad y cols, *Polymer Int.*, 2000, 49, 993
63. H. de Brouwer y cols, *Macromolecules*, 2000, 3, 3485
64. E. Rizzardo y cols, *Macromol Symp.*, 1999, 143, 291
65. E. Rizzardo y cols, *ACS Symp. Ser.*, 2000, 768, 278
66. H. de Brouwer y cols, *J. Polym. Sci. Part A, Polym Chem.*, 2000, 38, 3596
67. Y. K. Chong y cols, *Macromolecules*, 1999, 32, 2071
68. J. Chiefari, E. Rizzardo, *Handbook of Radical Polymerization*, 2002, pp 263-300,
John Wiley y Sons.
69. C. L. Mc Cormick, A. B. Lowe, *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37, 312
70. A. Favier y cols, *Macromolecules*, 2009, 42, 5953-64
71. S. Kobatake y cols, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*,
1998, 36, 2555-61
72. Z. Wang y cols, *Macromolecules*, 2003, 36, 7446-52
73. C. J. Hawker, *J. Am Chem. Soc.*, 1994, 116, 11185-11186

FIGURAS

Figura 1. Etapas de reacción en una polimerización radicalica convencional	6
Figura 2. Polimerización regulada por un <i>iniferter</i>	11
Figura 3. Mecanismo ATRP controlado por un sistema catalítico de Cobre.	13
Figura 4. Polimerización de estireno iniciada con BPO y regulado con TEMPO proceso bimolecular	14
Figura 5. La formación del macro-agente a partir de BPO-Estireno y TEMPO	16
Figura 6. Derivados del TEMPO usados como nitróxidos en las NMP	17
Figura 7. Desarrollo de nuevas moléculas de nitróxido con un hidrogeno en el carbono alfa al grupo N-O •	18
Figura 8. Mecanismo de intercambio de radicales en NMP	19
Figura 9. Evolución lineal del peso molecular con respecto a la conversión	20
Figura 10. Mecanismo de reacción de reducción de alcoxiamina y formación de una hidroxiamina	21
Figura 11. Mecanismo de introducción de monómero con grupo funcional	23
Figura 12. Diversas formas de obtener copolímeros en bloques vía NMP	24
Figura 13. Formación de polímeros tipo estrella a partir de NMP	25
Figura 14. Formación de dendrimeros	26
Figura 15. Polimerización mediada por nitroxidos llevada a cabo bajo una superficie-iniciada	27
Figura 16. Clasificación de los agentes RAFT en base a su estructura	30
Figura 17. Mecanismo de una reacción de transferencia de cadena	31
Figura 18. Efecto estérico del monómero en la propagación	32
Figura 19. Mecanismo general de la polimerización RAFT	33
Figura 20. Estructura general de un agente de control RAFT	34
Figura 21. Ejemplo de obtención de un copolímero en dibloque y posteriormente un copolímero en tribloque mediante el proceso RAFT	39
Figura 22. Agentes RAFT multifuncionales	39
Figura 23. Coloración rojiza característica de los agentes RAFT del tipo ditionoester	47
Figura 24. Purificación del compuesto RN1 y colección de las diversas fracciones	48
Figura 25. Etapas de desgasificación y sellado de tubos	50

Figura 26. Diversas etapas de reacción para la síntesis de los agentes RN1-RN3	51
Figura 27. Síntesis del compuesto de referencia N	53
Figura 28. Espectro de ^1H RMN perteneciente a RN 1	54
Figura 29. Espectro de ^{13}C RMN perteneciente a RN 1	55
Figura 30. Espectro de masas perteneciente al agente RN 1	56
Figura 31. Espectro de ^1H RMN perteneciente a RN 2	57
Figura 32. Espectro de ^{13}C RMN perteneciente a RN 2	58
Figura 33. Espectro de espectroscopia de masas perteneciente al agente RN 2	59
Figura 34. Espectro de ^1H RMN perteneciente al compuesto N	60
Figura 35. Espectro de ^{13}C RMN perteneciente al compuesto N	61
Figura 36. Espectro de espectroscopia de masas perteneciente al compuesto N	62
Figura 37. PS1-RN1, a) Tiempo vs Conversión, b) Mn vs Conversión; PS1-RN2, c) Conversión vs Tiempo, d) Conversión vs Mn	64
Figura 38. Curvas de elusión cromatográfico para los experimentos PS1-RN 1 y PS1-RN 2; T = 60°C; 650/1/1; polímero sin precipitar	65
Figura 39. PS2-RN1, a) Tiempo VS Conversión; b) Mn VS Conversión	67
Figura 40. PS2-RN2, a) Tiempo VS Conversión; b) Mn VS Conversión	67
Figura 41. Cromatogramas de PS2-RN 1 y PS2-RN 2, T = 60°C; 300/2/1; polímeros sin precipitar	68
Figura 42. Polímeros funcionalizados con coloración rojiza de ditio ésteres	69
Figura 43. Mecanismo de polimerización NMP activado por RN1 y RN2	70
Figura 44. Mecanismo de polimerización NMP para el compuesto N	70
Figura 45. Relación Conversión VS tiempo de PS3-RN1, PS3-RN2, PS-Compuesto N, PS-TEMPO y PS-Blanco a 120°C	73
Figura 46. PS-Compuesto N: Mn Teórico VS Mn Experimental	74
Figura 47. Conversión VS Mns de PS3-RN 1 y PS3-RN 2	74
Figura 48. Curvas de elusión cromatográfico para los experimentos PS3-RN1, PS3-RN2, PS-Compuesto N y PS-Tempo	76
Figura 49. Poli estírenos funcionalizados con el agente RN 1.	76
Figura 50. Espectro de ^1H RMN como evidencia de la funcionalidad de los polímeros producidos	77

Figura 51. Cromatogramas de extensiones de cadena de PSRN2 con AIBN	78
Figura 52. Cromatogramas de extensiones de cadena de PSRN2 con AIBN.	79
Figura 53. Cromatogramas de extensiones de cadena: a) PS2-RN2 con estireno y b) PS3-RN2 con acrilato de butilo; T = 60°C y 120°C	81
Figura 54. Formación del homopolímero acrilato de butilo	82
Figura 55. Curva de Tiempo vs Conversión para la polimerización de BA, iniciada por AIBN a 60°C	83
Figura 56. a) Formación de gel y b) gel aislado	84
Figura 57. Cromatogramas de la cinética PBA con AIBN y RN2 a 60°C	84
Figura 58. Rutas supuestas de la formación de los bloques tipos AB y ABA	85
Figura 59. Cromatogramas de PBA y Copolímeros de PBA-PS y PS-PBA-PS	87
Figura 60. Espectro de DSC del copolímero di bloque PBA-PS-RN2	87
Figura 61. Espectro de DSC del copolímero tri bloque PS-PBA-PS-RN2	88

TABLAS

Tabla 1. Características distintivas de la polimerización radicalica convencional (PRC) y de la polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP).	5
Tabla 2. Propiedades físicas de los reactivos usados en las síntesis de agentes de control	43
Tabla 3. Propiedades físicas y agente secante de los monómeros utilizados	44
Tabla 4. Propiedades físicas de distintos disolventes usados en las reacciones	44
Tabla 5. Condiciones de reacciones para la preparación de los aductos y del compuesto de referencia	52
Tabla 6. Condiciones de reacciones de Grignard para la síntesis de los ditio ésteres	52
Tabla 7. Porcentaje de rendimiento en peso de los agentes duales y referencia después de la columna	53
Tabla 8. Polimerización de Estireno regulada por RN1 y RN2, AIBN como iniciador (650:1:1)	63
Tabla 9. Polimerización de Estireno regulada por RN1 y RN2, AIBN como iniciador (300: 2: 1)	66
Tabla 10. Polimerización de Estireno regulada por RN1 y RN2, iniciación térmica (200:1)	71
Tabla 11. Resultados de la extensión de PSRN2	78
Tabla 12. Extensión de cadena del PS3RN2 (1 y 2)	80
Tabla 13. Polimerización de acrilato de butilo con RN2 y AIBN	83
Tabla 14. Condiciones y Resultados de los copolímeros (di bloque y tri bloque) de PBA-RN2 con Estireno	86