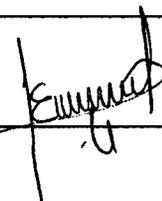


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: HABRAHAM ERNESTO LEÓN GASCA FIRMA



TITULO: Nuevos agentes de transferencia de cadena reversibles a base de tritioperéster empleados en la polimerización RAFT.

ASESORES: Dr. Ramiro Guerrero Santos FIRMA



M.C. Hortensia Maldonado Textle 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 9 de Noviembre de 2015


Sello de la Institución


Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Ferrer
Director General del CIQA


CENTRO DE INVESTIGACION EN QUÍMICA APLICADA
84 DÍC 2015
RECIBIDO



**CENTRO DE INVESTIGACION
EN QUIMICA APLICADA**

Tema de Tesis:

**“Nuevos agentes de Transferencia de Cadena
Reversibles a base de Tritioperéster empleados en la
Polimerización RAFT”**

**Presentado por: I.Q Habraham Ernesto León Gasca
Para obtener el título de Maestro en Tecnología de
Polímeros**

Asesores:

Dr. Ramiro Guerrero Santos

M.C. Hortensia Maldonado Textle

Saltillo, Coahuila

Noviembre 2015

RECIBIDO
04 DIC 2015
CENTRO

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Saltillo Coahuila, a 09 de Noviembre de 2015

Coordinación de Posgrado

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **HABRAHAM ERNESTO LEÓN GASCA** titulado "**Nuevos agentes de transferencia de cadena reversible a base de tritiooperéster empleados en la polimerización RAFT**" el cual fue presentado el día 09 de Noviembre de 2015, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

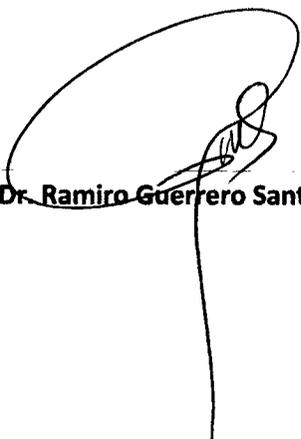


M.C. Aída E. García Valdés



M.C. Gladys de los Santos Villarreal

Vo. Bo. de los Asesores



Dr. Ramiro Guerrero Santos



M.C. Hortensia Maldonado Textle

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

TESIS

**Nuevos agentes de transferencia de cadena reversibles a base de tritioperéster
empleados en la polimerización RAFT**

Presentada por:

HABRAHAM ERNESTO LEÓN GASCA

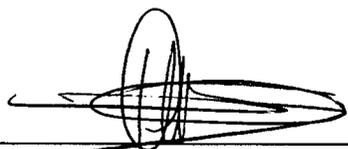
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dr. Ramiro Guerrero Santos
M.C. Hortensia Maldonado Textle**

SINODALES



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Presidente



M.C. Aida Esmeralda García Valdés
Secretario



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Vocal

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 9 de Noviembre de 2015



HABRAHAM ERNESTO LEÓN GASCA

Nombre y Firma

Agradecimientos

A Dios por permitirme el tiempo para concluir un proyecto más en mi vida

A mi familia, mi madre Esther León y mi hermana Alejandra por su apoyo y comprensión a lo largo de mi formación porque siempre han estado conmigo y a las que le debo gran parte de lo que soy, a mi hermano Hugo, mis sobrinos Alejandro, Héctor y Gael.

Al CONACyT por la beca otorgada en mi estudios de maestría.

A mi asesor el Dr. Ramiro Guerrero Santos por todo el apoyo para llevar a cabo la parte experimental.

A mi co- asesora la M.C Hortensia Maldonado Texltle por el acompañamiento que me brindo en la parte experimental, por la ayuda en la síntesis orgánica y análisis SEC.

A mí tutor y amiga la Dr. Odilia Pérez Camacho, por sus consejos y apoyo durante mi estancia en CIQA

A mis sinodales el Dr. Dámaso Navarro, la M.C Aida García Valdez y la M.C Gladys de los Santos por tomarse el tiempo de hacerme críticas constructivas

A los técnicos y amigos Judith Cabello Romero por la capacitación dentro del laboratorio de síntesis de polímeros, la capacitación del equipos de RMN y análisis de RMN , a Maricela García por su apoyo en los análisis RMN.

A Daniel Alvarado Medrano, Juan Uriel Peña, José Luis de la Peña Solís por su apoyo en la búsqueda bibliográfica

A mis mejores amigos Gustavo, Nalle, Yareli, Luis, Rita y Angélica por sus palabras de motivación y porque siguen estando en mi vida.

A mis amigos de laboratorio Clude St. Thomas y Roberto Yañez por sus consejos.

Y en general a todos por haber coincidido en este planeta tierra.

Contenido

I INTRODUCCIÓN	1
II ANTECEDENTES	4
2.1 RETROSPECTIVA DE LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA O VIVIENTE	6
2.1.1 Polimerización aniónica	6
2.1.2 Polimerización radicalica controlada /viviente (PRC/V)	7
2.1.3 Procesos de polimerización radicalica controlada /viviente (PRC/V)	9
2.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR ADICIÓN Y FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE DE TRANSFERENCIA DE CADENA (RAFT)	11
2.2.1 Agentes RAFT	12
2.2.1.1 Factores que afectan la velocidad de adición	14
2.2.1.2 Factores que afectan la velocidad de fragmentación	15
2.2.1.3 Constante de transferencia (C_{tr})	18
2.2.1.4 Mecanismo de reacción en la polimerización RAFT	19
2.3 SÍNTESIS DE LOS AGENTES RAFT	21
2.3.1 Síntesis de Ditiobenzoatos	21
2.3.2 Síntesis de Tritiocarbonatos	22
2.3.3 Síntesis de Ditiocarbamatos	22
2.3.4 Síntesis de Ditiocarbonatos (Xantatos)	23
2.4 NUEVOS AGENTES RAFT DEL TIPO TRITIOPERÉSTER	24
2.5 RESUMEN DE LOS ANTECEDENTES	28
III. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DE HIPÓTESIS	30
3.1 OBJETIVO GENERAL	30
3.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	30
3.2 HIPÓTESIS	31
IV. PARTE EXPERIMENTAL	32
4.1 PURIFICACIÓN DE REACTIVOS, MONÓMEROS Y SOLVENTES	32
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
4.3 METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE TRITIOPERÉSTERES	35
4.3.1 <i>Síntesis del bencil tritioerbenzoato (CAT-TT1)</i>	35
4.3.3 <i>2,4, 6 Tri-metil bencil-tri-tioerbenzoato (CAT-TT2)</i>	37
4.4 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN	38
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1 SÍNTESIS DE LOS TT'S (CAT-TT1 Y CAT-TT2)	40
5.1.1 <i>Caracterización de los TT's (CAT-TT1 y CTA-TT2) por espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)</i>	43
5.1.2 <i>Caracterización de TT's por resonancia magnética nuclear (RNM)</i>	45
5.2 POLIMERIZACIONES CON LOS TT'S (CAT-TT1 Y CAT-TT2)	50
5.3 CINÉTICAS DE POLIMERIZACIÓN	54
5.3.1 <i>Selección de la temperatura</i>	54
5.3.2 <i>Selección del Iniciador</i>	54
5.3.3 <i>Generación de radicales libres con estireno</i>	55
5.3.4 <i>Mecanismo de reacción propuesto en la polimerización RAFT utilizando tritioerésteres como agentes de control</i>	57
5.3.5 <i>Polimerización de estireno controlada con CAT-TT1</i>	58
5.3.6 <i>Polimerizaciones y copolimerizaciones de estireno con CAT-TT2</i>	63

5.3.6.1 Polimerización de estireno	64
5.3.6.2 Análisis de las cinéticas de polimerización de estireno a diferentes condiciones de temperatura y concentración de CAT-TT2	67
5.3.6.3 Cinéticas de polimerización del butilacrilato y <i>ter</i> -butilacrilato	70
5.3.6.3.1 Resultados de la polimerización de BuA con CAT-TT2	72
5.3.6.3.2 Resultados de la Polimerización de <i>t</i> BuA con CAT-TT2	75
5.3.6.4 Cinética de la polimerización de NIPAM con CAT-TT2	77
5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MACRO AGENTES DE TRANSFERENCIA (MCAT)	83
5.4.1 <i>Caracterización de MCAT de poliestireno por espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis)</i>	83
5.4.2 <i>Caracterización por RMN de los polímeros y copolímeros obtenidos con CAT-TT1 y CAT-TT2</i>	85
5.4.3 <i>Caracterización por MALDI TOF M/S</i>	91
5.4.3.1 Caracterización por MALDI TOF de Poliestireno	93
5.4.3.2 Caracterización por MALDI TOF de Poli NIPAM	98
5.4.3.3 Análisis MALDI TOF Poli butil acrilato y poli <i>ter</i> butil acrilato	101
5.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS EN BLOQUES	107
5.5.1 <i>Preparación de Copolímeros</i>	107
5.5.2 <i>Copolímeros obtenidos a partir de MCAT – CAT-TT2</i>	108
5.5.3 <i>Obtención del poli (NIPAM-<i>b</i>-S-<i>b</i>-<i>t</i>BuA) en un paso (“One pot”)</i>	115
5.5.4 <i>Síntesis y caracterización de copolímeros con MMA (metilmetacrilato), AV(acetato de vinilo) y NVP (n-vinilpirrolidona) a partir de MCAT – CAT-TT2</i>	120
VI TRABAJO A FUTURO	124
VII CONCLUSIONES GENERALES	125
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

i Resumen

Este trabajo trata sobre la síntesis y caracterizaron de nuevos compuestos del tipo tritioperéster mostrados en la figura 1, cuyas estructuras químicas son: a) bencil tritioperbenzoato (CAT-TT1) y b) 2,4,6-trimetil bencil tritioperbenzoato (CAT-TT2).

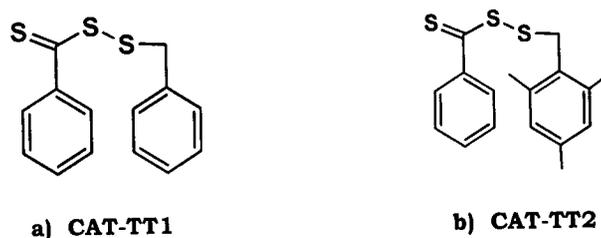


Fig.1 Estructuras químicas de los tritioperésteres

Los tritioperésteres se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón ^1H y carbono ^{13}C y por Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis), comprobando su pureza. Ambos compuestos controlaron la reacción de polimerización del estireno (S). Por otro lado el CAT-TT2 fue probado como agente de control en la polimerización de diferentes monómeros, mostrando resultados positivos en las en las polimerizaciones y copolimerizaciones de estireno (S), acrilato de butilo (BuA), acrilato de *tert*-butilo (*t*BuA), *N*-isopropilacrilamida (NIPAM) y ácido acrílico (AA) bajo las condiciones de reacción de polimerización por adición y fragmentación reversible por transferencia de cadena (RAFT), utilizando 2,2 azo bis isobutilnitrilo (AIBN) como iniciador, o iniciación térmica a diferentes temperaturas y a diferentes relaciones molares.

Se analizó el efecto de la relación de agente RAFT/iniciador, al inicio de la reacción sobre la velocidad de polimerización, pesos moleculares y dispersidad de las masas molares, así como el efecto de la temperatura.

El carácter viviente de los polímeros obtenidos se demostró mediante la preparación de copolímeros en bloques y reacciones de extensión de cadena.

Los copolímeros obtenidos a partir de poliestireno (PS), poli acrilato de butilo (PBuA), poli acrilato de *tert*-butilo (PtBuA), poli *N*-isopropilacrilamida (PNIPAM) utilizando CAT-TT2, dieron resultados satisfactorios que sustentan su aplicación como agentes mediadores RAFT.

Los monómeros como el metilmetacrilato (MMA), acetato de vinilo (AV) y *n*-vinilpirrolidona (NVP), no mostraron control en la polimerización, con el uso de los tritioperésteres CAT-TT1 y CAT-TT2.

I Introducción

La polimerización por radicales libres es uno de los procesos más versátiles para la producción de materiales poliméricos. Una de sus principales ventajas es el amplio rango de monómeros con diferentes grupos funcionales que se pueden polimerizar y copolimerizar, utilizando iniciadores radicálicos, a través de diferentes métodos de polimerización y variadas condiciones, como por ejemplo, el tipo de disolventes, polares y no polares, incluyendo la agua.^[1]

Desde principios de los años cuarenta que se reportaron los primeros procesos de polimerización con radicales libres a nivel comercial, una gran variedad de familias de polímeros, como poliolefinas, polímeros halogenados como el PVC (poli cloruro de vinilo), poliacrilatos, poliacrilamidas, y polímeros estirénicos, entre otros, fueron producidos a gran escala, para diferentes tipos de aplicaciones, sin embargo, los avances científicos y tecnológicos condujeron al requerimiento de materiales con propiedades mejoradas tanto en su estructura, como en el control del peso molecular. Los polímeros y copolímeros en bloques de estructura y peso molecular controlados son muy importantes hoy en día, por su capacidad de auto-ensamblaje y formación de micro o nanodominios los cuales tienen un sin número de aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, medicina, y en general en todas las áreas de nanotecnología.

En una polimerización radicálica convencional, generalmente los polímeros contienen estructuras ramificadas al azar o hiperamificadas, y aunque los pesos moleculares son altos ($>10^4$ g mol⁻¹) las distribuciones de las masas molares son relativamente amplias (índices de dispersidad $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$). Una de las principales limitantes de las polimerizaciones radicálicas

Introducción

convencionales, es su incapacidad de producir estructuras en bloques bien definidos con diferentes tipos de monómeros. Lo anterior debido a que el mecanismo de polimerización clásico implica la iniciación, propagación y terminación constante de cadenas a lo largo del proceso de polimerización, con diferentes tipos de reacciones de transferencia de cadena (por efecto de la temperatura o agentes externos) donde siempre habrá monómero residual y cadenas de polímero terminado. Los polímeros pueden ser alternados o al azar, o formar bloques tipo gradiente al azar, pero nunca en bloques con comonómeros bien definidos y pesos moleculares precisos. Los primeros estudios sobre el control de la estructura y la distribución del peso molecular en polimerizaciones radicáticas, se basaron en las descripciones de Michael Szwarc, sobre el fenómeno de los pares iónicos en polimerizaciones aniónicas y los procesos de transferencia de electrones en polimerizaciones radicáticas. Fue Szwarc quien introdujo el concepto de polimerizaciones “vivientes”, donde las reacciones de transferencia de cadena o terminaciones fueron minimizadas. La disminución de las reacciones de terminación en las polimerizaciones radicáticas clásicas, fue logrado por diferentes métodos, introduciendo especies o agentes que interfieren con los radicales en propagación, induciendo la formación intermitente de especies en propagación, o estableciendo un equilibrio dinámico entre especies en propagación y especies “durmientes” o mediante la formación de radicales libres estables. Este tipo de reacciones de polimerización se conocen como polimerizaciones por transferencia catalítica de cadena (CCT) o polimerizaciones radicáticas controladas (PRC).

El desarrollo de las polimerizaciones por transferencia catalítica de cadena (CCT) inició a principios de los 80's, y aproximadamente diez años más tarde se tuvieron evidencias más claras sobre los diferentes tipos de mecanismos operando, de los cuales, uno de los primeros procesos conocidos, fueron las polimerizaciones mediadas por nitroxidos (NMP). A

Introducción

mediados de los 90's Matyjaszewsky y colaboradores reportaron las polimerizaciones por transferencia de átomo (ATRP) y de las más recientes, en 1998 la polimerización de adición- fragmentación por transferencia de cadena (RAFT) la cual ha permitido la polimerización controlada de un más amplio tipo de monómeros, más amigable con el medio ambiente. Actualmente, seleccionando una combinación de técnicas apropiadas, se tiene la capacidad de sintetizar polímeros con distribuciones de masas moleculares muy estrechas ($1.1 < \bar{M}_w < 1.2$), y estructuras poliméricas controladas, sin la necesidad de utilizar polimerizaciones iónicas ni metodologías complejas.

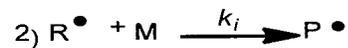
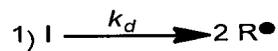
La polimerización RAFT, por sus siglas en Inglés (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) es una de los procesos más versátiles entre las polimerizaciones controladas por radicales libres, la cual además del peso molecular, permite el diseño de estructuras poliméricas más complejas como copolímeros en bloques, de peine o estrella, bajo condiciones de reacción poco rigurosas. El componente que controla un proceso de polimerización por RAFT, es el agente de transferencia, basado en compuestos que contienen azufre (ditiocarbonatos, o tritiocarbonatos, ditiocarbamatos y xantatos, entre otros), donde su estructura química y los sustituyentes que contienen son los principales factores que promueven o disminuyen el control de la polimerización.

Por lo anterior, en nuestro grupo de trabajo surgió el interés de sintetizar agentes de transferencia del tipo tritioperéster, con diferentes sustituyentes, lográndose obtener dos tipos de tritioperésteres no reportados, el bencil tritioperbenzoato (CAT-TT1) y 2,4 6 trimetil tritioperbenzoato (CAT-TT2) los cuales son moléculas novedosas para ésta aplicación, ya que no han sido probadas como agentes de transferencia en la polimerización RAFT.

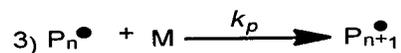
II Antecedentes

La polimerización de monómeros vinílicos, iniciada por radicales libres, es el proceso más comúnmente utilizado en la obtención de polímeros y copolímeros de diferentes tipos, ya que un amplio número de olefinas y diolefinas pueden ser polimerizadas mediante este tipo de reacción, utilizando métodos muy variados, desde fase gaseosa, en masa, solución, suspensión, emulsión y técnicas de precipitación, entre otras. Este tipo de polimerización se caracteriza por mostrar altos pesos moleculares, a cortos tiempos de reacción, y no requiere de condiciones especiales de pureza en los procesos. El mecanismo iniciado por radicales libres consta de tres etapas cinéticas, las cuales se describen en el esquema 1

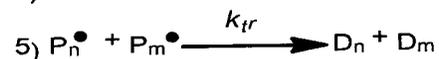
Iniciación



Propagación



Terminación



Esquema 1 Etapas cinéticas de polimerización por radicales libres.

En el esquema 1 (ecuación 1), **I** representa el iniciador el cual sufre una ruptura homolítica, cuya reacción es regida por una constante K_d . En la reacción 2) R^\bullet representa al radical iniciante que se genera por

Antecedentes

rompimiento hemolítico, reaccionando con el primer monómero (radical primario), cuya reacción involucra una K_i . La ecuación 3) describe la etapa de propagación, donde P^* es la cadena de polímero en crecimiento, P^*_{n+1} es la cadena polimérica de longitud $n+1$. La etapa de terminación por desproporciónación y recombinación de radicales está representada en las ecuaciones 4) y 5), respectivamente, donde dos diferentes constantes de velocidad rigen éstas reacciones (K_{tp} y K_{tr}), donde otros tipos de reacciones de transferencia al monómero, al polímero, al solvente, que también producen terminaciones, no se encuentran representadas en el esquema cinético.

A diferencia de las polimerizaciones radicálicas convencionales o clásicas, donde las reacciones de terminación son parte inevitable del ciclo de polimerización, las polimerizaciones radicálicas controladas tienen la característica principal de utilizar agentes de transferencia reversibles, que inhiben las especies radicálicas, disminuyendo o eliminando casi por completo las reacciones de terminación o las reacciones de transferencia, que también generan terminaciones de cadena. Por lo anterior este tipo de procesos son conocidos en forma trivial, como “polimerizaciones radicálicas vivientes”.

Las polimerizaciones radicálicas controladas, siguen el mismo esquema cinético de una polimerización radicálica clásica, sin embargo, las reacciones de terminación son reducidas, por efecto de los agentes de transferencia, donde las velocidades de terminación muestran constantes de terminación K_t muy bajas [2]

Antecedentes

2.1 Retrospectiva de la Polimerización radicalica controlada o viviente

2.1.1 Polimerización aniónica

Los inicios de la polimerización radicalica controlada o “viviente” (PRC/V) tiene como bases la polimerización aniónica “viviente” reportada por primera vez en 1956 por Szwarc.^[3] Esta polimerización fue llamada viviente, debido a que las cadenas de polímero crecían sin experimentar reacciones de transferencia y/o terminación, dando como resultado longitudes de cadenas del mismo tamaño.

Los sistemas iónicos tienen como desventaja la rigurosidad de la pureza de los reactivos y disolventes empleados, así como el uso de condiciones inertes para evitar la desactivación del iniciador. Así, el interés por ampliar la gama de polimerizaciones con características vivientes hizo que durante los años que siguieron al descubrimiento de Szwarc diversos grupos de investigación realizaran esfuerzos por mejorar y ampliar las condiciones de operación de los sistemas radicalicos, incluso Szwarc a principios de la década de los 50's también contribuyó al estudio detallado de los procesos radicalicos, sin embargo, fue a principios de los años 80's cuando se publicó por primera vez el concepto revolucionario *iniferter*^[4] (compuestos que reúnen el triple carácter de iniciador, agente de transferencia y terminador). Los compuestos de este tipo generalmente están constituidos por átomos de azufre, con diferentes tipos de enlaces, lo que les impartía la capacidad de actuar como agentes de transferencia efectivos en la polimerización con radicales libres, sin embargo estas moléculas ocasionaban un modo de terminación reversible en la reacción de polimerización, siendo ésta la principal diferencia entre un *iniferter* y un agente de transferencia reversible. Este fundamento dio origen a lo que ahora se conoce como polimerización radicalica controlada (PRC), y aunque existen algunas controversias con respecto al nombre que debe

Antecedentes

recibir una polimerización radicalica con características vivientes, la realidad es que el desarrollo de esta área ha permitido obtener estructuras macromoleculares que nunca habían sido obtenidas por los métodos que hasta entonces se conocían.

2.1.2 Polimerización radicalica controlada /viviente (PRC/V)

Antes de hablar de la polimerización radicalica controlada/viviente es importante definir y distinguir entre ambos conceptos de la siguiente manera:

Viviente se refiere a las características químicas de la polimerización relacionadas a efectos electrónicos, estéricos, de polaridad, etc., que hacen que la especie química no sufra reacciones de terminación en la reacción de propagación.

Controlada se refiere a los aspectos prácticos en la ejecución de las reacciones, es decir, si las reacciones no se ajustan totalmente a las condiciones de reacción como: concentración, temperatura, presión y al protocolo exacto de adición de reactivos, la reacción viviente puede salirse fuera de control.

Los procesos de PRC más empleados son principalmente tres, la polimerización reversible por transferencia de átomo ATRP,^[5] polimerización mediada por nitroxidos NMP^[6] (la cual es considerada de radical persistente (PRE)) y la polimerización de adición y fragmentación reversible por transferencia de cadena RAFT^[7, 8] (considerada de proceso degenerativo). Los procesos anteriores han servido en las últimas dos décadas para diseñar diferentes estructuras de copolímeros con diferentes comonómeros como se representa en la figura 2.

Antecedentes

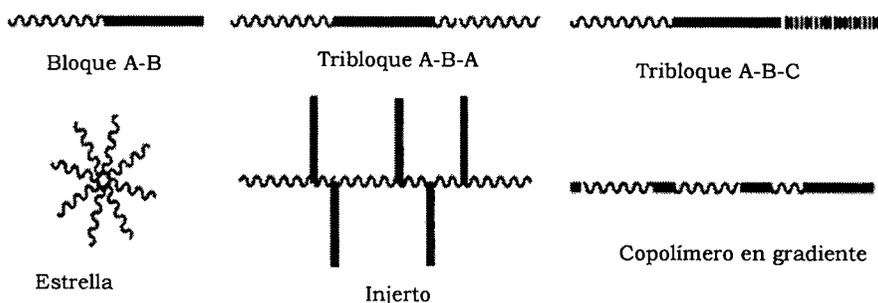


Fig. 2 Diferentes estructuras de copolímeros obtenidos por las técnicas de PRC/V.

Estas metodologías se basan en la desactivación reversible del radical polimérico, convirtiéndolo en una especie durmiente,^[9] que experimenta un crecimiento hasta que nuevamente se transforma en una especie propagante, como se representa en el mecanismo de reacción general de la figura 3. Este ciclo de reacciones de activación-desactivación es la característica central de la polimerización PRC/V con lo cual la cadena en propagación crece de una forma intermitente. Desde un punto de vista comparativo con las polimerizaciones radicálicas clásicas, las cadenas propagantes crecen lentamente. Así el tiempo que existe entre la activación y la subsiguiente desactivación de una misma cadena es típicamente de 0.1 a 10 ms.

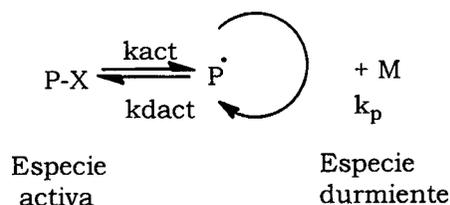


Fig. 3. Mecanismos de reacción de una PRC/V

Los radicales libres pueden ser generados por el proceso térmico espontáneo (NMP), por una reacción catalizada y controlada por un complejo catalítico conformado por un metal de transición y un halogenuro

Antecedentes

de alquilo (ATRP) o reversiblemente, a través del proceso de intercambio degenerativo con especies durmientes (RAFT).^[10]

Los dos procesos más estudiados en el campo de PRC/V desde la década de los 90's a la fecha, han sido las polimerizaciones por ATRP y RAFT.

EL gráfico de la figura 4 presenta la tendencia referente a las publicaciones y patentes de polimerización RAFT y ATRP comprendiendo el periodo entre 1995 y 2014, extraídos de la base de datos de Scifinder.

2.1.3 Procesos de polimerización radicalica controlada /viviente (PRC/V)

Los procesos de polimerización radicalica controladas ATRP y RAFT compiten en cuestión de publicaciones, la técnica NMP tiene el mayor impacto de las tres (por ejemplo, es la única de este tipo que se ha aplicado a nivel comercial) sin embargo, la variedad de monómeros a ser susceptibles de polimerizar no es tan amplia como en los procesos por RAFT, por tal motivo, no es posible su comparación.

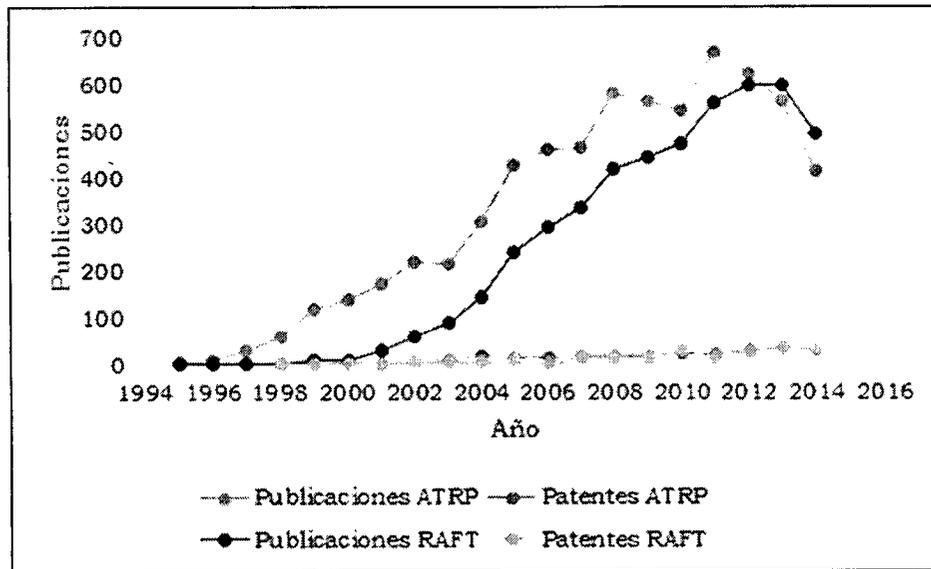


Fig. 4 Gráfico en el que se comparan las dos técnicas de polimerización radicalica controladas “ATRP Vs RAFT”, referentes a publicaciones y patentes anuales en las revistas de divulgación científica de mayor impacto.

La polimerización ATRP tiene la capacidad de controlar las reacciones de polimerización de monómeros como acrilatos, estirénicos y metacrilatos, pero no controla las polimerizaciones de vinil acetato, ni ácidos acrílicos. Otra desventaja que presenta la polimerización por ATRP, es la presencia de residuos metálicos en el polímero, debido al uso de un sistema catalítico complejo constituido por un metal de transición soluble en un compuesto denominado ligando y un compuesto halogenuro de alquilo como iniciador.^[11]

La técnica de polimerización NMP es quizá la PRC /V menos sensible a impurezas en el medio de reacción lo que ha permitido que sea la primera de estas técnicas que ha sido escalada a un proceso a nivel industrial. Sin embargo, como ya se mencionó, es poca la variedad de monómeros capaces a ser controlados, comparada con la polimerización RAFT. Además en las polimerizaciones por NMP se requieren altas temperaturas de reacción ($\geq 110^{\circ}\text{C}$) para generar los radicales con los grupos alcoxiamina

Antecedentes

(N-O) presentes en los compuestos nitroxidos, generalmente utilizados como controladores de los radicales libres en el medio de reacción.

La polimerización RAFT debe su versatilidad a la amplia variedad de monómeros a ser susceptibles de polimerizar así como a los diferentes medios de reacción en los que se puede llevar a cabo la polimerización (masa, solución, emulsión y suspensión) así como también el amplio rango de temperaturas que va desde 20 °C hasta 150°C^[1, 7, 8, 12-14]. Por otra parte, los procesos RAFT presentan la desventaja de que los compuestos utilizados como controladores, conocidos como agentes de transferencia, pueden tener olor desagradable, alto costo en la síntesis, producen polímeros coloridos, y tienen cierta susceptibilidad a impurezas y al oxígeno en el medio de reacción. Por lo anterior, la mejora de estos aspectos y la optimización del proceso de polimerización por RAFT, es tema de investigación actual.

2.2 Polimerización radicalica por adición y fragmentación reversible de transferencia de cadena (RAFT)

En 1998 E. Rizzardo y colaboradores ^[15] reportaron un nuevo tipo de polimerización controlada, iniciada por radicales libres, la cual nombraron como polimerización por Adición y Fragmentación por Transferencia de cadena (RAFT)^[12]. Esta técnica se fundamenta en la transferencia degenerativa y no en el efecto del radical persistente (PRE). El proceso RAFT es un método que confiere características vivientes en la polimerización de radicales y provee un control sin precedentes sobre el peso molecular, distribución de pesos moleculares, composición y estructura del polímero. ^[12, 13]

El éxito de este proceso arribó con el uso de compuestos con funcionalidad tiocarbonilo, cuya reactividad genera agentes de transferencia reversibles,

Antecedentes

característica principal del grupo tiocarbonilo, conocidos como “agentes RAFT”.^[1] La gran cantidad de reportes en éste tipo de polimerización muestra su aplicabilidad tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos (empleando solventes como alcoholes, ácidos orgánicos y aminas entre otros) en combinación con una amplia gama de monómeros, bajo condiciones de reacción comunes, de temperatura y atmósfera inerte.^[14]

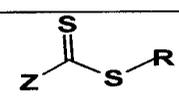
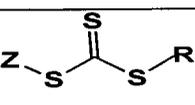
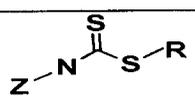
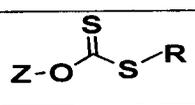
2.2.1 Agentes RAFT

La habilidad de un agente RAFT para controlar la polimerización radicalica está gobernada por los grupos químicos contenidos en su estructura, conocidos como Z y R (Tabla 1).^[8] El sustituyente Z determina en gran medida la velocidad de adición de los radicales a las especies durmientes, mientras que R como grupo saliente determina la velocidad de fragmentación del radical intermediario.^[1, 14] La efectividad del agente RAFT que provee el carácter viviente se atribuye a su muy alta constante de transferencia (C_{tr}) la cual garantiza una rápida velocidad de intercambio entre cadenas activas y durmientes.

Actualmente existen cuatro familias bien definidas de agentes de transferencia RAFT y se clasifican dependiendo de la naturaleza del grupo Z en: A) ditioésteres, B) tritiocarbonatos, C) ditiocarbamatos, y D) ditiocarbonatos o xantatos (tabla 1).

Antecedentes

Tabla 1 Estructura general de los agentes RAFT, dependiendo de la química del grupo Z

Estructura general	Clasificación	Z
	Ditioésteres	R ₁ (alquilo o arilo)
	Tritiocarbonatos	SR ₁
	Ditiocarbamatos	NR ₁ R ₂
	Ditiocarbonatos (Xantatos)	OR ₁

El impacto que ha llegado a tener la polimerización RAFT dentro de los procesos PRV/C, se debe a la versatilidad de obtener estructuras de copolímeros poco comunes, que no pueden ser obtenidas por otros tipos de polimerizaciones radicálicas controladas. Como resultado de lo anterior, este tipo de polimerización ha dado lugar a la publicación de múltiples artículos en las revistas de mayor importancia de divulgación científica (Fig. 5). Un análisis detallado del número de reportes en la base de datos de Scifinder sobre las cuatro familias de agentes RAFT, permite ver la tendencia en la aplicación de éstos.

La mayor cantidad de agentes RAFT que se han sintetizado y utilizado son los del tipo ditioéster (ditiobenzoatos) y tritioarbonatos ya que son los que presentan mayor capacidad para controlar la polimerización radicálica de una gran variedad de monómeros, además de tener la mayor cantidad de publicaciones, *reviews*, y patentes registradas, como se puede observar en la figura 5a.

Por otro lado, en la gráfica de la figura 5b se muestra la comparación de los agentes RAFT del tipo ditiocarbonatos (xantatos) y ditiocarbamatos,

Antecedentes

entre ditioésteres y tritiocarbonatos referentes a las publicaciones, *reviews* y patentes. Los ditocarbonatos y ditiocarbamatos son menos empleados, pero no por esto menos importantes ya que por su química, se pueden utilizar para controlar monómeros más complejos en medios polares.

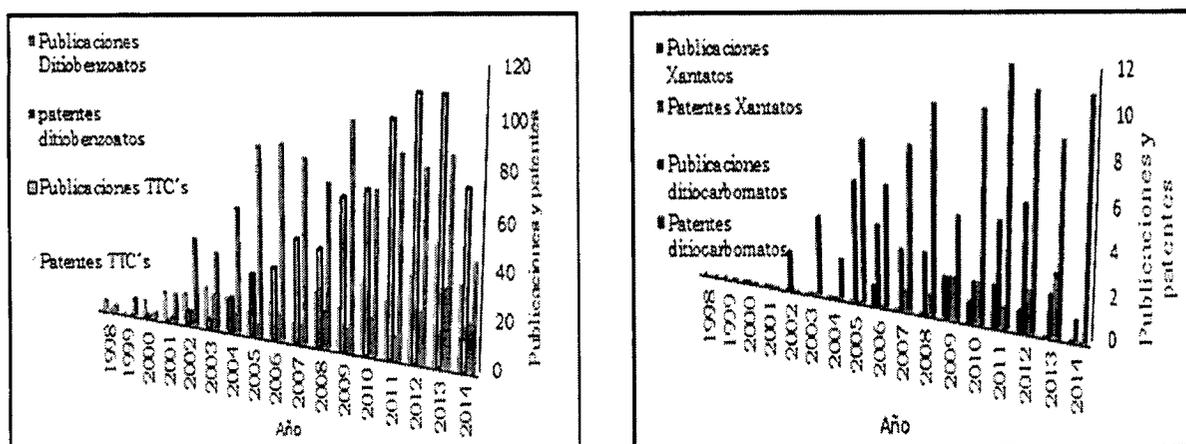


Fig. 5 Análisis de SciFinder en el que se comparan las publicaciones (artículos, reviews y letters) periodo de 1998-2014. a) ditiobenzoatos vs tritiocarbonatos b) ditiocarbonatos (xantatos) vs ditiocarbamatos.

2.2.1.1 Factores que afectan la velocidad de adición

En la polimerización RAFT, el paso de adición involucra un radical propagante y un agente RAFT que contiene un doble enlace C=S y conduce a la formación de un radical intermediario. La constante de adición (k_{add}) depende de la reactividad del radical y del agente RAFT involucrando efectos de resonancia, polares y estéricos. Debido a que los radicales se adicionan sobre el azufre del grupo tiocarbonilo, la velocidad de adición aumenta con la afinidad del doble enlace por los sustituyentes Z y R. De acuerdo a la literatura, los sustituyentes que contienen orbitales π (por ejemplo el grupo fenilo) inducen un aumento en el valor de k_{add} por efecto de estabilización por resonancia, en comparación con sustituyentes que

Antecedentes

contienen átomos con electrones libres (por ejemplo halógenos, -OR, -NR₂, -SR). Considerando los efectos polares, los sustituyentes electroattractores (halógenos, -COOR, -CN) permiten un incremento en el valor de k_{add} , ya que los radicales atacantes serían más nucleofílicos.

La influencia que ejercen individualmente los efectos por resonancia y efectos estéricos sobre la activación del doble enlace, es difícil de cuantificar debido a que estos efectos actúan simultáneamente y en algunos casos de manera negativa. El sustituyente R juega un papel limitado en la activación del doble enlace C=S, contrario al grupo Z el cual si tiene un alto impacto en la velocidad de adición.

La eficiencia de los agentes de transferencia RAFT se puede mejorar con la presencia de átomos como oxígeno o nitrógeno dentro de su estructura química como es el caso de los ditiocarbonatos y ditiocarbamatos, para el control de la polimerización de monómeros como acetato de vinilo^[16] y vinil pirrolidona.^[17]

2.2.1.2 Factores que afectan la velocidad de fragmentación

El efecto cinético de la constante ($k_{-β}$) depende tanto de la estabilización del radical intermediario, así como de la fuerza del enlace S-C. La selectividad del grupo R en los agentes de transferencia es un factor importante que hay que definir de forma correcta ya que de este depende la velocidad de fragmentación de la reacción. El grupo R debe de ser un buen grupo saliente capaz de reiniciar la reacción de polimerización,^[18] un mal grupo saliente R puede llegar a ocasionar tiempo de retardo en la polimerización, debido a los tiempos de inducción que se pueden llegar a presentar en los primeros momentos de la reacción. En general, los grupos R menos sustituidos están restringidos a la polimerización de monómeros

Antecedentes

que generan radicales propagantes estabilizados y con menor impedimento estérico.

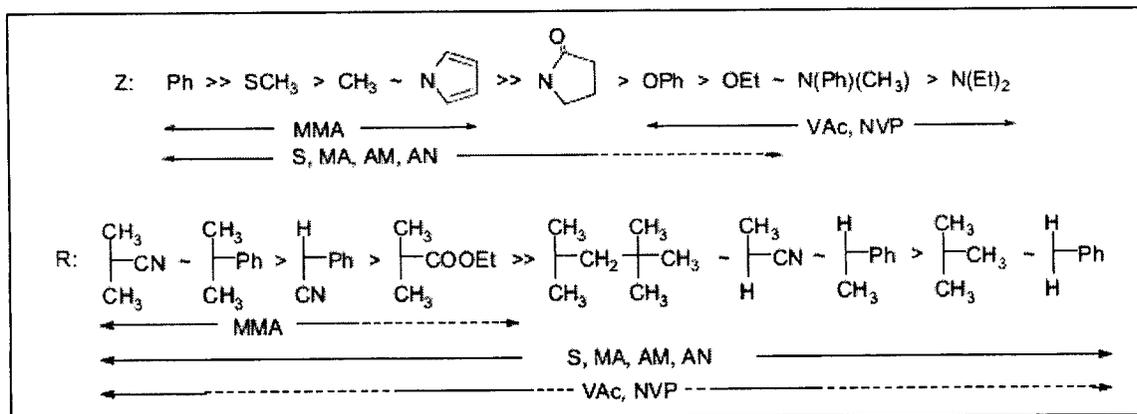
En el esquema 2^[8] se observa el efecto de la naturaleza del grupo Z en donde la velocidad de adición y la velocidad de fragmentación aumentan de izquierda a derecha, y del grupo R en donde la velocidad de fragmentación disminuye de izquierda a derecha, en el control de la polimerización de monómeros como estireno, metil metacrilato, acetato de vinilo, N-vinil pirrolidona, acrilamida y acrilonitrilo. La línea punteada indica un control parcial por ejemplo control en el peso molecular pero pobre dispersidad de masas moleculares, o tiempo de retardo para el caso del acetato de vinilo.

Por ejemplo, en la cinética de polimerización de estireno la velocidad de adición decrece cuando Z es un grupo arilo › S alquilo › alquilo N pirrolidona »OC₆F₅ › N lactama › OC₆H₅ › O-alquilo » N (alquilo)₂.

Cada agente es selectivo para el tipo de monómero que se pretenda polimerizar. Para monómeros acrílicos se prefieren agentes RAFT de tipo tritiocarbonatos. Por otra parte, para el estireno la variedad de agentes RAFT que se puede emplear es más amplia, ya que los ditiobenzoatos y

tritiocarbonatos pueden controlar la reacción de polimerización; para el caso de las familias de los metacrilatos también los ditiobenzoatos y tritiocarbonatos son buenos agentes de control siempre y cuando el grupo R sea un grupo voluminoso o sustituido como radical reiniciante.

Antecedentes



Esquema 2 Relación de los grupos Z y R en los agentes RAFT en función del monómero que se desee controlar en la reacción de polimerización.

Sin embargo para las familias de los acrílicos, metacrilatos y estirénicos los xantatos y ditiocarbamatos no son adecuados para controlar la reacción de polimerización, esto es atribuido a un doble enlace menos reactivo debido al carácter electroatractor que ejercen los átomos de oxígeno y nitrógeno de éstos monómeros, dando como resultados pobre control en la reacción de polimerización.

Los ditiocarbonatos o xantatos han tenido éxito en algunos casos en el control de la reacción de polimerización del ácido acrílico. Con respecto a los ditiocarbamatos la variedad de monómeros es un poco más extensa que la de los xantatos ya que pueden controlar la polimerización de monómeros como metil metacrilato, acrilato de butilo y acrilonitrilo, y la mayor aplicación de estos agentes RAFT se ha dado en polimerizaciones en emulsión y suspensión, debido a la solubilidad que presentan los monómeros acrílicos en agua.

2.2.1.3 Constante de transferencia (C_{tr})

La efectividad del agente RAFT para proveer el carácter viviente en las polimerizaciones está relacionado con un valor alto de la constante de transferencia C_{tr} . Por lo tanto solo aquellos CTA que tengan una constante de transferencia de cadena elevada ($C_{tr}=20-2000$) compiten de manera muy eficiente con la reacción de terminación; este hecho garantiza una rápida velocidad de intercambio entre cadenas activas y durmientes.

A su vez, el valor numérico de la constante de transferencia de los agentes RAFT depende de dos constantes (C_{tr} y C_{-tr}) referentes a la adicción y la fragmentación respectivamente en el mecanismo RAFT, estas constantes están representadas por las ecuaciones 1a y 1b. El valor de C_{tr} depende a su vez de la constante de velocidad (k_{tr}) definida por la ecuación 2. Otros factores que afectan a la velocidad de reacción es la concentración del agente de transferencia RAFT, donde casi siempre una alta concentración de agente RAFT en el medio proporciona valores bajos de C_{tr} (por ejemplo, en la reacción de polimerización de estireno con cumil ditiobenzoato). Por otro lado, una baja concentración de agente RAFT proporciona en algunos casos un valor alto de C_{tr} apropiado para la cinética de polimerización de algunos monómeros.

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \qquad C_{-tr} = \frac{k_{-tr}}{k_i} \qquad \text{Ecuación 1}$$

1a 1b

$$k_{tr} = k_{add} \times \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}} \qquad k_{-tr} = k_{-\beta} \times \frac{k_{-add}}{k_{-add} + k_{\beta}} \qquad \text{Ecuación 2}$$

2a 2b

Antecedentes

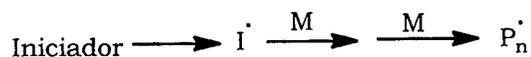
Otros factores que pueden influir en la cinética de polimerización RAFT es la terminación intermedia del radical reiniciante en los primeros momentos de reacción, ineficiencias debido a impurezas presentes en el agente RAFT^[19] o en el medio de reacción.

2.2.1.4 Mecanismo de reacción en la polimerización RAFT

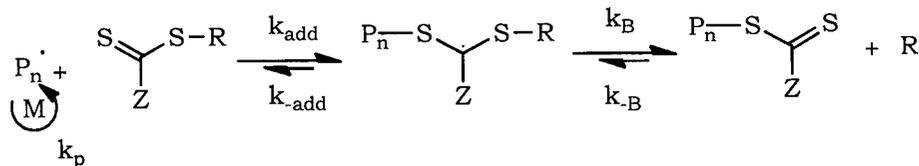
El mecanismo de la polimerización RAFT aceptado hasta el día de hoy es el que se representa en el esquema 3, y se describe a continuación: las cadenas propagantes, $P_n\cdot$ (1), reaccionan con el CTA (2) para formar un radical libre estable (3), que es transformado por una reacción de fragmentación a una molécula diamagnética (4) y un radical re-iniciante (5) quien forma de manera casi instantánea una nueva cadena $P_m\cdot$. La molécula 4 es una cadena de polímero que ha sido convertida a MCTA y participa luego en una reacción de transferencia de cadena con otras cadenas propagantes (6). Esta reacción entre cadenas funcionalizadas y MCTA se debe producir de manera muy rápida para evitar la competencia con la reacción de terminación.

Antecedentes

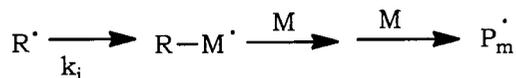
Iniciación



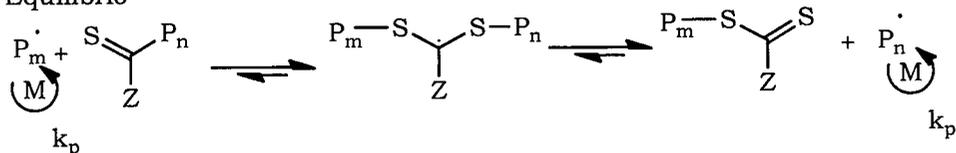
Transferencia de cadena reversible



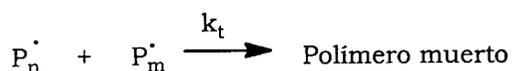
Reiniciación



Equilibrio



Terminación



Esquema 3^[8] Mecanismo de reacción en la polimerización RAFT

Las evidencias de que el radical intermediario (3 y 7) previo a la fragmentación es como el que se representa en el esquema 3, ha sido demostrado por la técnica de Espectroscopía de resonancia de electrón espín (ESR).^[20] Otra técnica que ha permitido dar evidencias del mecanismo de reacción RAFT, ha sido la espectrometría de gases masas MALDI-TOF, técnica en la que se puede deducir la forma de propagación de las cadenas poliméricas en crecimiento, al igual que los grupos terminales de las cadenas poliméricas.

2.3 Síntesis de los agentes RAFT

A continuación se presentan algunas de las rutas de síntesis conocidas para la obtención de agentes RAFT, representando un ejemplo de cada una de las cuatro familias.

2.3.1 Síntesis de Ditiobenzoatos

Una de las rutas de síntesis para la obtención de ditiobenzoatos se representa en la figura 6, donde se obtiene el bencil ditiobenzoato de la siguiente manera: primero se suelta una reacción de Grignard entre el bromobenceno y magnesio, (formación del grupo Z) posteriormente el Grignard se hace reaccionar con disulfuro de carbono, y por último se adiciona el bromuro de bencilo (grupo saliente R), obteniéndose el bencil ditiobenzoato.^{21]}

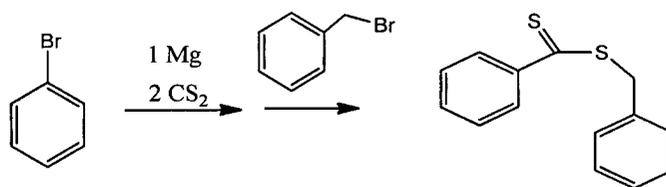


Fig. 6 Síntesis de bencil ditiobenzoato

2.3.2 Síntesis de Tritiocarbonatos

La síntesis de los tritioarbonatos simétricos y asimétricos, se representa en la figura 7. [22, 23] El tritioarbonato simétrico como el ácido bis (α,α` dimetil acético) tritioarbonato (1), y asimétrico el ácido metil benzoico tritioarbonato (2), donde R puede ser un grupo alquilo o un grupo aromático

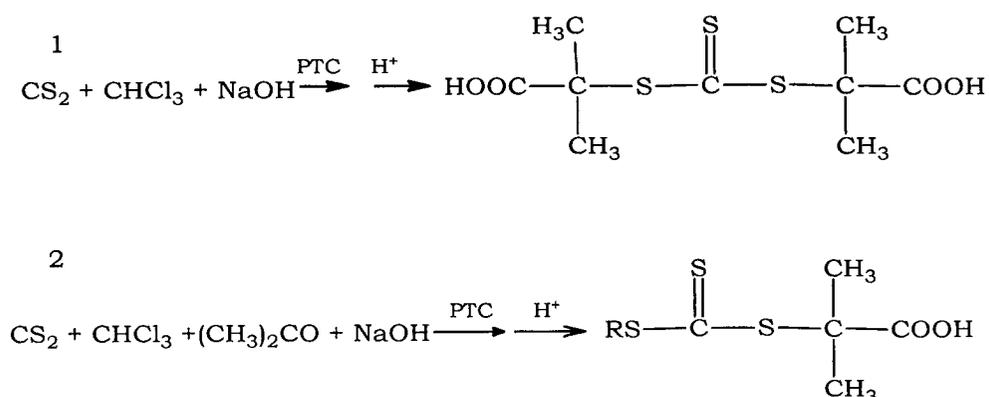


Fig.7 Síntesis de tritioarbonatos 1) Tritioarbonato simétrico 2) Tritioarbonato asimétrico

2.3.3 Síntesis de Ditiocarbamatos

La síntesis del 2 bencil pirrolidona ditiocarbamato [24, 25] (Fig. 8), consiste en dos etapas, en la primera se lleva a cabo la sulfonación del grupo amino (en este caso la pirrolidona), posteriormente se adiciona el KOH y se acidifica con HCl para obtener de esta manera el ácido 2 pirrolidona ditiobenzoico, por último se hace reaccionar con el cloruro de bencilo, para obtener el grupo R.

Antecedentes

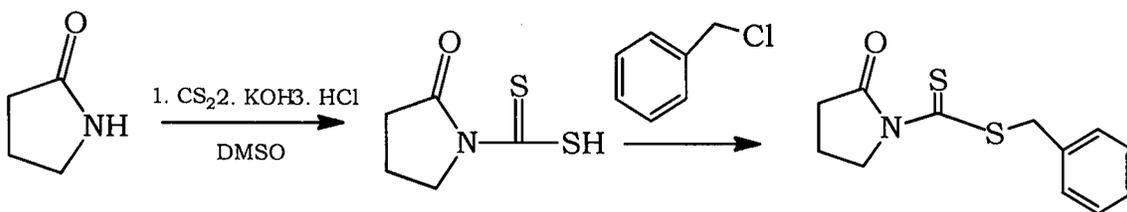


Fig. 8 Síntesis del 2 bencil pirrolidona ditiocarbamato.

2.3.4 Síntesis de Ditiocarbonatos (Xantatos)

La síntesis de los xantatos o también conocidos como MADIX se ejemplifica en la figura. 9, con la síntesis del bencil fenil ditiocarbonato. El grupo R proviene del bencil mercaptano el cual reacciona con el grupo OH del hidróxido de sodio, de esta manera sale el protón del bencil mercaptano y se forma el bencil mercaptano sódico que a su vez reacciona con el fenil tiocloroformato (grupo Z), para obtener como producto final el bencil fenil ditiocarbonato.

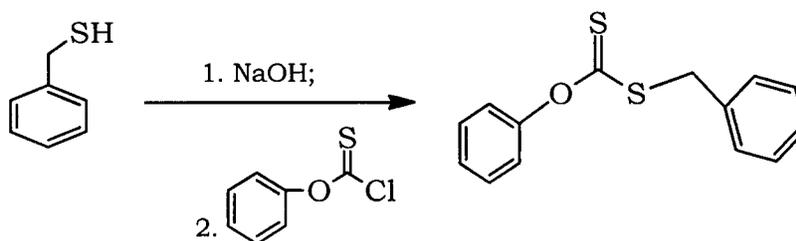


Fig. 9 Síntesis del bencil fenil ditiocarbonato

2.4 Nuevos agentes RAFT del tipo Tritiooperéster

Los tritiooperésteres (TT's) como se muestra en la figura 10 son moléculas que en su estructura química contienen al grupo tiocarbonilo, y un enlace disulfuro, siendo esta funcionalidad la que los diferencia de los agentes de transferencia RAFT convencionales.

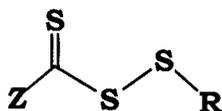


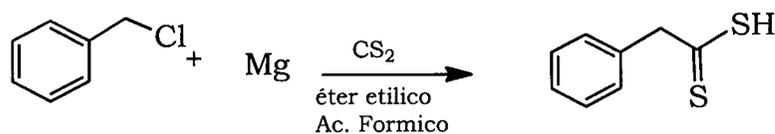
Fig. 10 Estructura química de los tritiooperésteres

Ayock^[26] en 1979 reportó la primera síntesis de alquil tritiooperésteres o disulfuros de alquil tiocarbonilo con estructura general $RC=SSSR$, sintetizando el *ter*-butil trifenilperacetato (5), el cual se obtuvo a partir de cloruro de bencilo. Mediante la reacción de Grignard se obtuvo el cloruro de bencilo a su vez, que fue tratado con disulfuro de carbono, el cual después se hidrolizó con ácido fórmico para dar un aceite naranja que corresponde el ácido ditiofenilacético (1). Posteriormente el ácido ditiofenilacético se hizo reaccionar con acetato de plomo formando la sal metálica estable del ditiofenilacetato de plomo (2) en forma de hojuelas de color oro. El yoduro de *tert*-butilsulfenilo (4) se sintetizó a partir de *tert*-butilmercaptano obteniendo primero el *tert*-butilmercapturo (3) con óxido de mercurio, y después éste se hizo reaccionar con yodo obteniendo el sulfenilo correspondiente. Finalmente la sal de ditiofenilacetato se hizo reaccionar con yoduro *tert*-butilsulfenilo para formar el tritiooperéster *tert*-butiltritiofenilperacetato como un aceite naranja brillante. Se observó que es ligeramente sensible a la luz y no se debe exponer a la luz directa, ya que por un tiempo prolongado el color naranja brillante cambia a rojo intenso.

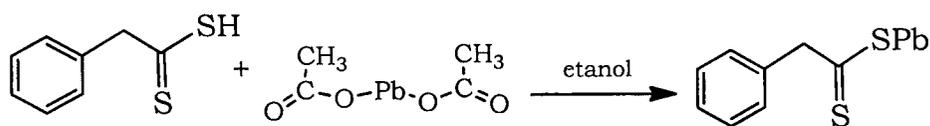
Antecedentes

En el esquema 4 se muestra la ruta de síntesis del *tert*-butil trifenilperacetato.

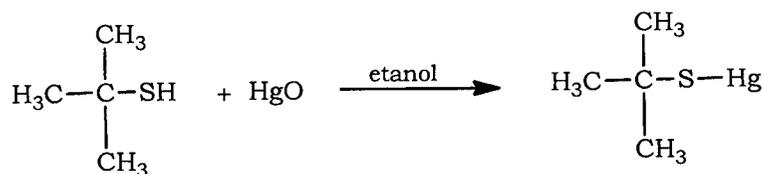
1. Síntesis del ácido ditiofenilacético



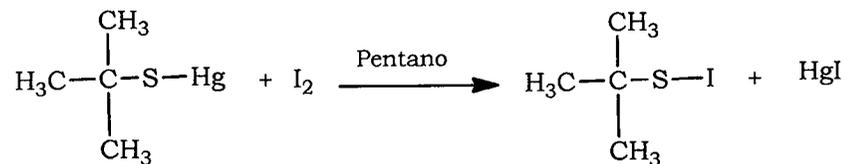
2. Síntesis del ditiofenilacetato



3. Síntesis del mercapturo de *tert*-butilmercurio

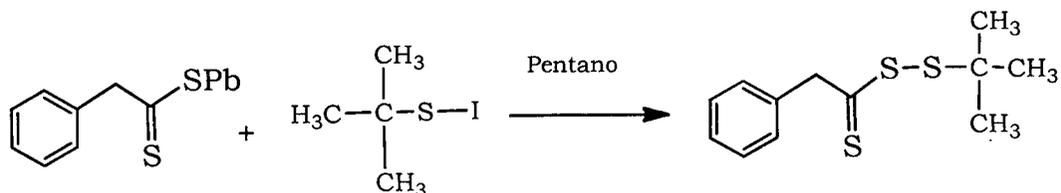


4. Síntesis del yoduro de *tert*-butilsulfenilo



Antecedentes

5. Síntesis del *tert*-butil tritiofenilperacetato



Esquema 4 Metodología empleada por Ayock en la síntesis de tritioperésteres

Posteriormente, siguiendo la metodología presentada en el Esquema 4 sintetizaron también el *tert*-butiltritioperbenzoato (Fig.11a) y el *tert*-butiltritioanilsilperbenzoato (Fig.11b).

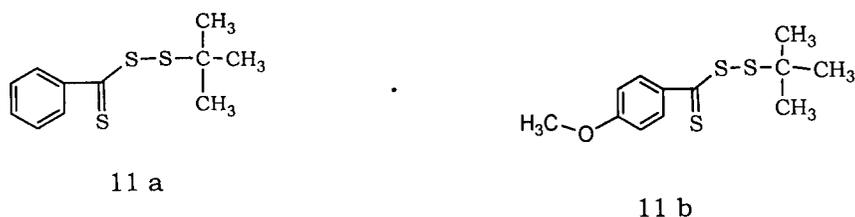


Fig. 11. Síntesis de tritioperésteres reportados por Ayock

En el año 2003 Ezzio Rizzardo y col.^[24] sintetizaron el *tert*-butil tritioperbenzoato (11a) siguiendo la ruta de síntesis descrita por Ayock, y lo emplearon como agente de control en la polimerización RAFT para probar la efectividad de este como agente de transferencia en las polimerizaciones de monómeros como metilmetacrilato (MMA) y el acrilato de butilo (BuA) dando como resultados estrechas dispersidades de masas molares de los polímeros obtenidos. La información anterior ha sido el único reporte que existe de un tritioperéster empleado como agente RAFT, de ahí el interés de investigar una ruta alternativa para la síntesis de nuevos tritioperésteres, con la finalidad de probar la efectividad de éstos

Antecedentes

como agentes de control y compararlos con la efectividad de los agentes de control que hasta la fecha se conocen. La necesidad de desarrollar una nueva ruta de síntesis para la obtención de TT's se debe a los inconvenientes que presenta la metodología descrita por Ayock, la cual presenta las siguientes desventajas de: 1) cinco etapas de reacción 2) mayor inversión de tiempo 3) mayor número de reactivos y algunos de ellos muy tóxicos. En el estudio del arte se encontró que una alternativa muy atractiva desde el punto de vista sintético en comparación con el método ya mencionado, es la ruta de síntesis del sulfenilo propuesto en una patente, representando una reducción del número de pasos de reacción, así como la eliminación de reactivos altamente tóxicos.

Por otro lado, sobre los compuestos tritiocarbamatos, una ruta de síntesis es la que ha llevado a cabo Lamar Fier^[27] en donde publica la obtención de tritiocarbamatos (Figura 12) moléculas semejantes a los ditiocarbamatos pero con la similitud de los TT's con el enlace disulfuro. Existen dos métodos por los cuales se obtuvieron estos tritiocarbamatos: 1) por equilibrio de dos disulfuros simétricos, 2) mediante la reacción de del cloruro de sulfenilo, tiocianato o sulfito con una sal de ditiocarbomato.

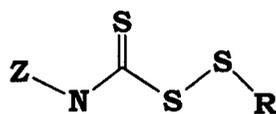


Fig. 12 Estructura química de los tritiocarbamatos

2.4 Resumen de los antecedentes

- Las polimerizaciones por RAFT han ganado importancia debido a que es un proceso de polimerización controlado muy versátil por la gran variedad de monómeros a ser susceptibles de polimerizar en diferentes medios de reacción (tanto orgánico como acuosos) así como las condiciones de reacción en las que se pueden llevar a cabo.
- La polimerización RAFT también debe su versatilidad a las estructuras de copolímeros que pueden ser diseñadas tales como: bloques, injertos o peine, estrellas, así como polímeros funcionalizados para el diseño de estructuras extravagantes u obtención de copolímeros alternados.
- No existe un agente RAFT universal para controlar toda la diversidad de monómeros mediante este proceso de polimerización, es por eso el desarrollo a través del tiempo de diversos agentes RAFT, los cuales a su vez se han clasificado en ditióésteres o ditiobenzoatos, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos y ditiocarbonatos o xantatos, llegando a tener mayor impacto las familias de los dos primeros mencionados, esto debido a la mayor cantidad de monómeros capaces de controlar.
- El carácter controlador de un agente RAFT está determinado por los grupos R y Z de sus estructuras (Tabla 1) el grupo R debe tener la característica de ser un buen grupo saliente y capaz de reiniciar la reacción de polimerización. Por otro lado el grupo Z debe ejercer cierta estabilidad al momento de que se lleva a cabo el mecanismo de adición y fragmentación evitando que se presente alguna reacción

Antecedentes

de terminación espontánea, el valor de la constante de transferencia C_{tr} depende también de dichos grupos químicos.

- De acuerdo al análisis del estudio del arte realizado en la parte de los antecedentes, desde que se habló por primera vez en 1998 en la literatura sobre la polimerización radicalica controlada/viviente por RAFT, ha existido únicamente un reporte que habla de un tritioperéster como agente RAFT en el control de las reacciones de polimerización, por lo anterior se observó una área de oportunidad para el estudio de los tritioperésteres empleándolos como nuevos agentes RAFT, y estudiar si su estructura química presenta alguna novedad o diferencia a los agentes RAFT tradicionales, reportados en la literatura.

III. Objetivos y planteamiento de hipótesis

3.1 Objetivo general

Sintetizar nuevos agentes de transferencia de tipo tritioperéster y probarlos con diferentes monómeros en la síntesis de polímeros mediante polimerización RAFT.

3.1.2 Objetivos específicos

- Encontrar un método de síntesis viable para preparar agentes de transferencia de tipo tritioperéster.
- Purificar los agentes de transferencia previamente sintetizados y caracterizarlos por técnicas como resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ^1H , Carbono ^{13}C , y espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-Vis).
- Evaluar la efectividad de los tritioperésteres como agentes controladores en la polimerización de monómeros como estireno, acrilato de butilo, acrilato de *tert*-butilo, NIPAM, ácido acrílico, metilmetacrilato, acetato de vinilo y vinilpirrolidona (VP).

Objetivos

- Estudiar el mecanismo de reacción con los nuevos agentes de transferencia utilizando la técnica de MALDI-TOF. Determinar las posibles estructuras funcionalizadas de las cadenas poliméricas.
- Emplear los MCAT con bajas dispersidades de masas moleculares para obtener estructuras de copolímeros en bloques.
- Caracterizar los MCAT y copolímeros obtenidos por SEC y resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H).

3.2 Hipótesis

Los tritioperésteres son moléculas que tienen la particularidad de generar un radical libre de tipo thiyl, altamente reactivo. Esta característica debe proveer un mejor control en las polimerizaciones controladas, dado que no se producirá retardo en la etapa de fragmentación ni en la etapa de reiniciación de la reacción de polimerización. El ataque de una cadena propagante sobre este tipo de CTA, originará un radical re-iniciante centrado en el azufre (*S). Se presume que dicho radical puede liberarse fácilmente por fragmentación (del radical persistente) y que su habilidad para reiniciar la polimerización es similar a la de los radicales generados por los tioles o mercaptanos que son agentes de transferencia irreversibles. Es decir, su reactividad es superior a la de los radicales centrados en el átomo de carbono y no es dependiente de la naturaleza del grupo R. Si esta hipótesis se válida, los tritioperésteres podrían llegar a ser considerados como los CTA universales o de mayor espectro, es decir, podrán controlar la polimerización de varias familias de monómeros comunes.

Parte experimental

IV. Parte experimental

4.1 Purificación de reactivos, monómeros y solventes

A continuación se enlistan los reactivos, monómeros y solventes químicos empleados para la parte experimental de este proyecto de investigación.

Tabla 2. Propiedades físicas de los reactivos utilizados en la síntesis de los tritioperésteres

Reactivo	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Pureza (%)
N Bromosuccinimida	177.8	-	175	2.10	99
Bencil mercaptano	124.2	193-195	-29.2	1.054-1.056	99
Magnesio	24.31	-	649	1.738	99
Bromo benceno	157.02	156	-31	1.491	99
Disulfuro de carbono	76.14	46	-112	1.266	99.9
Sulfato de Magnesio anhidro	120.36	-	1124	2.66	99.5
2,4,6 trimetil bencil mercaptano	166.28	-	-	-	99

Parte experimental

Tabla 3 Propiedades físicas de los monómeros empleados y su correspondiente agente secante utilizado en la purificación

Monómero	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Agente secante
Estireno	104.15	145	-31	0.909	Sodio
Acrilato de butilo ²	128.17	148	-64	0.899	Sodio
Acrilato de <i>tert</i> -butilo ²	128.17	121	-69	0.883	Sodio
(NIPAM)	113.16	110	64-67	-	Cristalizado en hexano
Metil metacrilato	100.2	100	-48	0.936	Sodio
Meta acrilato de Glicidilo	142.15			-	-
Ácido acrílico	72.06	141	14	1.05	Alúmina
Acrilamida	71.08	125	84-86		
Estiren sulfonato de sodio	206.19	-	-	-	-
Vinil acetato	86.09	72-73	-93	0.934	-
Vinil pirrolidona	111.14	90-92	13-14	1.043	-

Tabla 4 Propiedades físicas de los solventes empleados con su correspondiente agente secante en la purificación

Solvente	Masa molar (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Agente secante
Cloruro de metileno	84.93	40	-97	1.33	
Tetrahidrofurano (THF)	72.11	99	-108	0.89	Sodio
Hexano	86.17	69	-95.6	0.66	Sodio
Dioxano	88.1	-	11.8	1.0337	-
Tolueno	92.13	111	-95	0.87	-
Éter etílico	74.12	34.6	-116.3	0.713	-

Tabla 5 Propiedades físicas del iniciador AIBN

Iniciador	Masa molar (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm ³)	Pureza (%)
Azobisisobutironitrilo (AIBN) ³	164	102-104	-	99 %

4.2 Técnicas de caracterización

Espectrofotómetro de Ultravioleta Visible (UV). Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro de Ultravioleta Visible Shimadzu modelo UV-2401 PC, en una ventana espectral de 200-700 nm y se utilizó THF grado espectrofotométrico.

Resonancia Magnética de protón (RMN). Los análisis de RMN de ¹H y ¹³C de los TT's y algunos polímeros se hicieron en un espectrómetro modelo Joel Eclipse de 300 MHz, utilizando tubos de cuarzo de 5 mm de diámetro y CDCl₃ como solvente. Los análisis de RMN de ¹H para la determinación de pesos moleculares del poliestireno (Mn) se realizaron en el equipo Bruker de 500 MHz.

Cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) o por permeación en gel (GPC). Los polímeros y copolímeros fueron caracterizados por SEC en un cromatógrafo de líquidos Hewlett- Packard serie 1100, que consta con tres columnas Ultrastyrigel con tamaños de poros de 10⁶, 10⁵ y 10³ Å, y detector refractómetro diferencial (HP 1047 A). Como fase móvil se utilizó THF grado HPLC con un flujo de operación de 1 ml /min. Los cálculos de peso molecular se efectuaron en base a una curva de calibración realizada

Parte experimental

a partir de 12 estándares de poliestireno que van desde 580 hasta 6 300 000 g mol⁻¹.

Espectrometría de gases- masas MALDI TOF. Esta técnica de caracterización fue llevada a cabo en los laboratorios Shimadzu Axioma y Brucera ambos en EE.UU. Para este análisis se requirió de un solvente capaz de disolver el polímero, un ácido que fue utilizado como matriz, (el cual varió para las diferentes muestras) y de un agente cationizante que generalmente está constituido por una sal de sodio (Na⁺), potasio (K⁺) o plata (Ag⁺).

4.3 Metodología para la síntesis de tritioésteres

4.3.1 Síntesis del bencil tritioerbezoato (CAT-TT1)

a) Síntesis del precursor bromuro de bencilsulfenilo

En un reactor de 300 ml equipado con un embudo de adición, refrigerante, agitación magnética, argón y vacío, se flameó el sistema, para eliminar las trazas de humedad y se mantuvo en atmósfera inerte. Posteriormente fueron colocados 4.30 g (0.0242 moles) de N-bromosuccinimida en 25 ml de cloruro de metileno seco, a temperatura ambiente y agitación constante, en seguida se adicionaron lentamente 3 g (0.0242 moles) de bencil mercaptano en 10 ml de cloruro de metileno seco. La iniciación de la formación del bromuro de sulfenilo fue indicativo por un color naranja momento en el cual fue sumergido el matraz de reacción en un baño de hielo, continuando la adición por un tiempo adicional de 30 min., durante este tiempo la succinimida precipitó. La mezcla resultante se filtró, en seguida se eliminó el solvente mediante presión reducida, obteniendo un producto sólido color naranja intenso con un rendimiento cuantitativo. Se caracterizó por RMN de ¹H, δ ppm: 7.5-7.6 (t, 2H, ArH) 7.2-7.3 (m, 3H,

Parte experimental

ArH), 4.6 (s, 2H, S-CH₂-(C₆H₅), R

El producto se utilizó inmediatamente en la siguiente etapa.

b) Síntesis del tritioéster de bencil tritioésterbenzoato

La síntesis del reactivo de Grignard se llevó a cabo en un reactor de 300 ml equipado con un embudo de adición, refrigerante, agitación magnética y sistema de atmósfera inerte, donde fueron colocados 0.5355 g (0.022 moles) de magnesio metálico, 3.79 g (0.024 moles) de bromo benceno y 30 ml de tetrahidrofurano (THF) seco, y el sistema fue sumergido en un baño con hielo. Una vez finalizada la adición se obtuvo el bromuro de fenil magnesio. Posteriormente se añadieron 1.8354 g (0.024 moles) de disulfuro de carbono en 10 ml de THF por un tiempo de 30 min. En seguida fueron agregados el bromuro de bencilulfenil por un tiempo de 30 min, observándose una coloración color rojo-oscuro, la reacción se mantuvo por un tiempo de 4 h. Finalmente a la mezcla de reacción se le agregó agua con hielo, y el producto se extrajo con éter etílico. La fase orgánica fue lavada con agua y posteriormente fue secada con sulfato de magnesio anhidro.

Por último el solvente fue removido con vacío. Se obtuvo el producto como un aceite rojo intenso, la purificación se llevó a cabo en un cromatógrafo flash Agilent technologies modelo 971-FP con columnas empacadas de sílica agilent con especificación SF10-4g y 40g Si 50 como fase estacionaria, y hexano destilado, resultando un rendimiento del 50%. Se caracterizó por RMN de ¹H, δ ppm: 7.2-8.2 (m, 10H, ArH), 4.6 (s, 2H, S-CH₂-(C₆H₅), RMN-C13, δ ppm: 40 (S-CH₂), 125-145 (ArC), 228 (C=S)

Parte experimental

4.3.3 2,4, 6 Tri-metil bencil-tri-tioperbenzoato (CAT-TT2)

a) Síntesis del precursor bromuro de 2,4,6 tri-metilbencilsulfenilo

El reactor de 300 ml equipado con un embudo de adición, refrigerante, agitación magnética, entradas de argón y vacío, se flameó para eliminar las trazas de humedad, y se dejó en atmosfera inerte. Posteriormente fueron colocados 3.028 g (0.01691 moles) de N-bromosuccinimida en 25 ml de cloruro de metileno seco, a temperatura ambiente y agitación constante, en seguida se adicionaron lentamente 2.79 g (0.168 moles) de 2.4.6 tri-metilbencil mercaptano en 10 ml de cloruro de metileno seco. La iniciación de la formación del bromuro de sulfenilo fue indicativo por un color naranja momento en el cual el matraz de reacción fue sumergido en un baño de hielo, continuando la adición por un tiempo adicional de 30 min., durante este tiempo la succinimida precipitó. La mezcla resultante se filtró, en seguida se eliminó el solvente mediante presión reducida, obteniendo un producto sólido color naranja intenso el bromuro de 2,4,6 tri-metilbencilsulfenilo, se caracterizó por RMN de ^1H δ ppm: 6.9 (s, 2H, ArH), 4.6 (d, 2H, S-CH₂-(C₆H₅), 2.3-2.5 (m, 9H, (CH₃)₃)

b) Síntesis del tritioperéster 2,4,6 tri-metil benciltritioperbenzoato

La síntesis del reactivo de Grignard se llevó acabo en un reactor de 300 ml equipado con un embudo de adición, refrigerante, agitación magnética y sistema de atmósfera inerte, donde fueron colocados 0.4422 g (0.0188 moles) de magnesio metálico, 2.9 g (0.0184 moles) de bromo benceno y 30 ml de THF seco, previamente antes de la adicción del bromuro de benceno, posteriormente el sistema de reacción fue sumergido en un baño con hielo. Una vez finalizada la adición donde se obtuvo el bromuro de fenil magnesio, se añadieron 1.398 g (0.0184 moles) de disulfuro de carbono en 10 ml de THF por un tiempo de 30 min. En seguida fueron agregados el

Parte experimental

bromuro de bencilsulfenil por un tiempo de 30 min, observándose una coloración color rojo-oscuro, y la reacción se mantuvo por un tiempo de 4 h. Finalmente a la mezcla de reacción se le agregó agua con hielo, y el producto se extrajo con éter etílico. La fase orgánica fue lavada con agua y posteriormente fue secada con sulfato de magnesio anhidro. Por último el solvente fue removido con vacío. Se obtuvo el producto como un sólido rojizo intenso, el cual fue purificado por cristalización en hexano tres veces, dando un sólido cristalino color naranja con un rendimiento del 70%, se caracterizó por RMN de ^1H δ ppm: 6.9-8.2 (m, 7H, ArH), 4.6 (d, 2H, S-CH₂-(C₆H₅), 2.3-2.5 (m, 9H, (CH₃)₃)
RMN de ^{13}C , δ ppm: 20 (Ar-(CH₃)₃), 38 (S-CH₂), 125 -145 (ArC), 230 (C=S).

4.4 Reacciones de polimerización

Los agentes de control CAT-TT1 y CAT-TT2 se probaron en reacciones de polimerización en diferentes medios de la siguiente manera: en masa con monómeros como estireno, acrilato de butilo, acrilato de *tert*-butilo, metacrilato de glicedilo, metil metacrilato y ácido acrílico y en solución con monómeros de acrilamida, estiren sulfonato de sodio, N-isopropilacrilamida, metil metacrilato y acrilato de butilo.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte, siguiendo la metodología que a continuación se describe: en tubos de ignición fueron colocados los monómeros, agentes de transferencia e iniciador y para el caso de la polimerización en solución el solvente correspondiente, posteriormente fueron desgasificados a vacío en ciclos de enfriamiento y descongelamiento con nitrógeno líquido y agua respectivamente. Una vez concluida la desgasificación se procedió a sellar los tubos quedando de esta manera un sistema inerte. Posteriormente los tubos sellados fueron calentados a la temperatura correspondiente de

V. Resultados y Discusión

En este punto se discutirán los resultados obtenidos de la síntesis de los TT's los cuales una vez purificados y caracterizados fueron probados como agentes de control RAFT en reacciones de polimerización de diferentes monómeros.

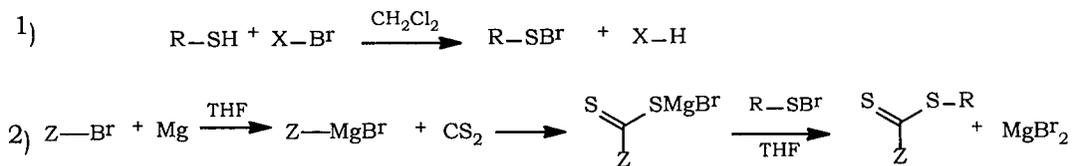
En la segunda etapa de reacciones de polimerización se discuten las cinéticas químicas con el CAT-TT1 para el caso del estireno, y con el CAT-TT2 con estireno, acrilato de butilo, acrilato de *tert*-butilo y NIPAM. Estos materiales poliméricos fueron caracterizado por técnicas como espectroscopía de ultravioleta visible (UV -vis), resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H), cromatografía de permeación de gel (GPC) y análisis de gases masas (MALDI-TOF).

En la última etapa se discute la síntesis de los copolímeros en bloques y tribloques partiendo de los MCAT como precursores de estas reacciones de polimerización. Los copolímeros fueron caracterizados por RMN de ^1H y GPC.

5.1 Síntesis de los TT's (CAT-TT1 y CAT-TT2)

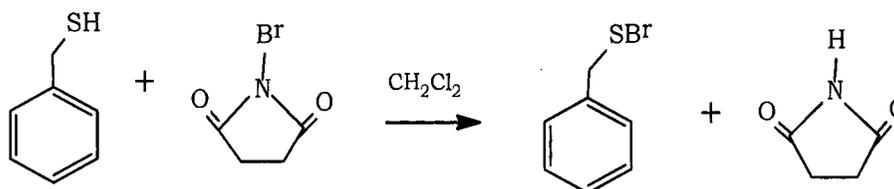
En el esquema 5 se muestra la ruta general de síntesis de los tritioésteres, determinada en este trabajo la cual se logró reducir a dos pasos, a diferencia del método reportado por Ayock en cinco pasos.

Resultados y discusión



Esquema 5 Síntesis general para la obtención de los tritioperésteres.

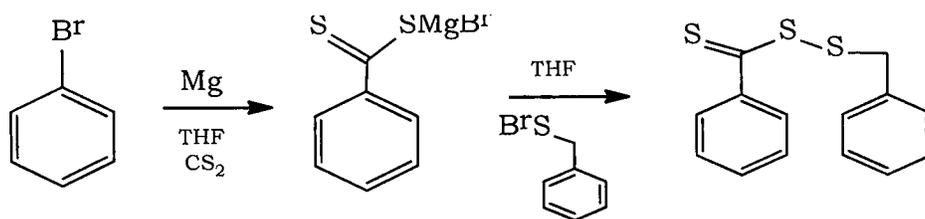
El primer paso (Esquema 6) consta de la síntesis del precursor (halogenuro de sulfenilo) a partir del bencil mercaptano y N-bromosuccinida, en cloruro de metileno. El bromuro de sulfenilo se obtuvo como un sólido naranja intenso en rendimientos cuantitativos, cuya caracterización por RMN coincide con los datos reportados en la literatura.



Esquema 6 Ruta de síntesis del bromuro de bencilsulfenilo

En el segundo paso (Esquema 7) se generó el Grignard del bromuro de bencilo con Mg y disulfuro de carbono, el cual posteriormente reaccionó con el bromuro de sulfenilo sintetizado en el primer paso, para obtener el tritioperéster (CAT TT1).

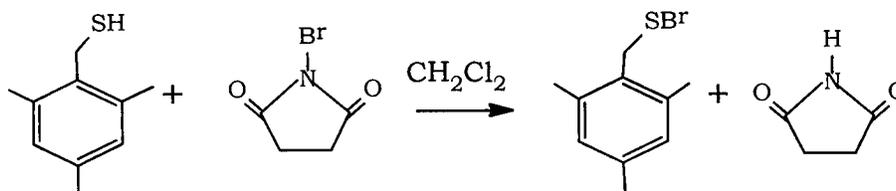
Resultados y discusión



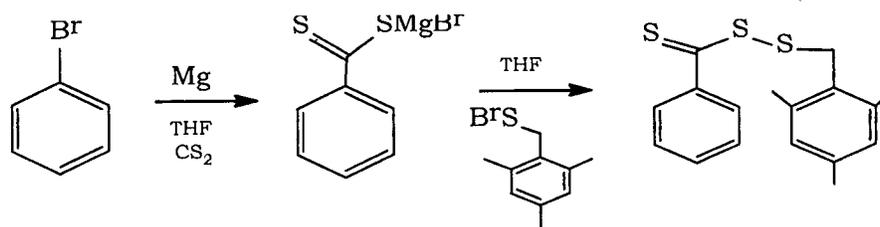
Esquema 7 Síntesis del CAT-TT1

El tritioperéster CAT-TT1 se obtuvo como un líquido viscoso de color rojo intenso y olor desagradable y un rendimiento de 50%. El bajo rendimiento en la síntesis del bencil tritioperbenzoato se debe a las reacciones secundarias generadas en el proceso, originando una mezcla de sub productos difíciles de purificar. En las secciones 5.2 y 5.3 se presentan y discuten los resultados de la caracterización del tritioperéster CAT-TT1.

En los esquemas 8 y 9 se representan los dos pasos de síntesis para la obtención del tritioperéster CAT-TT2, los detalles de la síntesis se mostraron en la sección la parte experimental.



Esquema 8 Síntesis del bromuro de 2,4,6-tri-metilbencilsulfenilo



Esquema 9 Síntesis del CAT-TT2

Resultados y discusión

El CAT-TT2 se obtuvo como un sólido cristalino color rojizo con un rendimiento del 70 %. La presencia de los sustituyentes metilos en el 2,4,6-trimetilbencilsulfenilo, cambian las características físicas del compuesto benciltritioperbenzoato obtenido en esta síntesis, de tal forma que el CAT-TT2 por ser sólido, fue más fácil de purificar en comparación con el CAT-TT1, recristalizándolo en hexano como solvente y utilizando etanol frío como no solvente, en una relación aproximada 4:1 (hexano:etanol). Los resultados y discusión de la caracterización por UV vis y RMN del CAT-TT2 se presentan más adelante en la sección 5.2 y 5.3b respectivamente.

5.1.1 Caracterización de los TT's (CAT-TT1 y CTA-TT2) por espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)

Con la técnica de espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis) se mide la longitud de onda y la intensidad de absorción de moléculas que contienen grupos que presentan transiciones de electrones, en la región del ultravioleta visible (UV/Vis) como los grupos carbonilo, o compuestos con dobles enlaces conjugados, etc, llamados grupos cromóforos. La luz ultravioleta y la luz visible producen energía que originan la transición de electrones a orbitales de niveles de energía más altos, donde su detección hacen que esta técnica sea cualitativa y cuantitativa para compuestos que contienen grupos absorbentes en las longitudes de onda del UV-vis.

Esta técnica ha sido utilizada para caracterizar agentes de transferencia RAFT por la actividad que presenta la funcionalidad del grupo tiocarbonilo en la región del Uv-vis. El intervalo en el que comúnmente presentan la máxima absorbancia el cromóforo del grupo tiocarbonilo está entre 300 a 310 nm dependiendo de la estructura de la molécula.

Resultados y discusión

Los TT's (CTA-TT1 y CTA-TT2) se analizaron por espectroscopía de UV-Vis a temperatura ambiente en THF para determinar los valores de extinción molar (ϵ). Para cada uno se realizó una curva de calibración construida a diferentes concentraciones de CAT-TT1 y CAT-TT2, respectivamente, y mediante la ecuación 3 de la ley Lambert Beer, se calcularon los valores del coeficiente de extinción molar (ϵ) resultando un valor de $\epsilon = 10\ 575\ \text{L mol}^{-1}$ para el CAT-TT1 a 302 nm y $\epsilon = 11\ 207\ \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para el CAT-TT2 a 301 nm.

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Ecuación 3})$$

Dónde: A = Absorbancia máxima; ϵ = absortividad $\equiv \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; b = Espesor de la celda de cuarzo $\equiv \text{cm}$ y c = Concentración de la solución $\equiv \text{mol L}^{-1}$.

Las figuras 13a y 13b presentan los gráficos de los espectros de UV-Vis del CAT-TT1 y CAT-TT2, respectivamente, en donde se observan dos bandas anchas de picos máximos característicos en los espectros de UV-Vis de ambos TT's. La absorción a $\sim 250\ \text{nm}$ corresponde a los grupos aromáticos del grupo fenilo presentes en ambos agentes de transferencia, y por otro lado, la actividad del grupo tiocarbonilo se presentó entre 300-302 nm.

Los coeficientes de extinción molar obtenidos en este análisis, se utilizaron para calcular el Mn UV del poliestireno, siguiendo el método de Katja Skrabania [28] cuyos valores son reportados en las tablas 8 a 11 más adelante.

Resultados y discusión

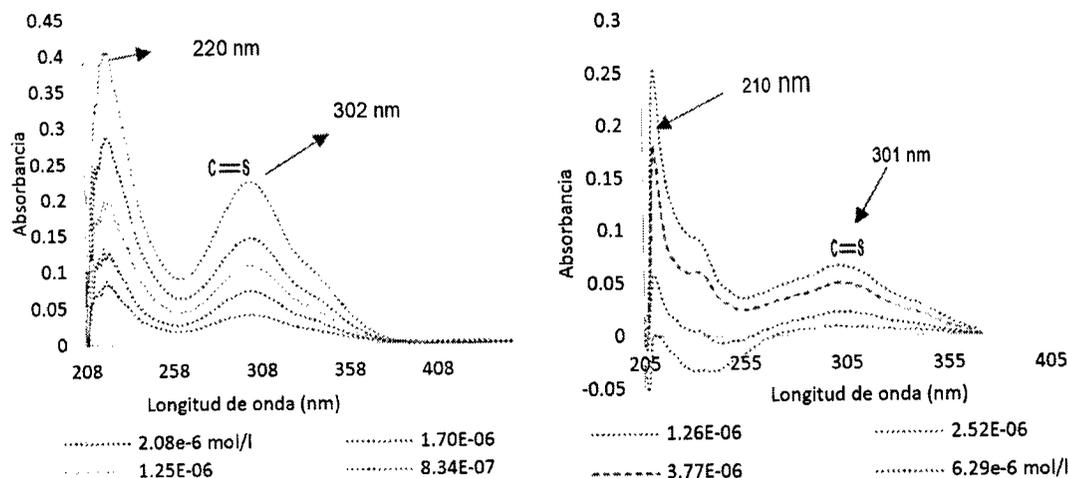


Fig. 13a Espectros de Uv-Vis del CAT-TT1 Fig. 13b Espectros de Uv-Vis del CAT-TT2

Los resultados del análisis de UV-vis mostraron los picos esperados, de acuerdo a los reportes de los pocos compuestos tritioperésteres reportados, donde las diferencias en las abosorbancias y desplazamientos en longitud de onda entre el CAT-TT1 y CAT-TT2 son mínimas entre ambos compuestos por ser especies con estructuras químicas muy parecidas.

5.1.2 Caracterización de TT's por resonancia magnética nuclear (RNM)

La formación de los tritioperésteres CTA-TT1 y CTA-TT2 fue confirmada por los análisis de RMN de ^1H y ^{13}C . En las figuras 14 y 15 se representan los espectros de protón y carbono, respectivamente de los nuevos agentes RAFT con las asignaciones correspondientes.

Resultados y discusión

El espectro de RMN de ^1H de la figura 14a muestra las señales esperadas para el compuesto CTA-TT1. La mayoría de las señales se presentan en la región de los aromáticos entre 7.3 y 8.2 ppm, y solamente la señal del metileno del adyacente al grupo tioéster se observa en 4.6 ppm. Los protones aromáticos en la posición *orto* al grupo tiocarbonilo, son los que se observan a frecuencias más altas en 8.2 ppm, cuya integración corresponde a dos hidrógenos. La señal en 7.3 ppm asignada a los protones Hc, en la posición *orto* al metileno del grupo tritioperéster, integran para dos hidrógenos, y la señal en 7.2 ppm integra para los seis protones *meta* y *para* (Hb) de ambos anillos aromáticos.

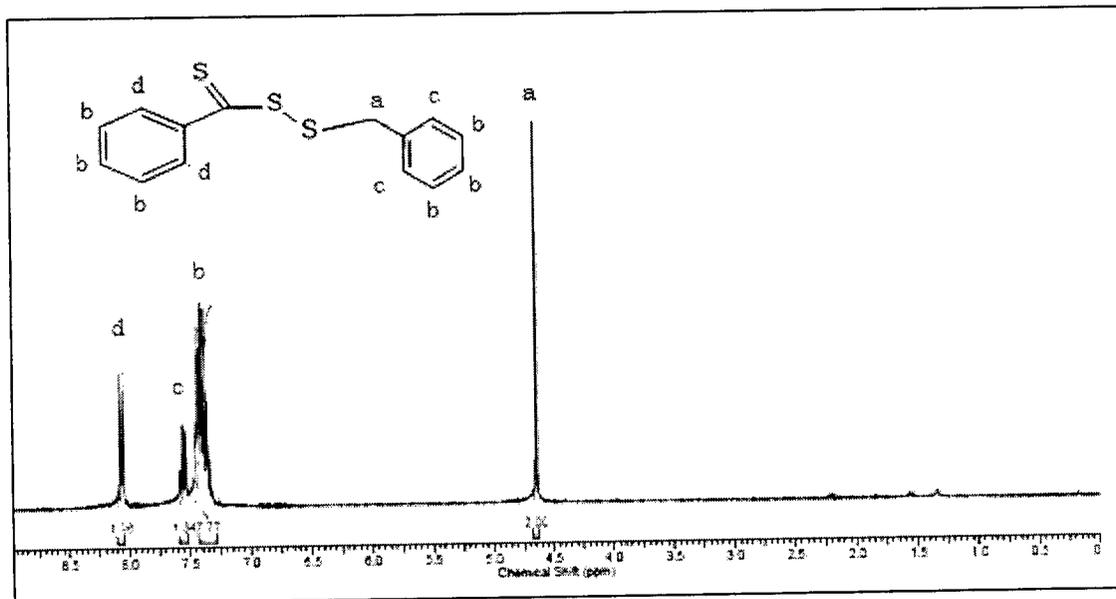


Fig. 14a. Espectro de RMN de ^1H del CAT-TT1 en CDCl_3

Resultados y discusión

El espectro de RMN de ^{13}C del CTA-TT1 (Fig. 14b) muestra las ocho señales de carbono diferentes presentes en el tritioperéster. En 228 ppm se observa la señal del carbono del tiocarbonilo, y en la región de los aromáticos seis diferentes tipos señales, donde las desplazadas a frecuencias más altas corresponden a los dos carbonos *ipso* de cada anillo aromático, y posteriormente otras cuatro señales de los carbonos *orto*, *meta* y *para* de cada grupo fenilo, y por último en 42 ppm se observa el carbono del metileno presente en el CTA-TT1. De acuerdo a los análisis de RMN se confirma la obtención del CTA-TT1.

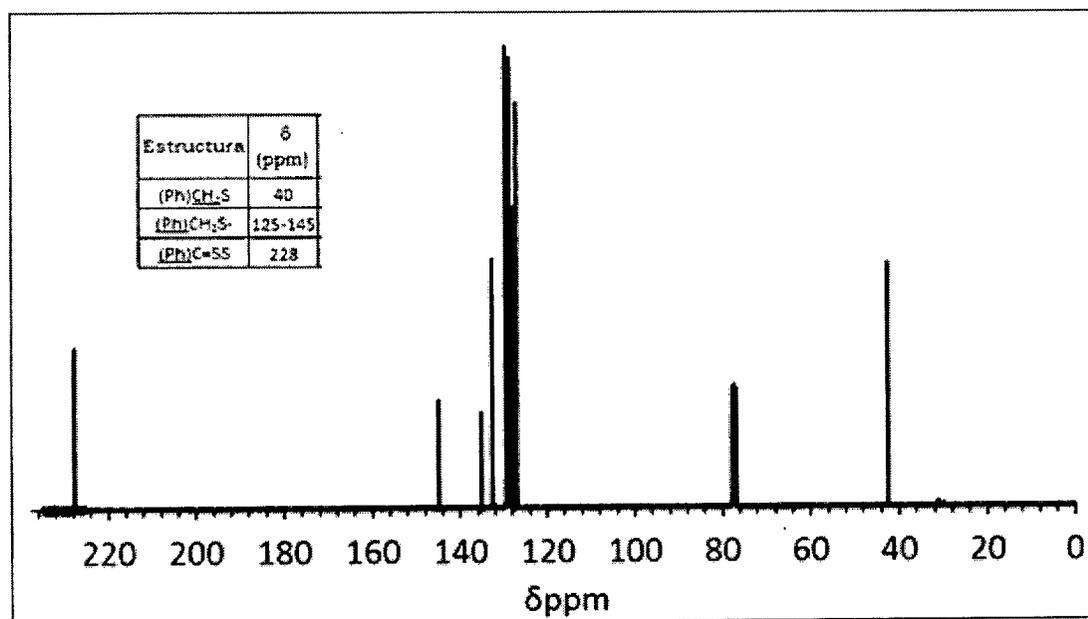
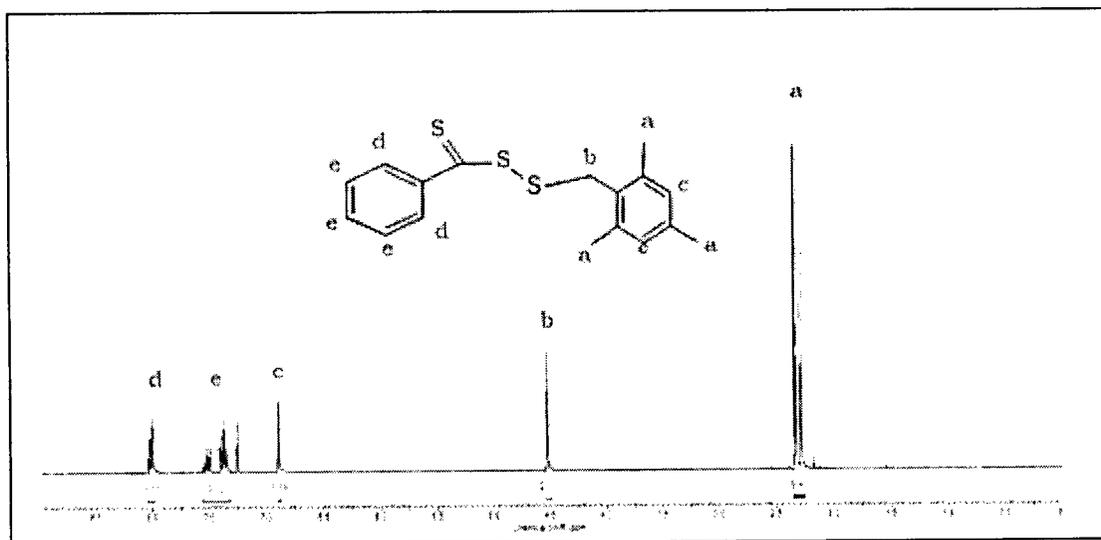


Fig. 14b Espectro RMN de ^{13}C del CAT-TT1 en CDCl_3

En la figura 15a se muestra el espectro de RMN de ^1H del tritioperéster CAT-TT2, donde se observan las señales esperadas, de acuerdo a su estructura química. En 2.3 y 2.5 ppm se observan dos singuletes que integran para 3 y 6 hidrógenos, respectivamente, los cuales corresponden

Resultados y discusión

a los protones de los grupos metilos sustituidos en las posiciones *orto* y *para* (o 2,4) del grupo fenilo correspondiente al grupo Z, del CAT-TT2. El singulete que se observa en 4.6 ppm fue asignado al grupo metileno, adyacente al grupo tritioperéster, el cual está unido directamente al azufre, cuya integración corresponde a dos hidrógenos. En el intervalo de 6.9 a 8.2 ppm, se encuentran las señales de los protones aromáticos de ambos anillos, Hc, Hd y He (grupos R y Z del tritioperéster), cuyas integraciones corresponden a 2, 2, y 3 hidrógenos respectivamente.



El espectro de RMN de ^{13}C del CTA-TT2 mostrado en la figura 15b, confirma la estructura del tritioperéster fenilmetilado, de acuerdo a las señales las once señales esperadas de los diferentes carbonos contenidos en el CTA-TT2, donde el carbono del grupo tiocarbonilo se observa en 230 ppm, entre 128 y 145 ppm las señales de los siete diferentes carbonos aromáticos, en 38 ppm la señal correspondiente al grupo metileno

Resultados y discusión

adyacente al tritioiperéster, y en 19 y 20 ppm los dos singuletes de los grupos metilos sustituidos en el fenilo.

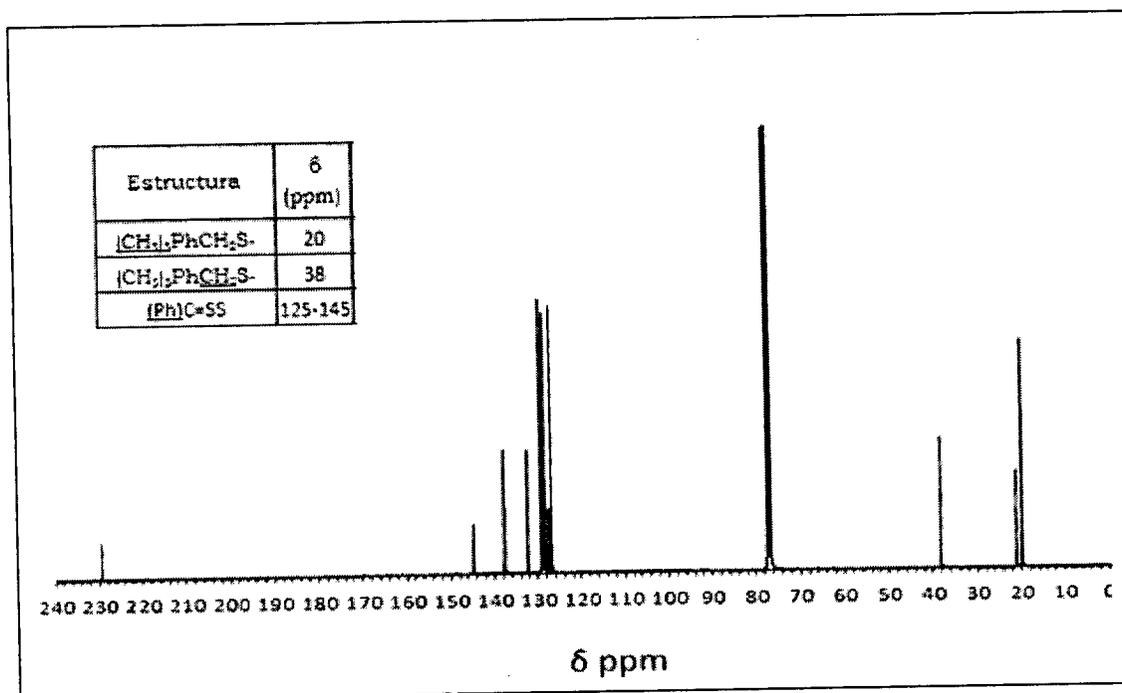


Fig. 15b. Espectro de RMN de ^{13}C del CAT-TT2 en CDCl_3

De acuerdo a los resultados de los análisis de RMN se pudo comprobar sin lugar a dudas las estructuras de los tritioiperésteres CTA-TT1 y CTA-TT2 sintetizados en éste trabajo, los cuales pudieron ser obtenidos en alto grado de pureza, con base a los espectros mostrados en las figuras 14 y 15.

Resultados y discusión

5.2 Polimerizaciones con los TT's (CAT-TT1 y CAT-TT2)

Una vez que los TT's fueron aislados se procedió a llevar pruebas preliminares para comprobar su carácter controlador del peso molecular. Las primeras reacciones de polimerización se realizaron con el CAT-TT2 (compuesto sintetizado primeramente y obtenido en mayor rendimiento) con diferentes monómeros, a varias condiciones de reacción, las cuales se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Polimerizaciones preliminares de diferentes monómeros utilizando el CAT-TT2 como agente RAFT a diferentes condiciones.

Monómero	Tiempo (h)	T (°C)	^a Conv. (%)	^b Mn (g mol ⁻¹)	^c Đ (M _w /M _n)
^d AA	4	60	10	^k 25 399	1.13
^d AA	12	60	40	^k 47 513	1.21
^e AA	1	60	11	^k 20 264	1.09
^e AA	4	60	38	^k 42 749	1.13
^f tBuA	4.5	65	30	^b 19 479	1.14
^g NIPAM	24	65	36	^b 3944	1.36
^h AM	6	70	34	^k 2618	2
^h AM	14	70	38	^k 1810	4.76
ⁱ SSO ₃ Na	23	70	23	^k 7643	2.9
ⁱ SSO ₃ Na	43.5	70	34	^k 6946	3.4
^j MMA	1	60	19	^b 112 162	2.03
^j MMA	8	60	22	^b 209 808	1.7
^k GMA	1	60	26	^b 165 465	2.53
^k GMA	4	60	50	^b 185 965	2.24

^aConversión gravimétrica; ^bDeterminado por GPC en THF a 40 °C; ^cdetector de índice de refracción; ^drelación 200:1:0.16, en Dioxano; ^erelación 230:1:0.2, en masa; ^frelación 90:1:0.21, en masa; ^grelación 43:1:0.37, en dioxano; ^hrelación 180:1:0.2, en DMSO; ⁱrelación 185:1:0.3, en Dioxano; ^jrelación 90:1:0.15, en masa; ^krelación 85:1:0.3, en masa; SSO₃Na = estiren sulfonato de sodio

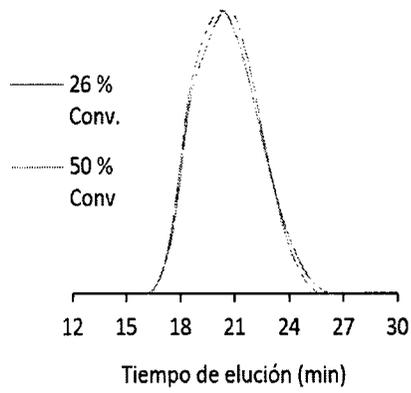
El control en las reacciones de polimerización se midió en función de los pesos moleculares de los polímeros formados, comparando la dispersidad de las masas moleculares (Đ) con respecto a la conversión. La figura 16 muestra los cromatogramas obtenidos por SEC de algunos de los polímeros sintetizados, comparando en cada caso diferentes conversiones.

Resultados y discusión

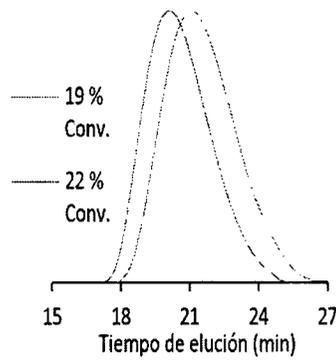
Con base a las \bar{M}_n reportadas en la tabla 6, podemos concluir que el CAT-TT2 ejerce un buen control en monómeros como acrilato de *tert*-butilo, ácido acrílico y NIPAM. Sin embargo, no ejerció buen control para metacrilatos como MMA y GMA, los cuales mostraron \bar{M}_n mayores de 2, lo cual puede ser atribuido al grupo R ((CH₃)₃ PhCH₂S*) que posee el CAT-TT2, el cual no funciona bien como grupo saliente para las reacciones con estos monómeros. Se puede apreciar que la reacción de polimerización se sale de control, y como resultado se producen altos pesos moleculares en cortos tiempos (Fig. 16a y 16b). Generalmente la familia de los metacrilatos son muy reactivos y son los ditiobenzoatos o tritiocarbonatos con grupos voluminosos en el grupo saliente R, como el cumilditiobenzoato o el cianoisopropil ditiobenzoato^[18], en los agentes RAFT, que controlan la polimerización de este tipo de monómeros.

Para monómeros como el estirensulfonato de sodio y acrilamida, pareciera a simple vista, por sus características físicas, que el CAT-TT2 controló la reacción de polimerización ya que los polímeros obtenidos presentan una coloración característica de los agentes de transferencia, sin embargo los cromatogramas obtenidos por exclusión de tamaño (fig. 16c y 16d) presentan una bimodalidad que indica la presencia de dos especies poliméricas con diferentes distribuciones de peso molecular.

Resultados y discusión



16a PGMA



16b PMMA

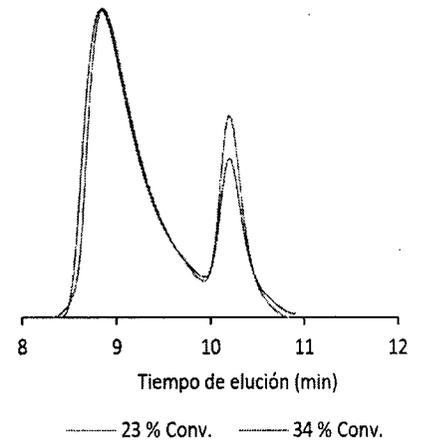


Fig. 16c PSSNa

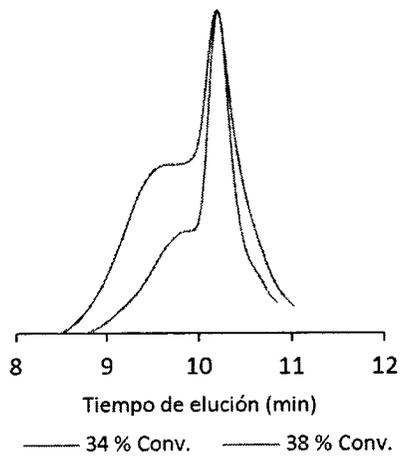


Fig. 16d PAM

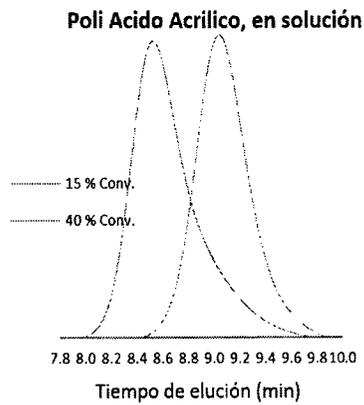


Fig. 16e PAA

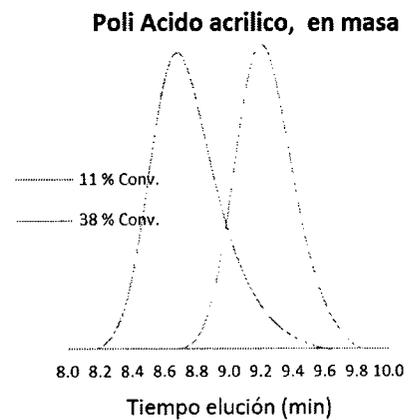


Fig. 16f PAA

Fig. 16 Cromatogramas de exclusión de tamaño de las pruebas preliminares con CAT-TT2

Resultados y discusión

En los cromatogramas de exclusión por tamaño (fig.16e y 16f) del poliácido acrílico, se puede apreciar el desplazamiento de derecha a izquierda de menor M_n a mayor M_n , donde para esta prueba el CAT-TT2 tuvo buen control sobre la reacción de polimerización del ácido acrílico, de acuerdo a la estrecha distribución de pesos moleculares obtenida.

Cabe señalar, que las reacciones preliminares de polimerización realizadas con diferentes monómeros, para probar la efectividad del CAT-TT2 (Tabla 6) fueron llevadas a cabo sin previa purificación de los solventes y los monómeros, lo cual puede afectar en ciertos casos, el control de las reacciones, ya que las impurezas generan reacciones de transferencia de cadena, o terminaciones, provocando el descontrol de la polimerización.

Obtener polímeros con \bar{M}_w estrechas para el caso del NIPAM es con el fin de estructurar copolímeros en bloques con características anfifílicas.

El CAT-TT1 no fue probado como agente controlador con los monómeros con los que se realizaron pruebas preliminares con el CAT-TT2, con el CAT TT1 únicamente se llevarón acabo reacciones de polimerización de estireno iniciadas con AIBN e iniciadas termicamente las cuales se discutirán en el punto 5.3.5.

5.3 Cinéticas de Polimerización

5.3.1 Selección de la temperatura

El efecto de la temperatura en la generación de los radicales libres en la etapa de iniciación juega un papel importante, ya que aumentando la temperatura se induce un aumento en la reactividad de los radicales presentes en el medio de reacción, además de un aumento en el número de radicales, lo cual permite un aumento en la velocidad de polimerización. Sin embargo, este aumento en la temperatura reduce la selectividad de la reacción y favorece todo tipo de reacciones de transferencia, debido a la alta energía de activación. Un incremento de la temperatura favorece la reacción de fragmentación de los iniciadores, en comparación con las reacciones intermoleculares.^[29] Consecuentemente, en el caso en el que el radical intermediario se encuentre bien estabilizado, se obtiene una reducción en la retardación y un aumento en el control del peso molecular.^[30] En este estudio las polimerizaciones fueron llevadas a cabo entre 60 – 70° C, de acuerdo al tipo de iniciador utilizado, y tratando de mantener un equilibrio entre la reacción de fragmentación, la selectividad de los sistemas, sin llegar a las reacciones de transferencia.

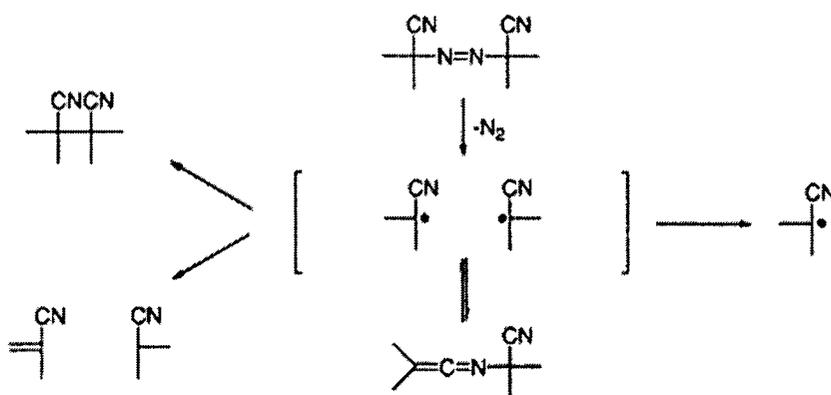
5.3.2 Selección del Iniciador

Hay diferentes tipos de iniciadores empleados en la polimerización por radicales libres, existen del tipo peróxido, hidroperóxido y del tipo Azo,^[31] el elegir cual es el correcto para llevar a cabo la reacción de polimerización, dependerá del medio de reacción en el que se llevará a cabo la polimerización, así como de la solubilidad del iniciador en el monómero y

Resultados y discusión

en el solvente. Para llevar a cabo las cinéticas de polimerización, en el presente estudio, fue empleado únicamente AIBN como iniciador en todas las reacciones de polimerización.

En el esquema 10 se muestra la descomposición del AIBN y las posibles reacciones secundarias que se pueden suscitar en el medio de reacción.



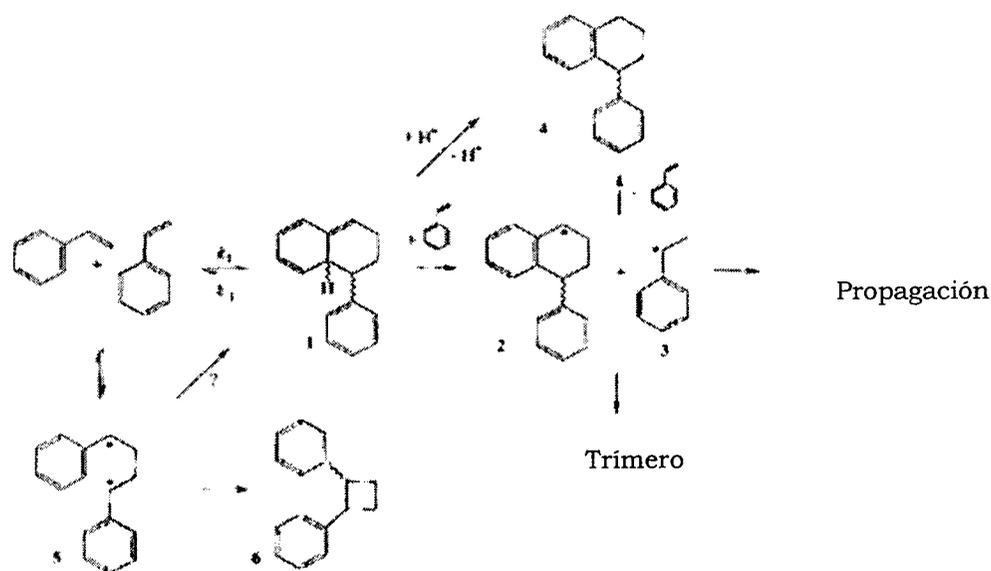
Esquema 10 Mecanismo de la descomposición del AIBN en la reacción de polimerización

5.3.3 Generación de radicales libres con estireno

Son pocos los monómeros que pueden llegar a generar radicales libres térmicamente, algunos de estos es el estireno, o el metil metacrilato por lo que han sido tomados como monómeros de referencia en muchos estudios. Sin embargo, en la reacción de polimerización del metil metacrilato se ha comprobado que la etapa de autoiniciación arriba de 110 °C se origina por contaminantes presentes en el monómero como peróxidos, y no por la ruptura homolítica en su doble enlace.

Resultados y discusión

La polimerización térmica del estireno ha sido muy estudiada. Se ha comprobado que el estireno es susceptible de autoiniciar la reacción de polimerización por el rompimiento homolítico térmicamente del enlace vinílico, suscitándose una reacción retro Diels Alder y la formación sucesiva de otros radicales libres, que autoinician la polimerización.^[32, 33] La formación espontánea de radicales libres para el caso del estireno se representa en el esquema 11.



Esquema 11 Mecanismo de generación espontánea de radicales libres en la auto iniciación térmica del estireno

Por lo anterior, el estireno fue probado como monómero de referencia en este trabajo, donde se llevaron a cabo reacciones de polimerización de estireno, con AIBN y sin AIBN, para algunos casos se realizaron extensiones de cadenas para copolímeros con estireno, aprovechando la autoiniciación que se puede llevar a cabo con este monómero.

Por otro lado, referente a PRC/V y en específico a la polimerización RAFT existen ya publicaciones con otros agentes, en las que se ha controlado la polimerización de estireno autoiniciada térmicamente. ^[34, 35] En este

Resultados y discusión

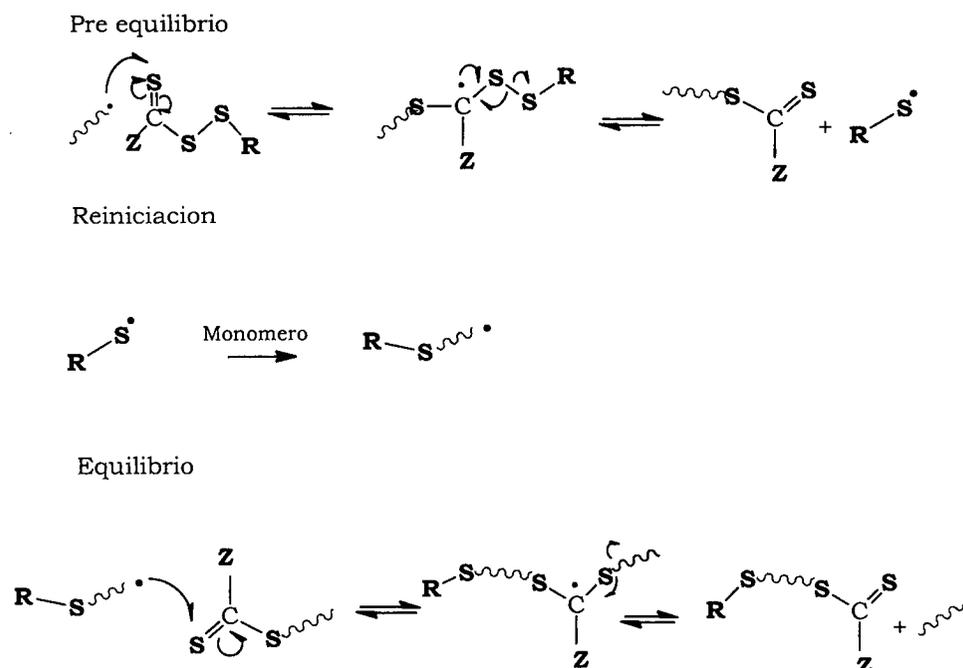
apartado se discuten los resultados de la polimerización de estireno, obtenidos con los nuevos agentes RAFT CAT-TT1 y CAT-TT2, comparando con otros agentes de transferencia RAFT.

A continuación se muestran y se discuten los resultados de las cinéticas de polimerización que se llevaron a cabo con estireno utilizando el CAT-TT1 y CAT-TT2. También las de butilacrilato, *ter*-butil acrilato y NIPAM con CAT-TT2. Para identificar cada experimento de su respectiva cinética de polimerización, a cada uno de éstas se les identificó con el prefijo "Exp". Los resultados obtenidos de estas polimerizaciones se presentan en las tablas 8-13 con sus gráficos de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), correspondientes.

5.3.4 Mecanismo de reacción propuesto en la polimerización RAFT utilizando tritioésteres como agentes de control

En el Esquema 12 se propone un mecanismo de reacción con los tritioésteres como agentes de control, semejante al presentado en el esquema 3 para agentes RAFT convencionales, la diferencia está principalmente en la etapa de pre-equilibrio y equilibrio de ambos mecanismos en donde el radical reiniciante de la polimerización no se encuentra centrado en el átomo de carbono (C^{*}) sino en el átomo de azufre (S^{*}).

Resultados y discusión



Esquema 12 Mecanismo de polimerización con agentes RAFT de tipo tritioésteres

5.3.5 Polimerización de estireno controlada con CAT-TT1

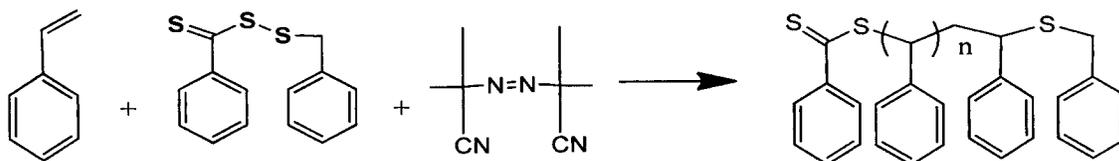
En el apartado 5.2.2 de este trabajo se habló acerca de la generación térmica de radicales libres del estireno en la auto iniciación de la reacción de polimerización. En la tabla 7 se presentan datos reportados por Graeme Moad y col^[14], sobre la polimerización térmica del estireno sin ningún agente de control, en las que se obtuvieron dispersidades de masas mayores a 1.5, por lo que el estireno si es capaz de auto iniciar la reacción de polimerización, donde se observó que sin el uso de algún agente RAFT no se tiene control alguno sobre la propagación de las cadenas en crecimiento.

Resultados y discusión

Tabla 7 Resultados de la polimerización de estireno en solución de tolueno (50% p/p) autoiniciada a 110°C sin agente de transferencia (S/CAT)

	Tiempo (h)	Temperatura	Conversión (%)	Mn SEC (g /mol)	D
S/CAT	1	110	21	61900	1.57
S/CAT	2	110	28	68500	1.62

En el esquema 13 se representa la reacción de polimerización del estireno con el CAT-TT1/AIBN. Los resultados del Exp 1 se muestran en la tabla 8.



Esquema 13 Representativo de la polimerización de estireno con CAT-TT1 y AIBN

Tabla 8 Resultados de la cinética de polimerización de estireno con CAT-TT1 en una relación molar *M:CAT:I (200:1:0.16), 70 °C

Exp 1 , [CAT-TT1] = 45 mmol, [AIBN] =7.96 mmol						
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn Teórico (g /mol)	Mn SEC (g /mol)	Mn UV (g/ mol)	Mn RMN (g/ mol)	D
2	4.6	1168	1768	N/D	N/D	1.17
4	6.6	1615	2304	2434	2586	1.22
8	11	2493	3633	3600	6073	1.24
12	29	6184	4788	4715	7788	1.27
24	37.6	7930	7084	7183	7990	1.25

*M:CAT:I (relación monómero:agente RAFT:iniciador)

En la tabla 8 se presentan los resultados de la cinética de polimerización de estireno (S) iniciada con un iniciador radicalico y controlada con CAT-TT1, donde se obtienen bajos rendimientos en la polimerización, aún

Resultados y discusión

después de 24 hrs de reacción. Los pesos moleculares también son bajos, hasta 7,000 g/mol, sin embargo, se observó un buen control en la dispersidad de las masas moleculares. En la tabla 9 se presentan los resultados de la cinética de polimerización a condiciones similares, sin la adición de AIBN. Comparando los resultados de las tablas 8 y 9 podemos concluir que se obtienen mayores conversiones y pesos moleculares más altos cuando la polimerización es iniciada térmicamente, que cuando se inicia con AIBN, en presencia del agente RAFT CAT-TT1, donde en los dos casos, se logró controlar el crecimiento de las cadenas, mostrando dispersidades bajas ($\bar{M}_w = 1.2$). Lo anterior es debido a que la generación espontánea de radicales estiril es más efectiva para autoiniciar la reacción de polimerización que cuando la reacción comienza por el rompimiento homolítico de los radicales de AIBN.

Las figuras 17a y 17b muestran los cromatogramas de permeación en gel de los experimentos 1 y 2 (cinéticas de polimerización), donde se observa cómo el M_n aumenta de derecha a izquierda, y se puede deducir que la reacción de polimerización del estireno controlada con CAT-TT1 obedece a una cinética de primer orden, además de que el ajuste de datos de los M_n vs M_n exp son más parecidos en las polimerizaciones iniciadas térmicamente, que las iniciadas con AIBN como se puede apreciar en las gráficas de las fig. 17c y 17d.

Resultados y discusión

Tabla 9 Resultados de la cinética de polimerización térmica de estireno con CAT-TT1 en una relación molar M: CAT-TT1 de 200:1

Exp 2. [CAT-TT1] = 46 mmol						
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn Teórico (g/ mol)	Mn SEC (g /mol)	Mn UV (g /mol)	Mn RMN (g/ mol)	\bar{D}
2	12	2621	2301	N/D	N/D	1.23
4	18	3776	3839	3723	4543	1.22
8	28	5757	5848	5748	5378	1.20
12	35	7106	6155	6043	5407	1.20
24	54	10944	11285	11 261	11 417	1.22

El polimerizar el estireno térmicamente provee la ventaja de obtener un polímero libre de iniciador. La desventaja que presenta el estireno, es que se requiere de mayor energía para llevar a cabo la reacción, sin embargo, fue posible la comparación del método de iniciación (térmico y químico) y el funcionamiento del nuevo agente RAFT CAT-TT1.

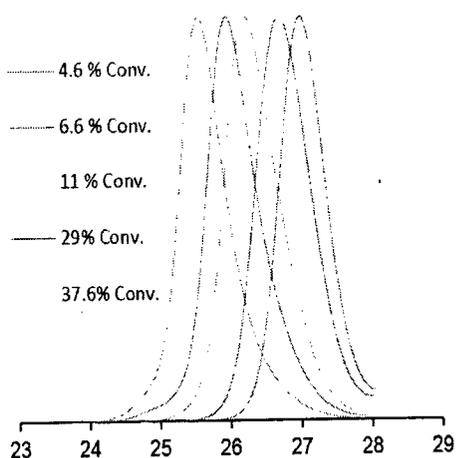


Fig 17a

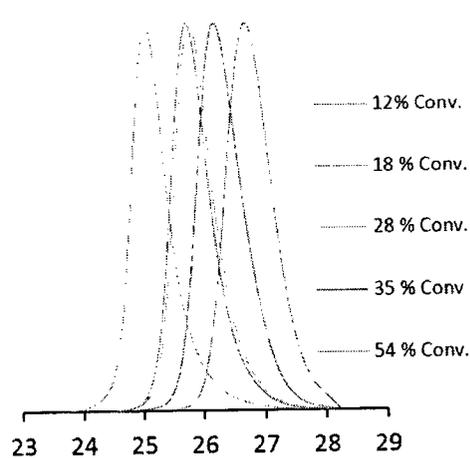


Fig. 17 b

Resultados y discusión

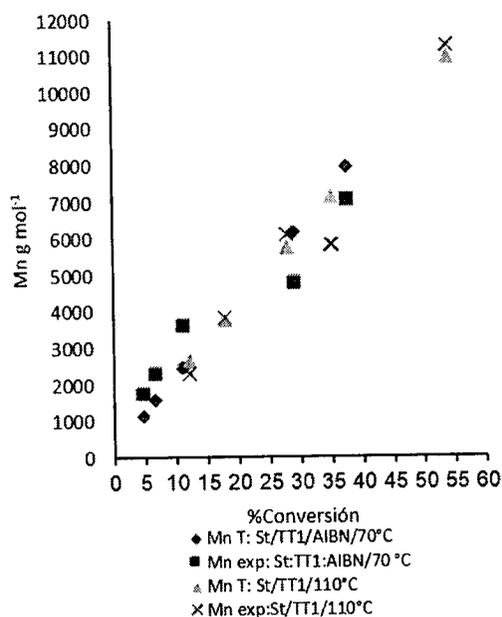


Fig. 17c

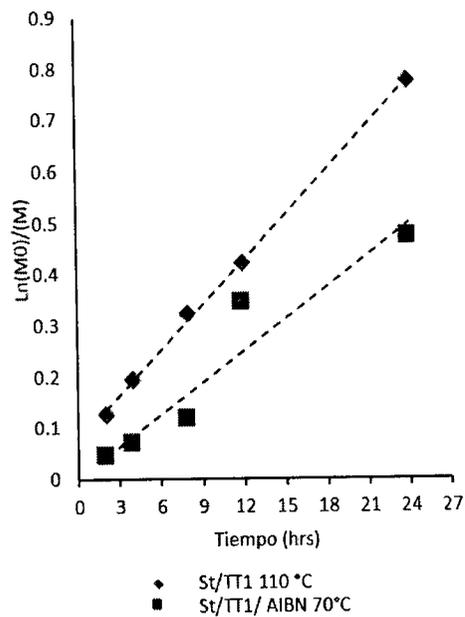


Fig 17d

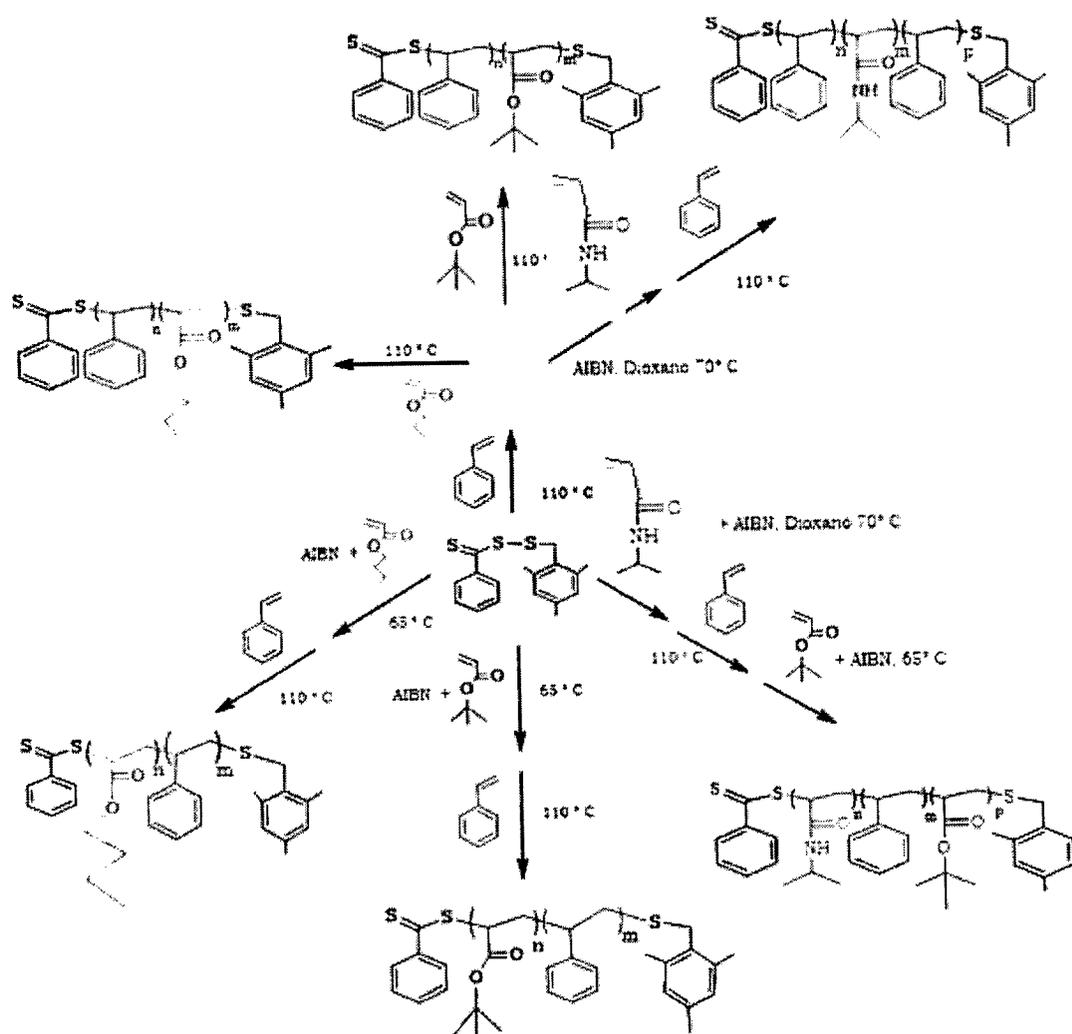
Fig. 17 Gráficos de la cinética de polimerización de estireno con CAT-TT1; a) Cromatogramas de exclusión de tamaño (SEC) del Exp. 1; b) Cromatogramas de exclusión de tamaño para la cinética de de polimerización de estireno Exp. 2; c) Comparación de los gráficos de Mn Vs conversión de los Exp. 1 y 2; c) y d). Gráficos del orden de la reacción de polimerización, comparación Exp. 1 y 2.

De los gráficos de la figura 17d se puede observar que la velocidad de reacción es mayor cuando la polimerización del estireno se autoinicia térmicamente a 110 °, además de que el comportamiento de la cinética es más cercana al primer orden que la iniciada con AIBN, como puede observarse que la curva obtenida de la polimerización autoiniciada, muestra un factor de correlación $R= 0.99$, a diferencia de la iniciada con AIBN, donde R es igual a 0.98 Cabe señalar que los experimentos se hicieron por duplicado, obteniendo un promedio, antes de ser graficados.

Resultados y discusión

5.3.6 Polimerizaciones y copolimerizaciones de estireno con CAT-TT2

El esquema 14 muestra el diagrama general de polimerizaciones y copolimerizaciones llevadas a cabo utilizando el agente CAT-TT2, donde se obtuvieron diferentes copolímeros en dibloques y tribloques, partiendo de la polimerización controlada de estireno, cuyos resultados sobre las cinéticas de polimerización se discuten primeramente.



Esquema 14. Diagrama general de polimerizaciones y copolimerizaciones llevadas a cabo con CAT-TT2, así como extensiones de cadenas en el diseño de copolímeros en bloques.

Resultados y discusión

5.3.6.1 Polimerización de estireno

Las tablas 10 y 11 muestran los resultados de las cinéticas de polimerización del estireno activadas con AIBN e iniciadas térmicamente, en presencia del agente CAT-TT2, las cuales corresponden a los experimentos 3 y 4 respectivamente. Ambas cinéticas se llevaron a cabo en la misma relación molar y a los mismos tiempos de reacción. De esto se dedujo que en la cinética de polimerización de estireno iniciada térmicamente, se obtuvo una mayor conversión que en la reacción llevada a cabo a 70 °C con AIBN, lo mismo que un mayor peso molecular. También se puede observar que el Mn calculado teóricamente se aproxima más al experimental, obtenido por SEC. En el caso de las distribuciones de pesos moleculares en la reacción iniciada térmicamente a 110 °C, los valores de \bar{D} disminuyeron comparándolos con los obtenidos en el sistema a 70° C y AIBN.

Tabla 10. Resultados de la cinética de polimerización de estireno con CAT-TT2 iniciada con AIBN; utilizando relaciones molares M: CAT: I (110:1:0.16)

Exp 3 , [CAT-TT2] = 80 mmol, [AIBN] =12.65 mmol						
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn teórico (g mol ⁻¹)	Mn SEC (g mol ⁻¹)	Mn UV (g mol ⁻¹)	Mn RMN (g mol ⁻¹)	\bar{D}
1	1	429	564	N/D	N/D	1.34
4	8	1052	2342	1878	2264	1.18
8	16	2296	3491	3302	3255	1.20
12	23	3012	4455	4028	5049	1.21
24	35	4597	6097	6500	7000	1.22

Resultados y discusión

Tabla 11 Resultados de la cinética de polimerización de estireno iniciada térmicamente con CAT-TT2; utilizando una relación molar M: CAT (110:1)

Exp 4. [CAT-TT2] = 80 mmol						
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn teórico (g mol ⁻¹)	Mn SEC (g mol ⁻¹)	Mn UV (g mol ⁻¹)	Mn RMN (g mol ⁻¹)	D
1	7	1082	1001	N/D	N/D	1.16
4	15	2073	2266	1898	2625	1.18
8	22	2805	3205	2526	3673	1.16
12	31	3872	3570	3229	4766	1.17
24	45	5473	5761	5843	5858	1.17

En las fig. 18a y 18b se pueden apreciar los cromatogramas de las distribuciones de pesos moleculares de los diferentes macroagentes de transferencia de cadena (MCAT) de poliestireno obtenidos de las cinéticas de polimerización del estireno con CAT-TT2, el desplazamiento de los gráficos de izquierda a derecha proporcionan una idea de que la reacción es de primer orden. En el gráfico de la fig. 18c se muestra que el peso molecular del poliestireno crece proporcionalmente con la conversión siendo ésta otra característica de las polimerizaciones radicalica controladas.

Los gráficos de la fig. 18c comparan la relacion que existe entre los pesos moleculares teóricos y experimentales del poliestireno obtenido bajo las dos diferentes condiciones: 1) iniciada con AIBN y 2) iniciada térmicamente a 110° C. La diferencia que presentan los pesos moleculares teóricos y experimentales son mas grandes en la cinética de polimerización utilizando AIBN como iniciador que los obtenidos en la cinética autoiniciada térmicamente, donde se presentaron mejores ajustes de los Mn teóricos y experimentales bajo las condiciones de reaccion del Exp. 4.

Resultados y discusión

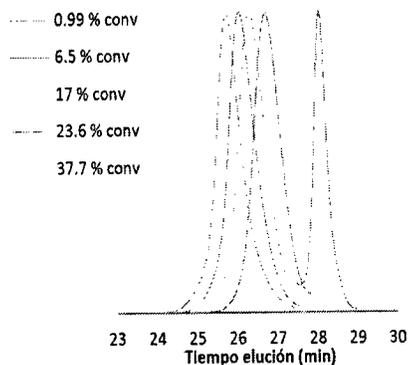


Fig. 18a

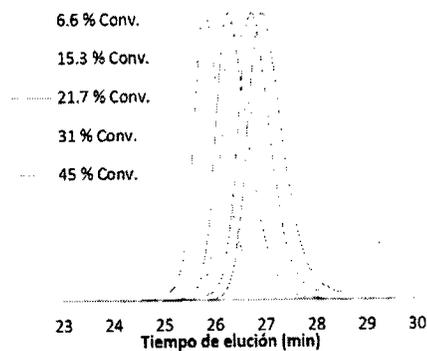


Fig. 18b

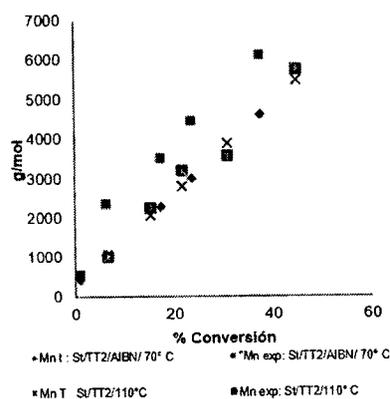


Fig. 18c

Fig. 18 Gráficos de la cinética de polimerización de estireno con CAT-TT2; a. SEC de la polimerización de estireno con CAT -TT2. Exp 3; b. SEC de la cinetica de polimerización de estireno iniciada térmicamente con CAT-TT2. Exp 4; c. Comparación entre las dos reacciones de polimerización de estireno con CAT-TT2, iniciadas con AIBN y térmicamente, referente al peso molecular (Mn) vs conversión.

Resultados y discusión

5.3.6.2 Análisis de las cinéticas de polimerización de estireno a diferentes condiciones de temperatura y concentración de CAT-TT2

En otra serie de experimentos se llevaron a cabo reacciones de polimerización de estireno iniciadas térmicamente cambiando la relación molar del CAT-TT2, con respecto al monómero y manteniendo la temperatura a 110 °C, los resultados se observan en la tabla 12.

De los Exps. 5 y 6 se concluye que disminuyendo la concentración del CAT-TT2 en el medio de reacción se alcanzan pesos moleculares mas altos, además que la conversión es mayor. En lo que respecta a la comparación entre el Mn experimental y el Mn teórico, la diferencia entre ellos es relativamente pequeña. Se concluye también que disminuyendo la concentración de CAT-TT2 disminuye el tiempo de inducción que se presentan en los primeros momentos de la reacción y el carácter controlador del CAT-TT2 se sigue manteniendo.

Resultados y discusión

Tabla 12 Resultados de las cinéticas de polimerización de estireno iniciadas térmicamente a 110°C con el CAT-TT2. Exp. 5 relaciones molares M: CAT (200:1) y Exp. 6 M: CAT (300:1)

Exp. 5 [CAT-TT2] = 40 mmol				
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn teórico (g/ mol)	Mn exp. (g /mol) SEC	Đ
2	5	1514	1657	1.24
4	23	5606	4619	1.35
8	27	6404	4988	1.16
12	32	7676	7224	1.12
16	41	9624	8986	1.11
23	68	15957	13044	1.62
Exp. 6 [CAT-TT2] = 20 mmol				
9	28	9082	10353	1.12
15	46	14733	13900	1.20
17	48	15521	15215	1.14

Las gráficas de la Fig 19 muestran el comportamiento de la cinética de polimerización del estireno con CAT-TT2 a diferentes relaciones molares de estireno (S)/agente RAFT (S/CAT-TT2).

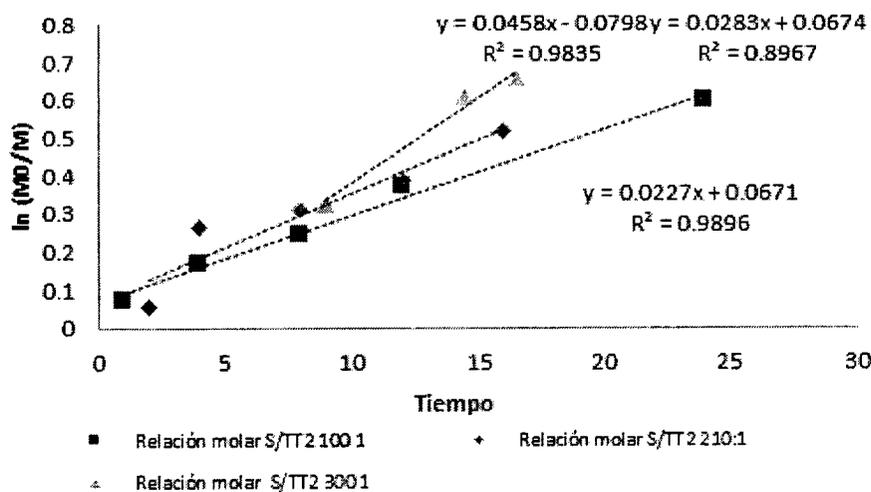


Fig. 19 Ajuste de datos para las tres diferentes cinéticas de polimerización de estireno iniciada térmicamente a 110 °C y a diferentes concentraciones de CAT-TT2

Resultados y discusión

Otro de los experimentos que se llevó a cabo con estireno y CAT-TT2, fue analizar cinco reacciones de polimerización variando la temperatura manteniendo la misma concentración de agente RAFT. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 13.

Tabla 13 Resultados de polimerizaciones de estireno iniciadas térmicamente utilizando CAT-TT2 en relación molar M: CAT (110:1), en un tiempo de reacción de 4 h a diferentes temperaturas de reacción.

Exp. 7 Reacciones de polimerización a diferente temperatura, [CAT-TT2] = 20 mmol					
Exp.	Temperatura (°C)	Conversión (%)	Mn teórico (g/ mol)	Mn Exp. (g /mol)	Đ
Rxn 1	100	12.3	1807	1174	1.3
Rxn 2	110	15.3	2073	2266	1.18
Rxn 3	120	32.74	4281	2821	1.3
Rxn 4	130	30.4	3998	2732	1.3
Rxn 5	140	55	6964	4006	1.5

En los resultados de la tabla 13 se puede observar que aumentando la temperatura también aumenta la dispersidad de las masas moleculares del poliestireno. La conversión y el peso molecular teórico se alejan considerablemente del experimental. De los resultados anteriores se concluye que la mejor temperatura para llevar a cabo la polimerización térmica del estireno es $\leq 120^{\circ} \text{C}$, ya que se pueden obtener dispersidades relativamente más estrechas a una mayor conversión, conservándose el carácter controlador en el medio de reacción.

De los datos obtenidos para las Rxn 2 y 3 de la tabla 13, se observa que no existe gran diferencia en el valor numérico del peso molecular experimental (Mn), inclusive el polímero obtenido de la rxn 2 tiene una

Resultados y discusión

dispersidad más estrecha y el Mn experimental se ajusta más al Mn teórico. Sin embargo, la conversión para la Rxn 3 es mayor que la obtenida en la rxn 2. En la Rxn 5 se obtuvo una mayor conversión pero se pierde el carácter controlador del CAT-TT2 en el medio, ya que se obtuvo poliestireno con una dispersidad \bar{D} de 1.5.

En los Exp 1 y 3 mostrados en las Tablas 8 y 10, respectivamente, en apartados anteriores, se puede mencionar que el hecho de que haya tiempo de retardo en la reacción de polimerización de estireno utilizando AIBN como iniciador, se atribuye a las diferentes formas en las que se acoplan los radicales generados de éstos, en la descomposición del AIBN, además que la concentración del agente de transferencia CAT-TT1 y CAT-TT2 es relativamente alta.

Por el contrario, la autoiniciación del estireno a 110 °C (exp. 2,4,5,6 y 7), fue una buena opción para llevar a cabo la reacción de polimerización ya que la concentración de radicales estirilo es la adecuada para tener una reacción de propagación uniforme, y por lo tanto en conjunto con el CAT-TT2 ocasionaron que la mayoría de las cadenas poliméricas tengan la misma longitud de cadena, y por consiguiente una dispersidad más estrecha en el polímero.

5.3.6.3 Cinéticas de polimerización del butilacrilato y *ter*-butilacrilato

Posteriormente se estudió la cinética polimerización de monómeros acrilatos, el butilacrilato y el *tert*-butilacrilato a dos diferentes concentraciones de CAT-TT2 como agente de transferencia y AIBN como iniciador a temperaturas de 65 y 70 °C . Estos monómeros acrílicos tienen la característica de presentar tiempo de retardo en la cinética de

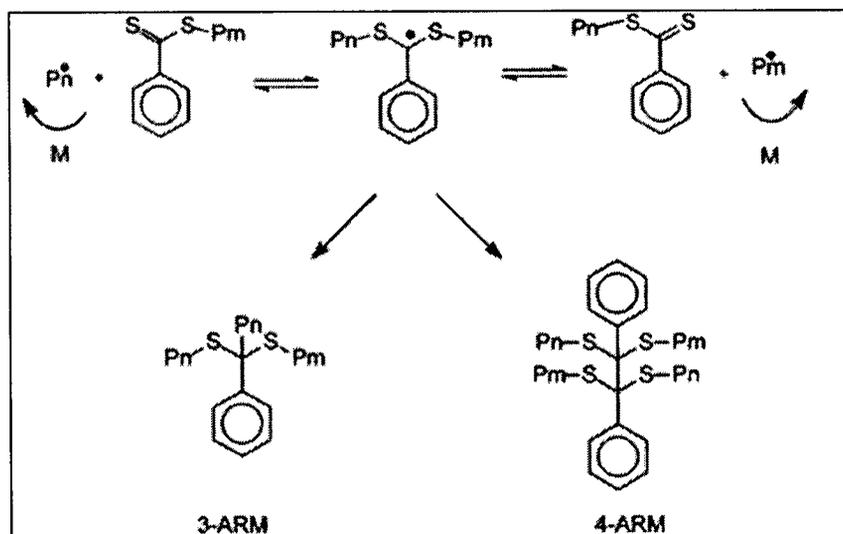
Resultados y discusión

polimerización RAFT empleando ditiobenzoatos como agentes controladores a pesar que éstos presentan C_{tr} más altas que cualquier otro agente RAFT.

En algunos casos se ha logrado disminuir los tiempos de inducción aumentando la temperatura o disminuyendo la concentración del agente RAFT en el medio de reacción. El interés por entender el mecanismo de reacción en la polimerización del BuA y tBuA ha sido motivo de estudio por varios autores que han encontrado dos factores causantes de este fenómeno que se presenta en los primeros momentos de la reacción con agentes del tipo ditiobenzoatos, estos son: 1) la fragmentación lenta del radical intermedio, y 2) reacciones de terminación temprana de los radicales intermedios como se representa en el esquema 15.^[36-38] En el esquema 15 se muestran los posibles tipos de estructuras de tres y cuatro ramificaciones que se pueden formar en la polimerización de butilacrilatos por RAFT.

Por otro lado, aunque el BuA y tBuA son monómeros isoméricos, exhiben propiedades físicas diferentes y para el caso de sus polímeros correspondientes no es la excepción ya que el poli BuA es un material viscoso a temperatura ambiente, mientras que el poli(tert-butil acrilato) es un sólido blando.

Resultados y discusión



Esquema 15. Representación esquemática de las dos posibles terminaciones tempranas en la polimerización RAFT de n-butil acrilato con ditiobenzoatos.

5.3.6.3.1 Resultados de la polimerización de BuA con CAT-TT2

En la tabla 14 se muestran los resultados de los Exp. 8 y 9, correspondientes a las cinéticas de polimerización de butil acrilato, llevadas a cabo a dos diferentes temperaturas. Se observa que en la reacción de polimerización del BuA con CAT-TT2 se presentó un tiempo de inducción el cual es atribuido a un periodo largo de descomposición del CAT-TT2, en el que las especies propagantes presentan un periodo muerto antes de comenzar la propagación en la reacción de polimerización. El CAT-TT2 en la polimerización de butil acrilato presentó un tiempo de inducción de 4 horas.

Resultados y discusión

Tabla 14. Resultados de la polimerización de acrilato de butilo (BuA). Exp. 8 Polimerización en masa a 65 °C relación molar de BuA: TT2: AIBN (200:1:0.22), Exp. 9 Polimerización en masa a 70 °C relación molar de BuA: TT2: AIBN (240:1:0.24)

Exp.8				
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn teórico (g/ mol)	Mn SEC (g /mol)	Đ
4	4	1287	2013	1.5
8	20	5276	6524	1.28
16	42	10587	15431	1.3
Exp.9				
4	9	2730	1340	1.5
6	12	3475	3769	1.28
8	16	4363	5947	1.24
12	29	7642	8513	1.21
16	39	10185	11972	1.26

En el gráfico de la fig. 20a se presentan los cromatogramas de la cinética de polimerización de acrilato de butilo, correspondiente al Exp. 9, en la que se observa el desplazamiento de derecha a izquierda de menor a mayor peso molecular.

Después del tiempo de inducción la cinética de polimerización toma una tendencia de *pseudo* primer orden, lo cual se puede apreciar en el gráfico de la fig. 20c del Exp. 9. En la fig. 20b se muestra que el peso molecular Mn crece proporcionalmente con respecto a la conversión del BuA. Analizando la comparación de los gráficos en esta figura se puede apreciar que el Mn teórico y el Mn exp. son semejantes entre ellos, donde los valores bajos de las conversiones son atribuidos a la constante de transferencia aparente (C_{tr}^{app}). Se puede apreciar además, que el Mn teórico y el Mn experimental son semejantes entre ellos.

Resultados y discusión

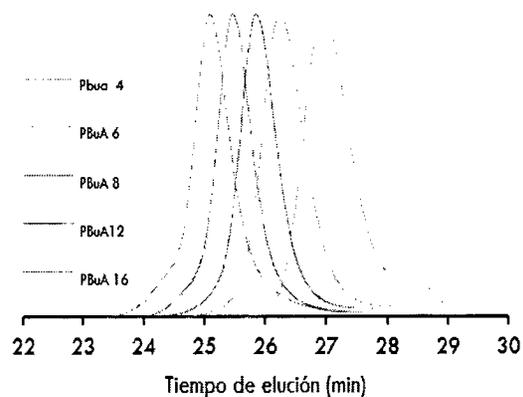


Fig.20a

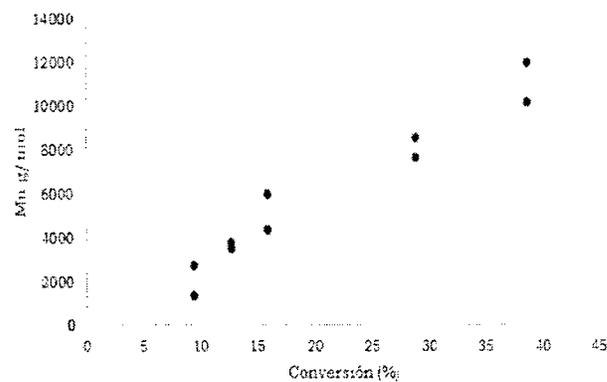


Fig.20b

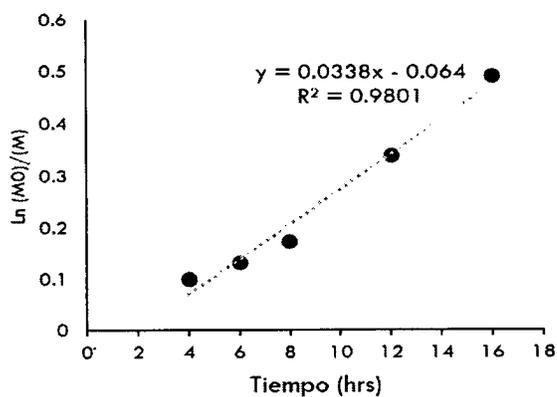


Fig 20c

Fig. 20 Gráficos de la cinética del Exp.9 a) Cromatogramas de exclusión de tamaño (SEC); b) Comparación entre el Mn teórico y el Mn experimental, se observa que el Mn incrementa directamente proporcional a la conversión; c) ajuste de datos de la cinética. Se observa un comportamiento de una cinética de pseudo primer orden

Resultados y discusión

5.3.6.3.2 Resultados de la Polimerización de t BuA con CAT-TT2

En las cinéticas de polimerización del tBuA con CAT-TT2, el tiempo de inducción también fue evidente, a diferencia de las polimerizaciones de BuA, sin embargo, para el tBuA el tiempo de inducción fue de 2 horas. En la tabla 15 se muestran los resultados de las dos cinéticas de polimerización del tBuA, Exps. 10 y 11, llevadas a cabo en masa a dos concentraciones de CAT-TTA, y dos temperaturas de polimerización.

Tabla 15. Resultados de las polimerizaciones tBuA. Exp. 10 polimerización en masa a 65 °C relación molar de tBuA: TT2: AIBN (240:1:0.23;). Exp. 11 polimerización en masa a 70° C relación molar de tBuA: TT2: AIBN (200:1:0.23)

Exp. 10				
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn teórico (g/ mol)	Mn SEC (g/ mol)	Đ
2	2	689	407	1.3
4	4	1366	1405	1.4
8	18	4859	6232	1.18
16	38	9641	12839	1.18
Exp. 11				
2	4	781	936	1.38
4	13	2039	2646	1.4
9	35	4861	7299	1.36
14	43	5845	7487	1.31

En la fig. 21a se presentan los cromatogramas obtenidos experimentalmente mediante SEC, en los que se observa el aumento del Mn de derecha a izquierda. En la fig. 21b se presentan los gráficos de los Mn teóricos y Mn experimentales vs conversión, en los que se observa como el Mn aumenta proporcionalmente con la conversión del tBuA.

Resultados y discusión

De los resultados anteriores se puede mencionar que aunque se presentó un tiempo de retardo las dos primeras horas de reacción, la cinética de polimerización del tBuA controlada con CAT-TT2 presentó un comportamiento de *pseudo* primer orden como se puede observar en la curva del gráfico de la fig. 21c en la que se relaciona el tiempo de reacción vs la velocidad de polimerización ($\ln M_0 / \ln M$).

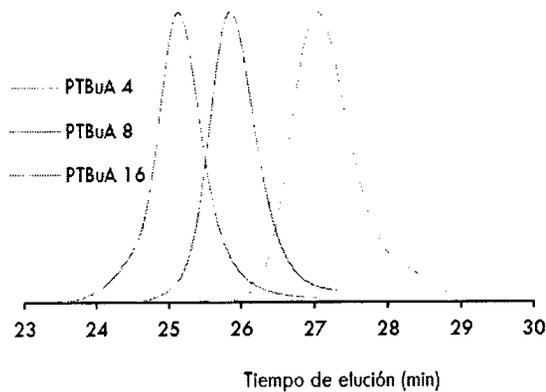


Fig 21a

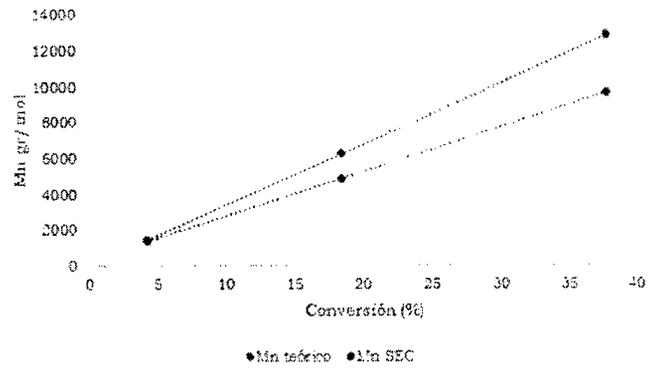


Fig 21b

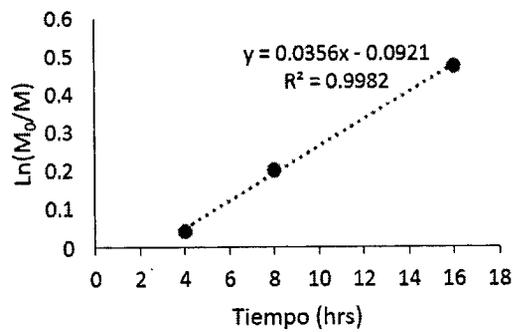


Fig 21c

Fig 21 Gráficos de la cinética de polimerización del tBuA (Exp.10) a) Cromatogramas obtenidos por SEC); b) Comparación del Mn teórico y el Mn experimental; c) Gráfico $\ln(M_0/M)$ vs tiempo ajuste de datos de la cinética.

5.3.6.4 Cinética de la polimerización de NIPAM con CAT-TT2

La N-isopropilacrilamida ha sido un monómero ampliamente estudiado en la polimerización RAFT debido a su solubilidad en agua. Algunos investigadores como Ganachaud y col.^[39] reportaron la síntesis de poli (NIPAM) utilizando AIBN como iniciador, controlada por bencil y cumil ditiobenzoato. Por otro lado Schilli y col.^[40] reportaron la polimerización de NIPAM en dioxano a 60 °C , utilizando AIBN como iniciador y controlando con bencil-1-pirrolcarbalditioacetato y cumil-1-pirrolcarbalditioacetato como agentes RAFT. En trabajos realizados por Biswajit Ray y col.,^[41] la polimerización de NIPAM fue controlada por el 1-fenil etil fenil ditiacetato en presencia de ácidos de lewis en donde a diferencia de los trabajos previamente publicados se lograron altas conversiones de monómero y también se logró controlar la estereoregularidad del poli NIPAM, pero en este caso la dispersidad de las masas moleculares fue mayor a 1.5. Esta reacción fue iniciada con AIBN en solución equimolar de tolueno: metanol.

La poli N-isopropilacrilamida en solución acuosa exhibe propiedades termoasociativas, y una temperatura crítica inferior de disolución (low critical temperature of solution por sus siglas en inglés , LCST) temperatura a la cual hay una separación de fases, incrementando la viscosidad de la solución. Esta propiedad es presentada por algunos polímeros o copolímeros derivados de acrilamidas, donde éstos fenómenos son atribuidos a efectos entrópicos.^[42, 43] Casualmente esta propiedad se da solamente cuando las partículas de poli NIPAM se encuentran disueltas en agua, y la solución es sometida a calor elevando la temperatura del sistema. La LCST se presenta en el caso del poli NIPAM por encima de una temperatura de 32 °C.^[44] Cuando el poli NIPAM se encuentra disuelto en cualquier otro solvente orgánico esta propiedad no se hace presente.

Resultados y discusión

Obtener poli NIPAM con longitudes de cadenas iguales y dispersidades estrechas es porque se pretende extender la cadena con la adición de algún otro monómero, con el fin de diseñar copolímeros con propiedades de materiales inteligentes (como el del autoensamblaje y materiales termosensibles) característicos de algunos materiales poliméricos formados con NIPAM, los cuales están siendo de alto impacto para emplearlos como liberadores de fármacos.

Por lo anterior, se llevaron a cabo varios experimentos con el NIPAM, controlando las polimerizaciones con CAT-TT2, en los que se estudiaron variables como temperatura, concentración de monómero y solvente.

En el presente trabajo de investigación únicamente se probó la efectividad del agente CAT-TT2 en la polimerización del NIPAM, empleando dos solventes diferentes, dioxano y THF, a 60 y 70 °C. Quedó demostrado que el CAT-TT2 ejerce control sobre esta reacción de polimerización cuando la reacción es llevada a cabo en dioxano a 70 °C, aunque se tiene la desventaja de obtener pesos moleculares bajos, y conversiones bajas en altos tiempos de reacción. En lo que respecta al caso de la reacción llevada a cabo con THF a 60 °C, se lograron obtener altos pesos moleculares de poli-NIPAM pero la distribución de masas moleculares es mayor a 1.5. Los resultados se muestran en las tablas 16 y 17.

Resultados y discusión

Tabla 16 Resultados de la polimerización de NIPAM con CAT-TT2 a diferentes condiciones.

Temperatura 70 ° C, en Dioxano				
¹ Exp. 12 [CAT-TT2] = 14.3 mmol , [AIBN] =3.68 mmol				
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn teórico (g/ mol)	Mn SEC (g /mol)	Đ
4	12	2892	3419	1.234
9	18	4215	5401	1.58
12	28	6244	9592	1.29
16	33.7	7551	9991	1.342
25	34.5	7730	7239	1.735
² Exp. 13 [CAT-TT2] = 4.48 mmol , [AIBN] = 1.344 mmol				
4	25	6089	4700	1.18
6	31.5	7587	5316	1.41
8	46	10937	6119	1.19
12	53	12553	8461	1.27
³ Exp. 14 [CAT-TT2] = 8.868 mmol , [AIBN] = 5.066 mmol				
4	32	18421	10924	1.438
9	60	35734	10472	1.754
13	74	42565	10613	1.781
16.5	78	49538	10601	1.884
25	85	40486	14836	1.771

¹[NIPAM]= 2.88 mol/l, relación molar NIPAM;CAT-TT2:AIBN (203: 1: 0.26)
²[NIPAM]= 1 mol/l, relación molar NIPAM;CAT-TT2:AIBN (300:1:0.3); ³ [NIPAM]= 4.42 mol/l, relación molar NIPAM;CAT-TT2:AIBN (500: 1: 0.57)

En la fig. 22a se presentan los cromatogramas obtenidos por SEC en los que se observa el claro desplazamiento de izquierda a derecha de las curvas de menor a mayores pesos moleculares, controlando la dispersidad de las masas moleculares (Đ).

Resultados y discusión

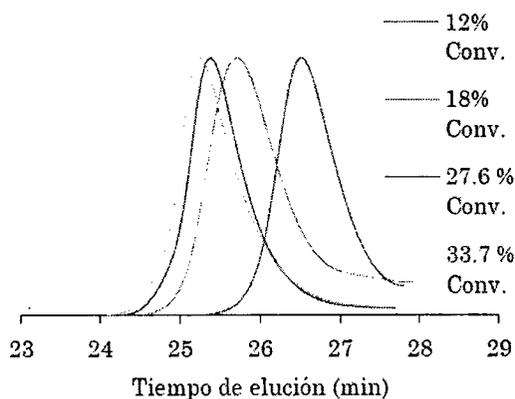


Fig 22a

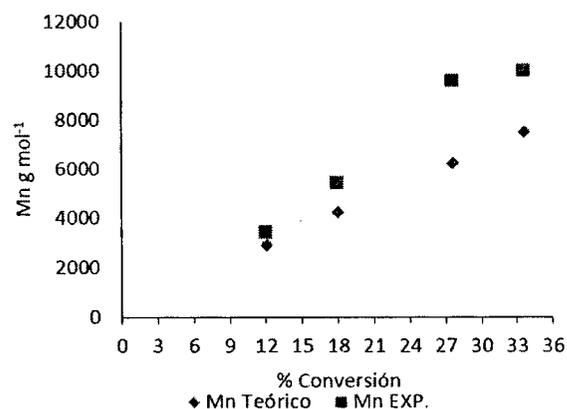


Fig 22b

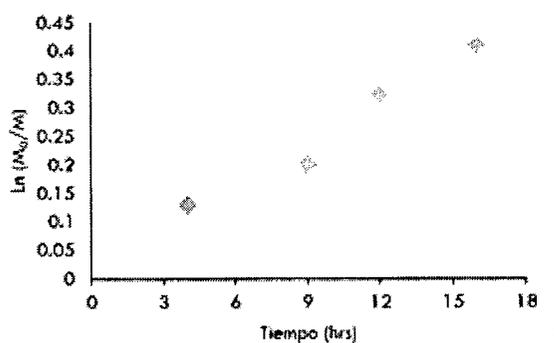


Fig 22c

Fig 22 Gráficos de la cinética de polimerización del NIPAM, Exp.12 a) Gráficos SEC b) comparación entre los gráficos del Mn teórico y el Mn Exp.; c) Gráfico de Ln(M₀/M) vs tiempo.

En el estudio de la cinética de polimerización del NIPAM controlada con CAT-TT2, se puede observar que existe un tiempo de retardo considerado en las primeras cuatro horas de reacción (gráficos 22b y 22c, Exp.12), al igual que con otros monómeros, tampoco se lograron altas conversiones en ninguno de los Exps. 12 y 13, sin embargo para el Exp. 14 se obtuvieron conversiones altas, pero con dispersidades de masas molares mayores a

Resultados y discusión

1.5. Además, los valores de los pesos moleculares experimentales, se alejan considerablemente del experimental, lo cual es atribuido a la alta concentración de AIBN que hay en el medio de reacción comparado con la concentración de iniciador de los Exps. 12 y 13.

Tabla 17 Resultados de las cinéticas de polimerización del NIPAM en THF a 60 °C

Temperatura 60 ° C, en THF				
¹ Exp. 15, [CAT-TT2] = 14.6 mmol , [AIBN] = 5.075 mmol				
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn teórico (g /mol)	Mn SEC (g /mol)	Đ
8	21	5045	3485	1.4
16	31	7167	6263	1.7
18	37	8493	5978	1.9
24	51	11587	7360	1.7
30	54	12913	7653	1.8
48	70	15786	7774	2.0
² Exp. 16 , [CAT-TT2] = 17.35 mmol , [AIBN] = 12.56 mol				
4	7	1984	1500	1.4
11	46	11185	9625	1.5
30	60	14528	12968	1.6

¹ [NIPAM]= 2.85 mol/l, relación molar NIPAM:CAT-TT2-I (196: 1: 0.35); ² [NIPAM]= 3.56 mol/l, relación molar NIPAM:CAT-TT2-I (208: 1: 0.73)

Comparando las cinéticas de polimerización del NIPAM que se llevaron a cabo en dioxano (Tabla16) y THF(Tabla 17), se concluye que el CAT-TT2 ejerce mejor control en la reacción en solución en dioxano como solvente en la polimerización del NIPAM, ya que el peso molecular aumenta con la conversión y las dispersidades Đ son menores a 1.5 como se puede observar en el experimento 12 y 13 de la tabla 16, por otro lado los resultados obtenidos en THF no son característicos de una técnica de polimerización radicalica controlada, esto debido a las distribuciones de pesos moleculares mayores a 1.5.

Resultados y discusión

La polimerización del NIPAM controlada con CAT-TT2 resulto ser mejor en dioxano para este trabajo ya que en este solvente se presentó baja transferencia de cadena al monómero en el sistema de polimerización. Para el caso de la polimerización del NIPAM en THF el control del CAT-TT2 se perdió atribuyendo este hecho a la polaridad del THF (que es mayor que la del dioxano) y a la actividad que se tuvo por reacciones de transferencia al NIPAM en el medio de reacción.

5.4 Resultados y discusión de la caracterización de los macro agentes de transferencia

5.4.1 Caracterización de MCAT de poliestireno por espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Mediante UV-Vis se han caracterizado polímeros funcionalizados con agentes RAFT que no pueden ser caracterizados por (SEC) ya que generalmente la cromatografía en permeación en gel emplea estándares de PS, PMMA o PAA, lo que la hace ser limitada para otra especies de polímeros de estructura química diferente o con estructuras más complejas de estrellas o injertos.

En la sección 5.1.1 ya se discutió sobre la caracterización por espectroscopía de UV Vis de ambos TT' s, y se explicó el método para determinar el coeficiente de extinción molar (ϵ), el cual después fue utilizado para determinar el Mn UV de los diferentes MCAT de poliestireno, cuyos datos fueron reportados en las tablas 8 a 11. Los análisis se realizaron preparando soluciones del MCAT en THF grado espectrofotométrico, posteriormente los Mn se calcularon siguiendo el método de Katja Skrabania^[28]. En la fig. 23 y 24 se presentan los espectros de UV-Vis de los Exp. 1-4, donde se puede observar que la intensidad del grupo tiocarbonilo presentada entre 300 y 302 nm disminuye al incrementar el Mn.

Resultados y discusión

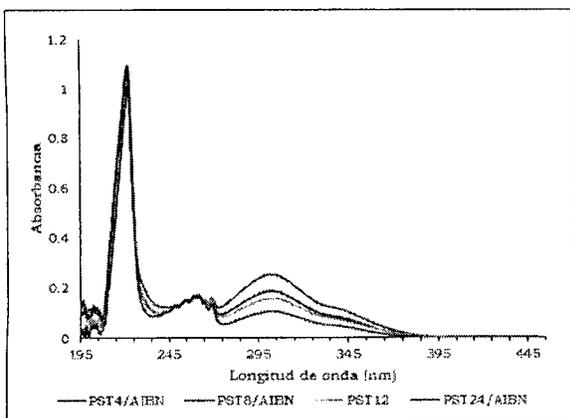


Fig. 23a

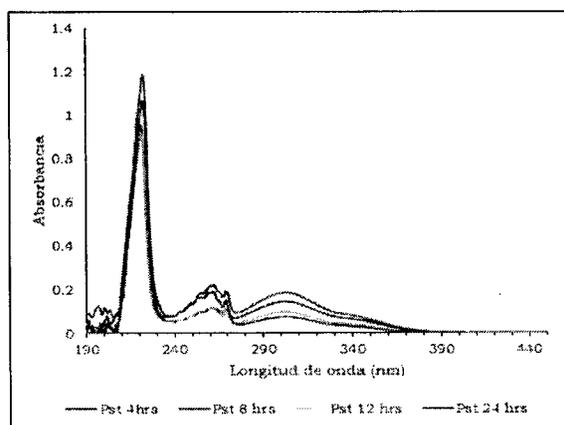


Fig. 23b

Fig. 23 Espectros UV-Vis de MCAT PS- CAT-TT1, a) polimerización iniciada con AIBN, Exp. 1, b) reacción de polimerización auto iniciada a 110 °C, Exp. 2

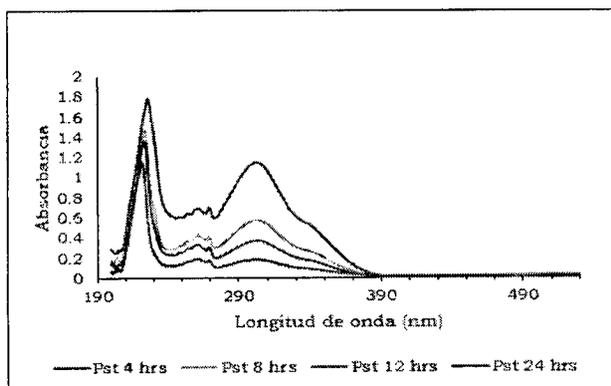


Fig. 24a

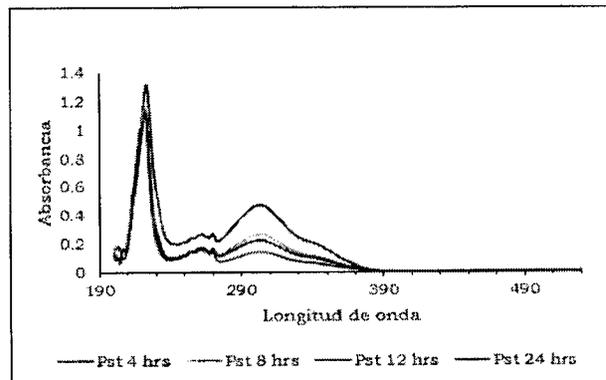


Fig. 24b

Fig. 24 Espectros de UV-Vis de MCAT PS- CAT-TT1, a) polimerización iniciada con AIBN, Exp. 3, b) reacción de polimerización auto iniciada a 110 °C, Exp. 4

Resultados y discusión

5.4.2 Caracterización por RMN de los polímeros y copolímeros obtenidos con CAT-TT1 y CAT-TT2

Por la técnica de cromatografía de permeación en gel (SEC) se comprobó el carácter controlador de los agentes RAFT CAT-TT2 y CAT-TT1 de acuerdo a las bajas dispersidades de las masas moleculares que se obtuvieron en las diferentes reacciones de polimerización, sin embargo esta técnica está limitada para conocer la composición química de las cadenas poliméricas, para este caso se recurrió a la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) que ha sido empleada para identificar grupos funcionales en las cadenas poliméricas y pesos moleculares de los polímeros.^[45-48]

Hablando específicamente del poliestireno se detalló un poco más la caracterización, ya que las muestras se analizaron en un equipo de resonancia Bruker de 500 MHz, utilizando 15 mg de muestra en CDCl_3 , para comprobar la presencia de los CAT-TT1 y CAT-TT2 en los MCAT de poliestireno, y aprovechar este análisis para determinar los M_n mediante RMN. Los resultados fueron presentados en las tablas 8 a 11, y comparados con los resultados obtenidos por otras técnicas como M_{nUV} y M_{nSEC} , para el caso del poliestireno. Los espectros de protón (^1H RMN) obtenidos para los cuatro casos se presentan en la fig. 25-28, donde se pueden observar las correspondientes ampliaciones de la figuras en el intervalo de 3.3. - 6.3, regiones donde se observan los protones del agente de transferencia, los cuales se relacionaron con la integración de las señales del MCAT- PS y de esta manera se determinaron los M_{nRMN} .

Resultados y discusión

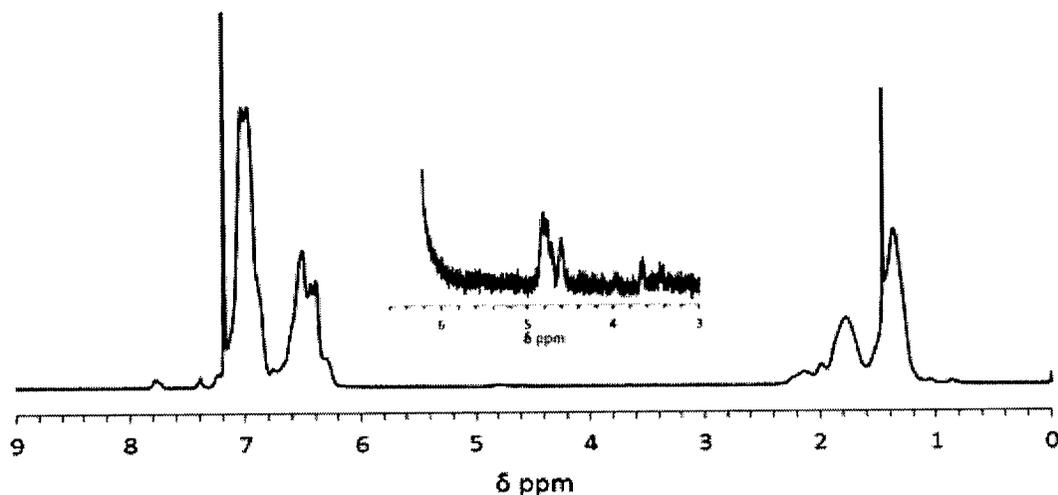


Fig. 25 Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) en CDCl₃ del PS obtenido con AIBN y CAT-TT1, Exp. 1, 8 hrs de reacción. M_n SEC = 3633 g/ mol

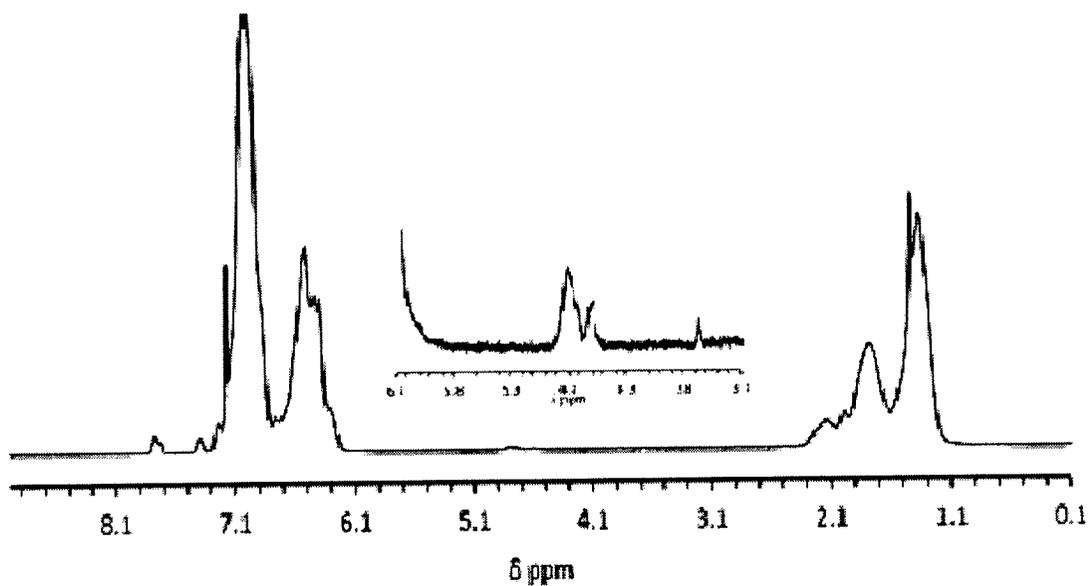


Fig. 26 Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) en CDCl₃ del PS iniciado térmicamente a 110°C con CAT-TT1, Exp. 2, 8 hrs de reacción, M_n SEC = 5848 g/ mol

Resultados y discusión

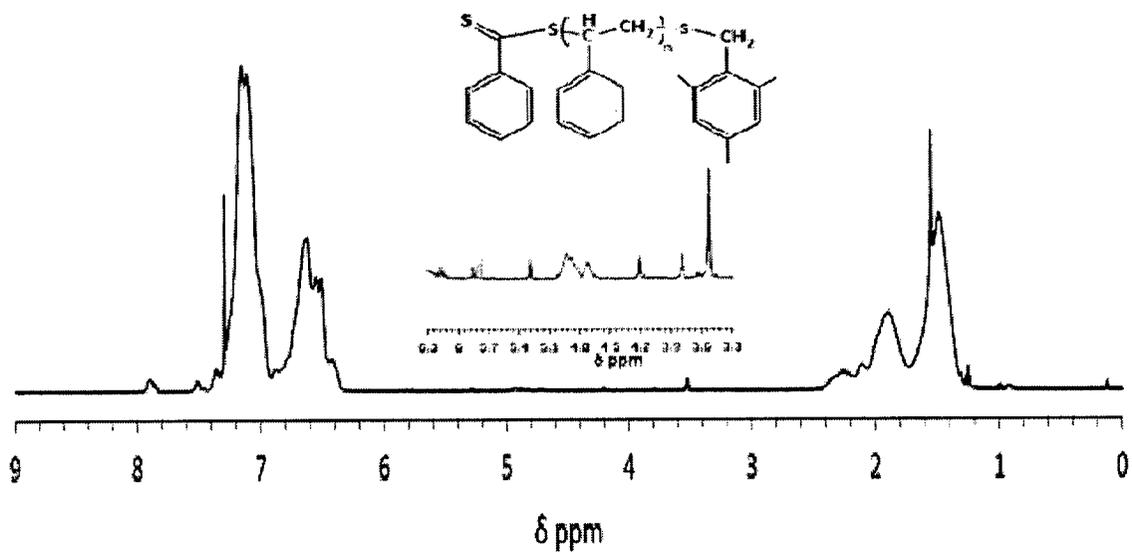


Fig. 27 Espectro de RMN de (500 MHz) en CDCl_3 de PS iniciado con AIBN y CAT-TT2, Exp. 3, $M_n \text{ SEC} = 3491 \text{ g/mol}$

Resultados y discusión

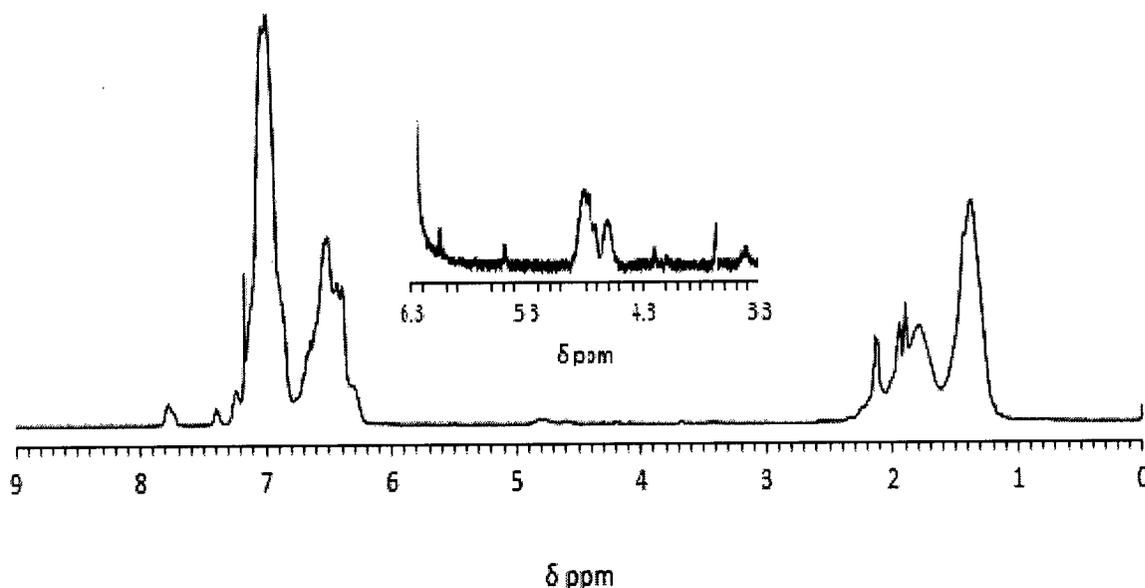


Fig. 28 Espectro de RMN de ¹H (500 MHz) en CDCl₃ de PS autoiniciada a 110 °C, con CAT-TT2, Exp. 4, 8 hrs de reacción, M_n SEC = 3205 g/ mol

Los espectros de RMN de ¹H de los macroagentes con poliestireno (MCA – PST) Fig. 25-28 muestran señales muy parecidas, como era de esperarse, ya que la forma de iniciación no influye en la estructura lineal del MCA-PST. Entre 6 y 7 ppm se observan las señales esperadas de los anillos aromáticos del PS, mientras que entre 1 y 2.4 ppm se presentan las correspondientes señales de los protones metileno y metino del PS. La presencia del fragmento bencilsulfenilo, proveniente de ambos agentes RAFT CAT-TT1 y CAT-TT2 se puede comprobar con las pequeñas señales anchas observadas entre 4.4 y 5 ppm en todos los espectros, de cuya integración correspondiente para 2 H, y la integración de la región de protones entre 1 y 2.4 ppm (3H) se puede calcular el número de monómeros adicionados y por consiguiente calcular los correspondientes M_nRMN.

Resultados y discusión

Los MACT de PtBuA, PBuA y PNIPAM también fueron caracterizados por RMN, cuyos espectros de RMN de ^1H se muestran en las Fig. 29 a 31

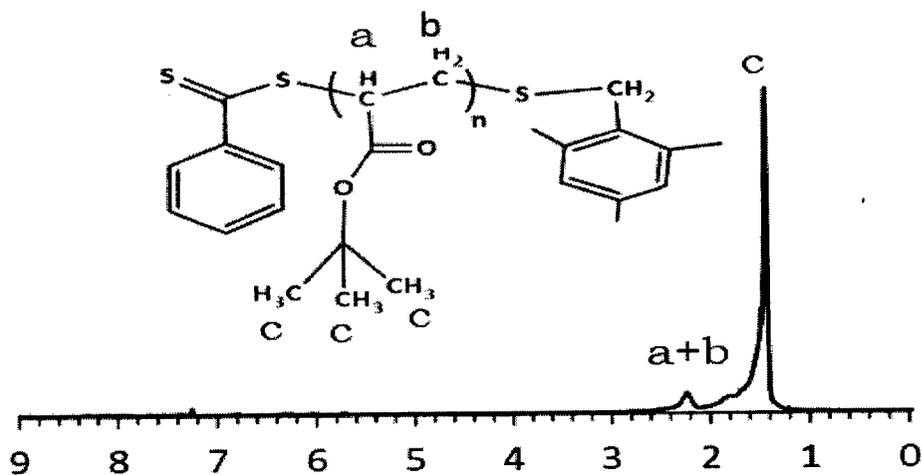


Fig. 29 Espectro de RMN de ^1H (300MHz) en CDCl_3 del MACT- poli tBuA . Exp 10, $M_{n\text{ SEC}} = 12839$ g/ mol, $\bar{D} = 1.18$

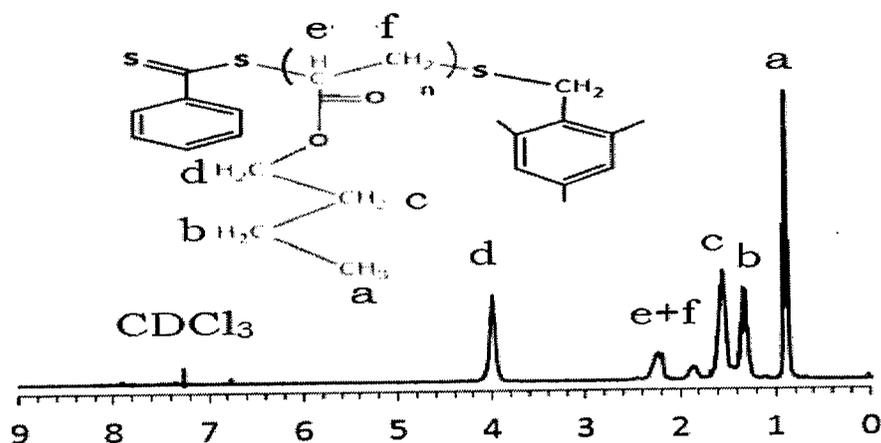


Fig. 30 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) en CDCl_3 MACT- poli BuA . Exp 9, $M_{n\text{ SEC}} = 11972$ g/ mol, $\bar{D} = 1.26$

Resultados y discusión

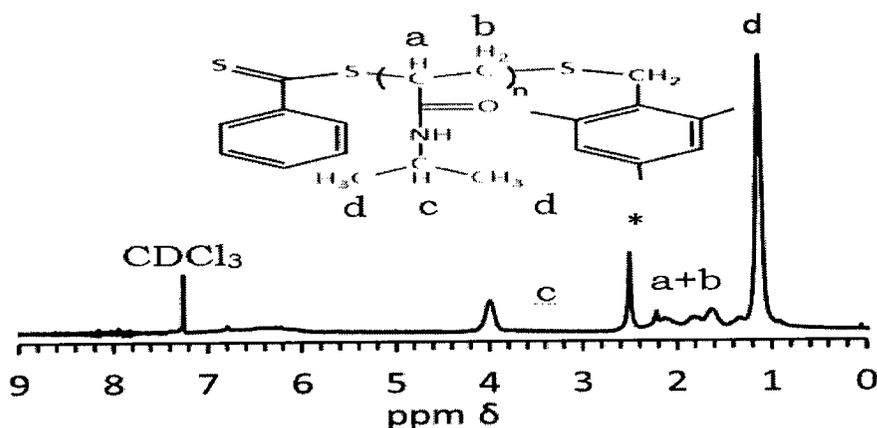


Fig. 31 Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) en CDCl_3 , MACT- poli NIPAM . Exp 12, $M_n \text{ SEC} = 9991 \text{ g/mol}$, $\bar{D} = 1.34$, * contaminante de solvente

Los análisis por RMN de ^1H del PtBuA, PBUA y PNIPAM, mostraron las señales esperadas en todos los polímeros, los cuales ya son bien conocidos, en los tres casos, los espectros fueron corridos en un equipo de menor potencia (300 MHz) donde además los pesos moleculares son mayores que los oligómeros obtenidos para PST (discutidos en la sección anterior) por lo cual, las señales correspondientes a los fragmentos del agente RAFT no pudieron ser detectadas en los espectros, sin embargo, los resultados de la caracterización por espectrometría de masas para polímeros (MALDI-TOF M/S) confirma la presencia de los fragmentos de los agentes de transferencia en los polímeros.

5.4.3 Caracterización por MALDI TOF M/S

La espectrometría de masas MALDI TOF M/S (*Matrix- assisted laser desorption/ionization time of flight*),^[49] es una técnica de caracterización que tiene el mismo principio de la espectrometría de gases-masas, pero aplicado a macromoléculas. Esta técnica fue utilizada primeramente para analizar moléculas biológicas como proteínas debido a las estrechas dispersidades de masas que presentan estas biomacromoléculas, y con el paso del tiempo se fue aplicando al análisis de macromoléculas sintéticas como los polímeros,^[50-54] para determinar pesos moleculares (M_n) absolutos y distribución de masas moleculares (dispersidad \mathcal{D}). El análisis MALDI-TOF también ha sido útil para determinar la forma de terminación de las reacciones de polimerización radicalica controlada y los grupos funcionales en las cadenas poliméricas. Una de las desventajas que presenta la técnica MALDI TOF es que está limitada para algunos polímeros como poliamidas, poliuretanos, teflón, poliolefinas.^[55] Otra de las desventajas que presenta es en polímeros con dispersidades de masas > 1.6 , ya que el análisis se vuelve menos confiable.^[56]

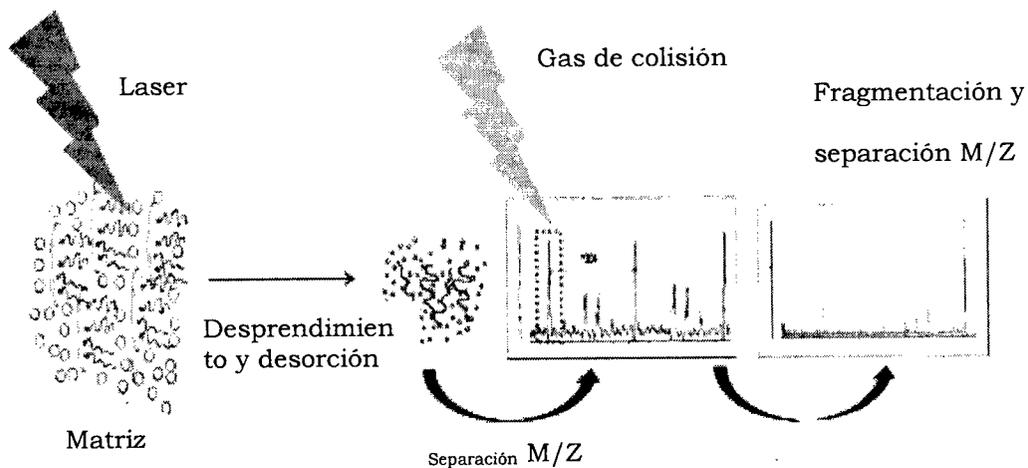
Para poder analizar una macromolécula de alto peso molecular por esta técnica, se requieren de materiales químicos ajenos al polímero para la preparación previa de la muestra, los cuales se mencionan a continuación:

- a) Agente cationizante (generalmente es una sal de Na^+ o Ag^+)
- b) Un solvente ácido (Matriz) con las siguientes características:
 - 1) El polímero y el agente cationizante deberán ser totalmente solubles en el disolvente

Resultados y discusión

- 2) El disolvente deberá presentar una presión baja de vapor, con el fin de que sea fácil de volatilizarse al efectuarse el análisis.

Una vez que se tiene preparada, la mezcla es ingresada al espectrómetro de gases-masas en donde la muestra es volatilizada por energía procedente de un láser de desorción / ionización, y los diferentes iones fragmentados son separados y analizados por un detector del tipo tiempo de vuelo (TOF), el esquema 16 ^[57] representa el principio de esta técnica.



Esquema 16 Representación esquemática de la técnica de MALDI TOF

La espectrometría de gases masas MALDI TOF es una de las técnicas de caracterización de mayor impacto en este proyecto de investigación, ya que aportó resultados contundentes en la caracterización de diferentes MCAT los cuales fueron analizados por diferentes laboratorios externos al CIQA. La muestra de PS sintetizado con AIBN fue analizada en los laboratorios Shimadzu Axioma en EEUU, el PS sintetizado térmicamente fue analizado en un laboratorio de la Universidad Autónoma de México (UNAM). Por otro lado, las muestras de poli NIPAM, poli BuA y poli tBuA fueron analizadas en un equipo AutoflexSpeed MALDI TOF, en un laboratorio externo americano de Bruker. Para los dos análisis se utilizó trifluoroacetato de

Resultados y discusión

sodio (NaTFA) como agente cationizante y para cada caso una matriz diferente. El resultado de este análisis permitió deducir información sobre la composición de los grupos funcionales en las especies durmientes y las posibles formas de terminación en las reacciones de polimerización controladas con CAT-TT2.

5.4.3.1 Caracterización por MALDI TOF de Poliestireno

Para comprender el mecanismo de reacción del agente de transferencia CAT-TT2 en la polimerización de estireno, y verificar que efectivamente las estructuras de las cadenas poliméricas se encuentran funcionalizadas con este agente, en las terminaciones de cadenas del polímero durmiente o cadenas de polímero terminado, se llevó a cabo un estudio de MALDI TOF.

Se analizaron dos muestras de poliestireno de M_n 3633 y 2119 g/ mol sintetizadas por polimerización RAFT con AIBN y autoiniciada térmicamente respectivamente. Los resultados de las especies poliméricas de este análisis se muestran en las tablas 18 y 19. Para la muestra de M_n SEC de 3633 g mol⁻¹, se utilizó ditranol como matriz, y una mezcla de trifluoroacetato de sodio (NaTFA) y nitrato de plata (AgNO₃) como agente cationizante.

El gráfico de la fig. 32 presenta el cromatograma de gases-masas completo del poliestireno de M_{nSEC} de 3491 g/ mol y M_{nRMN} 3255 g/ mol. De este cromatograma se hicieron ampliaciones como se puede apreciar en la fig. 32a y 32 b, para analizar detalladamente la información de las señales que se obtuvieron y que se presentan en la tabla 18, en la que se puede observar que hay cuatro especies diferentes de cadenas poliméricas en este poliestireno iniciado con AIBN y controlado con CAT-TT2 a 70 °C.

Resultados y discusión

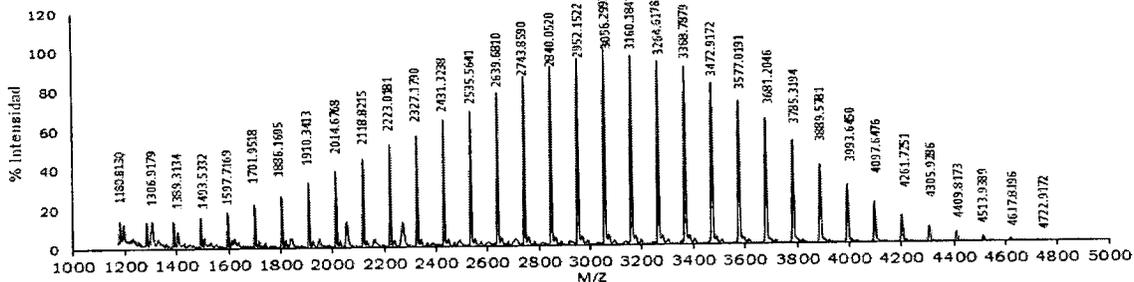


Fig. 32 Cromatograma de MALDI-TOF de poliestireno de Mn (SEC) de 3491 g/ mol, Mn RMN de 3255 g/ mol, \bar{D} = 1.2, Exp 3, 8 horas de reacción

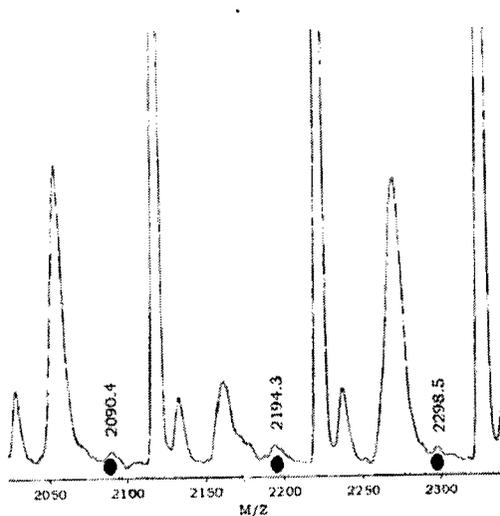


Fig. 32a

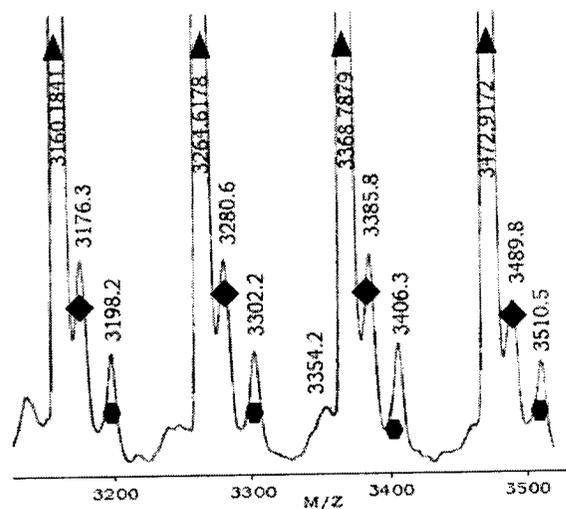
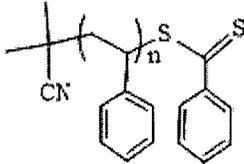
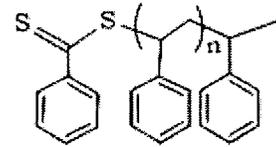
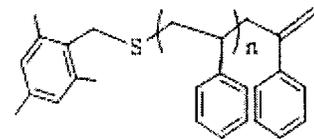
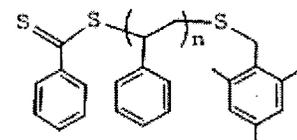


Fig. 32b

Fig. 32 Espectros de MALDI-TOF de PS a) ampliación en el intervalo de 2000 a 2250 Daltons, la distancia entre cada pico máximo es de 104 que corresponde a la masa molar del estireno; b) ampliación en el intervalo de 3100 a 3550 Daltons

Resultados y discusión

Tabla 18 Tipos de cadenas de MCAT de poliestireno obtenidas en la polimerización de estireno con AIBN y CAT-TT2 como agente de transferencia.

Símbolo	Estructura del MCAT	Masa calc.	Masa Exp.	n
▲		Na ⁺ 3263.986	3264.6178	29
		3368.114	3368.7879	30
		3472.2411	3474.9172	31
◆		Ag ⁺ 3177.659	3176.3	27
		3281.786	3280.6	28
		3385.914	3385.8	29
●		3197.9554	3198.2	28
		3302.0829	3302.2	29
		3406.2105	3406.3	30
●		Ag ⁺ 2090.927	2090.4	16
		2194.989	2194.3	17
		2299.052	2298.5	18

En la tabla 18 también se presenta la masa molar del MALDI TOF, representados por los picos de las masas isotópicas.

La muestra de MCAT del poliestireno sintetizado térmicamente, se preparó utilizando ditranol como matrix y NaTFA como agente cationizante. La figura 33 muestra el respectivo cromatograma donde se observa la distribución de los iones másicos (M/Z) vs la Intensidad.

Resultados y discusión

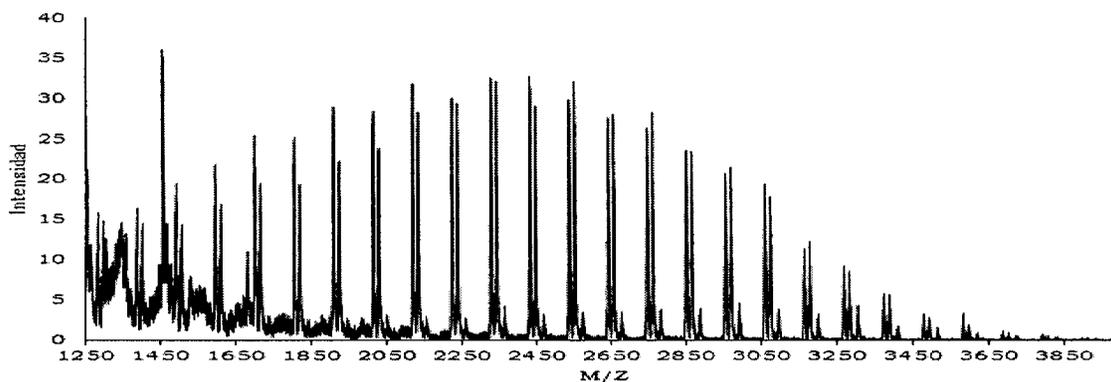


Fig.33 Cromatograma de MALDI-TOF de MCAT- PSTT2, $M_{nSEC} = 2266$ g /mol, $\bar{D} = 1.2$, Exp 7

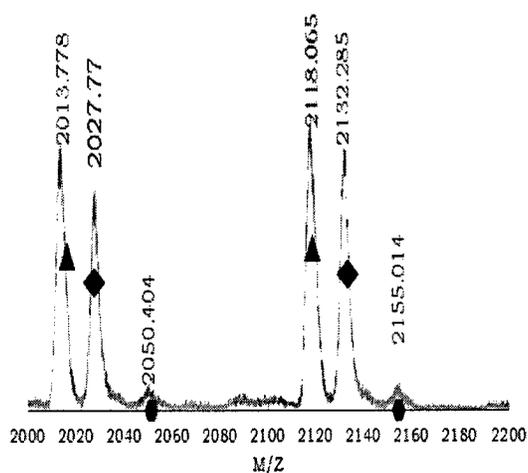


Fig.33a) ampliación en el intervalo de 2000 a 2200 m/z

En la fig. 33a se observan los tres tipos cadenas poliméricas obtenidas de este análisis. En la tabla 19 una vez realizado el análisis MALDI TOF se concluye que son tres las estructuras de poliestireno funcionalizado con CAT-TT2, las que se presentan en la reacción auto iniciada térmicamente a 110°C .

Resultados y discusión

Tabla 19 Tipos de cadena de poliestireno obtenidas en la polimerización de estireno iniciada térmicamente a 110°C con CAT-TT2 como agente de transferencia. Con su respectiva masa molar MALDI TOF, representados por los picos de las masas isotópicas

Símbolo	Estructura del MCAT	Masa calc.	Masa Exp.	n
▲		2013.5495 2117.677	2013.778 2118.05	17 18
◆		2027.1178 2132.64	2027.77 2132.285	17 18
●		2051.2084 2155.271	2050.404 2155.014	17 18

De los análisis de MALDI TOF de poliestireno iniciado con AIBN y térmicamente se concluye que el número de especies que se presentan en el poliestireno iniciado con AIBN son cuatro, las cuales contienen fragmentos de los radicales de AIBN, en los extremos de las cadenas. En lo que respecta al poliestireno obtenido térmicamente, se presentan tres especies diferentes. Para ambos análisis la distancia entre cada pico máximo es de 104 g/ mol, que corresponde a la masa molar de la unidad repetitiva, que en este caso corresponde a estireno.

5.4.3.2 Caracterización por MALDI TOF de Poli NIPAM

Winnick y col.^[44] sintetizaron poli NIPAM con el objetivo de estudiar los datos de LCST que exhibe este polímero en solución, los M_n determinados por SEC con estándares de poliestireno fueron ajustados con los parámetros de Mark-Houwink-Sakaruda de poli NIPAM, los cuales resultaron muy acertados para pesos moleculares (M_n) altos de este polímero. Ganachaud y col.^[39] sintetizaron poli NIPAM de bajos pesos moleculares controlados por bencilditiobenzoato y caracterizado por MALDI TOF. Este análisis sirvió para calcular los parámetros de Mark-Houwink-Sakaruda para poli NIPAM de bajos pesos moleculares obtenidos por polimerización RAFT, ya que las constantes determinadas por Winnick y col. no funcionan para M_n bajos de este polímero.

La muestra que se analizó por esta técnica fue caracterizada previamente por cromatografía de SEC obteniéndose un peso molecular de 11972 g mol^{-1} . Para el análisis MALDI TOF se utilizó DHB como matriz. El cromatograma del análisis de espectrometría de gases-masa del poliNIPAM se presenta en la fig.34, el cual se analizó y estudió detalladamente como se muestra en la fig. 34a y 34b, obteniéndose información sobre la forma de terminación de las cadenas poliméricas del poli NIPAM. Las estructuras que muestran la forma funcionalizadas de las cadenas poliméricas del poliNIPAM con CAT-TT2 se presentan en la fig. 35, y el análisis detallado se presentan en la tabla 20. la diferencia entre cada máximo de cada pico es de 113.13 , que es lo que pesa cada unidad repetitiva del NIPAM.

Resultados y discusión

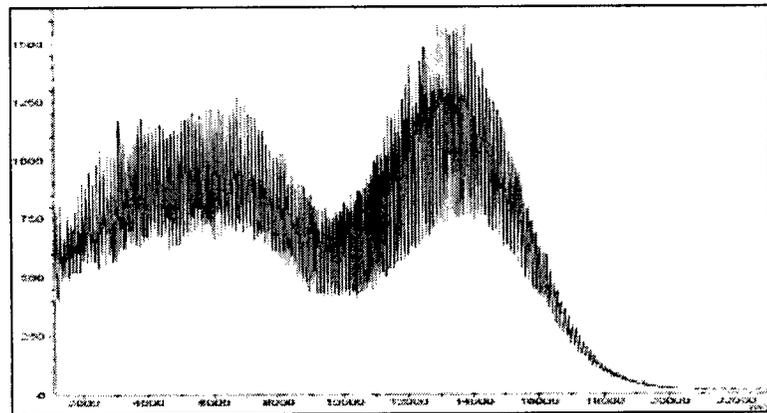


Fig. 34

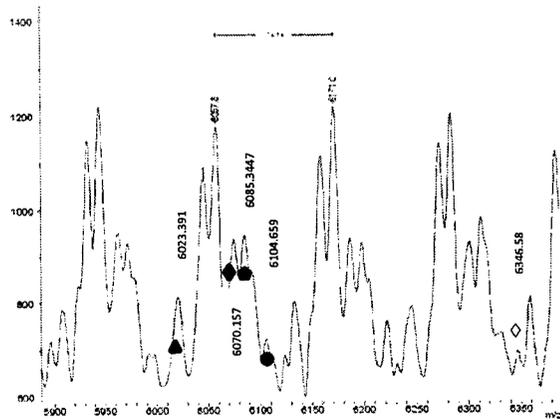


Fig 34a

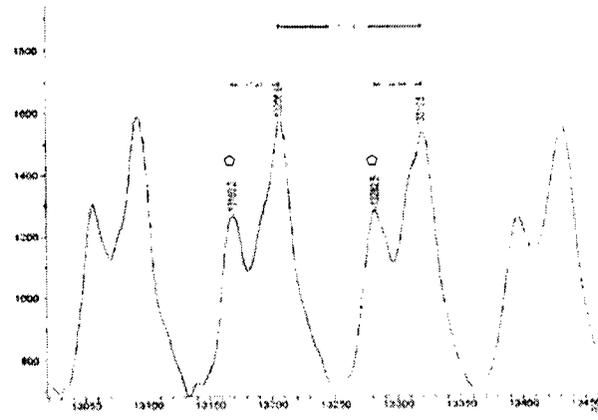


Fig. 34b

Fig. 34 Espectrometría MALDI TOF TOF de la muestra de PNIPAM, M_n SEC 11972 g/ mol , \bar{D} = 1.19 a) ampliación del intervalo de 5900 hasta 6350 g mol⁻¹ b) Ampliación del intervalo de 13 000 hasta 13 450

Resultados y discusión

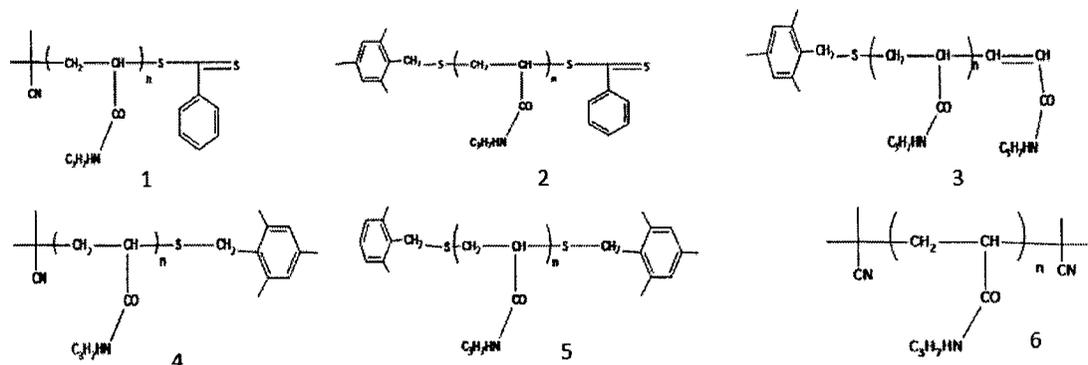


Fig.35 Estructuras deducidas del análisis MALDI TOF del PNIPAM

Tabla 20 Relación de estructuras de cadenas de PNIPAM obtenidas en la polimerización de NIPAM por radicales libres iniciada con AIBN con CAT-TT2 como agente de transferencia, con su respectiva masa molar de MALDI TOF representados por los picos de las masas isotópicas y masas ponderadas

Pico	n	Agente cationizante	M/Z Teórico	M/Z Exp.
1 ●	52		6104	6104.65994
2 ●	52		6085	6085.34433
3 ◆	51	Na ⁺	6070	6070.157
4 ▲	51	Na ⁺	6023	6023.391
5 ◇	53	Na ⁺	6346	6346.583
6 ○	115	Na ⁺	13169.5	13169.2

Resultados y discusión

5.4.3.3 Análisis MALDI TOF de Poli acrilato de butilo y poli acrilato de ter butilo

Como se describió anteriormente en el esquema 15, el PBuA y PtBuA tienen la característica de formar tres o cuatro ramificaciones, en sus cadenas poliméricas, en el proceso de polimerización RAFT. Debido a éste fenómeno se atribuyen los periodos de inducción o tiempo de retardo para comenzar la propagación en la reacción de polimerización. En la polimerización de acrilato de butilo y acrilato de *tert*-butilo controlada con CAT-TT2 este fenómeno se presentó, como previamente ya se ha discutido en el punto 5.3.3 en los resultados obtenidos de las cinéticas de polimerización estudiadas, y cuyos resultados se presentaron en las tablas 14 y 15 respectivamente.

En la caracterización por MALDI TOF del MCAT de poli BuA de $M_{nSEC} = 6119 \text{ g mol}^{-1}$, se utilizó una matriz de DCTB. El espectro completo se presenta en la fig. 36, y una amplificación en la fig. 36a de la que se dedujo el M_n de las estructuras finales del poli BuA, controlado con CAT-TT2, las cuales se presentan en la fig. 36b. La distancia entre pico y pico de masa es de 128 g mol^{-1} , que corresponde a la masa molar de la unidad repetitiva del butil acrilato en la tabla 21 se completa el análisis de gases masas para el PBuA.

Resultados y discusión

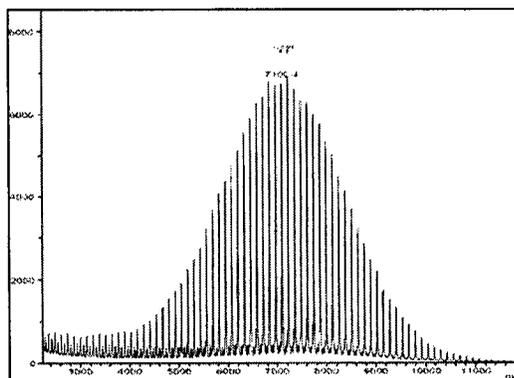


Fig. 36

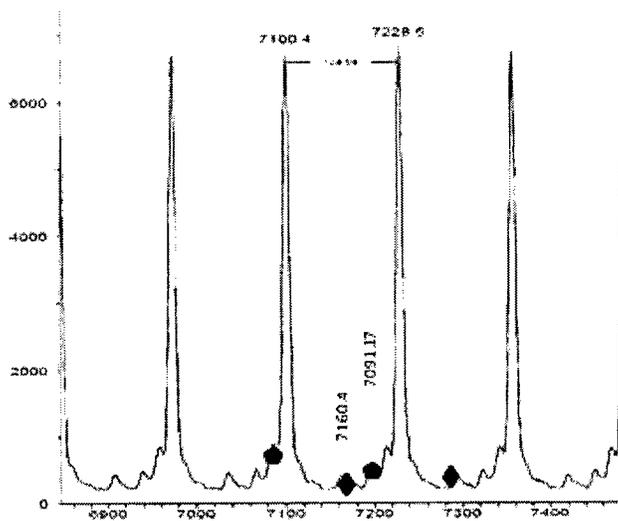


Fig. 36 a

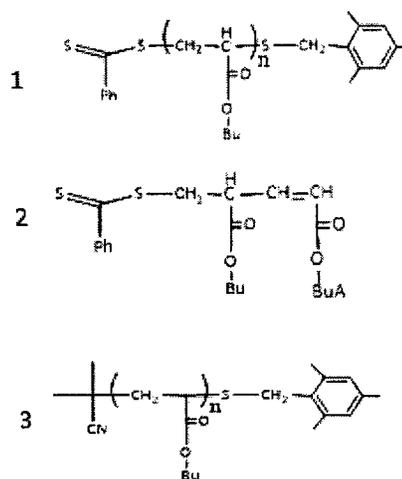


Fig. 36 b

Fig. 36 Cromatograma de análisis MALDI TOF de poli butil acrilato, M_n SEC = 6119 g/mol, $D = 1.26$ a) ampliación del cromatograma en el intervalo de 6800 a 7500 Da, en esta imagen podemos observar que la diferencia entre los picos máximos es de 128.08, que corresponde a la masa de la unidad repetitiva del butil acrilato, b) Estructuras deducidas del análisis

Resultados y discusión

Tabla 21 Estructuras de cadena de poli butil acrilato, obtenidas por polimerización de radicales libres iniciado con AIBN y controlado con CAT-TT2 como agente de transferencia, deducidas del análisis del MALDI TOF

Pico	n	Agente cationizante	M/Z Teórico	M/Z Exp.
1	40		5441.4062	5440.61
2 	53	Na ⁺	7091.487	7091.17
3 	54	Na ⁺	7160.544	7160.4

La muestra de poli *t*BuA que se analizó por MALDI TOF corresponde a un polímero de $M_{nSEC} = 6232 \text{ g mol}^{-1}$, para este análisis se utilizó una matriz de CMBT. La Fig. 37 presenta el cromatograma de MALDI TOF y la fig. 37a es una ampliación que permitió obtener información sobre las estructuras de cadenas de poli *t*BuA funcionalizadas con CAT-TT2.

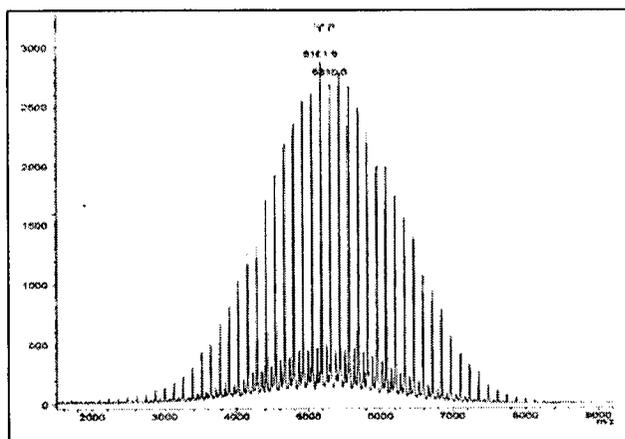


Fig.37

Resultados y discusión

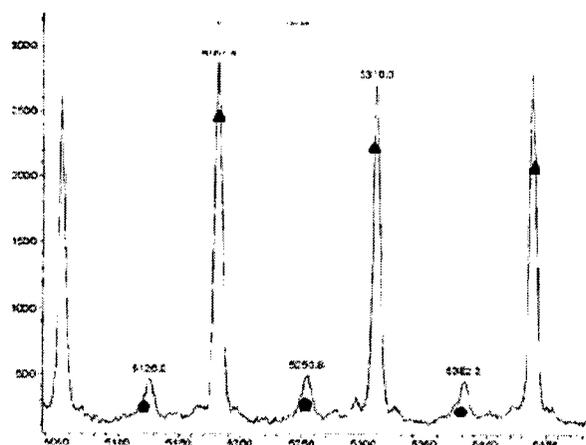


Fig 37a.

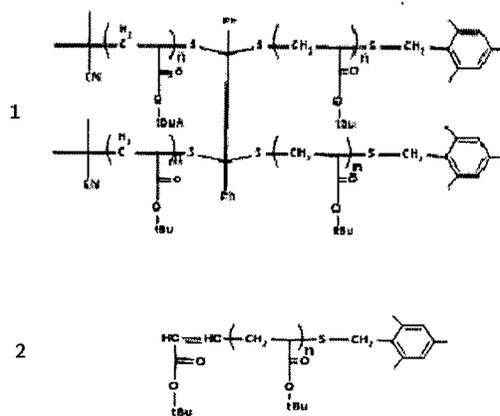


Fig 37a.

Fig.37 cromatograma Espectro de análisis MALDI TOF de poli ter butil acrilato, $M_n_{SEC} = 6232$ g/ mol polidispersidad = 1.18; a) ampliación en el intervalo de 5050 a 7500 Da, en esta imagen podemos observar que la diferencia entre los picos máximos es de 128.28, que corresponde a la masa de la unidad repetitiva del poli ter butil acrilato.

En la tabla 22 se presentan las estructuras del poli *t*BuA que se llegaron a deducir del análisis MALDI TOF, como se puede ver las formas de terminación más relevantes se dan por la combinación de dos especies radicalicas en las etapa de adición y fragmentación de la polimerización RAFT.

Resultados y discusión

Tabla 22. Relación de estructuras de cadena de poli acrilato de *tert*-butilo, obtenidas por polimerización de radicales libres iniciado con AIBN y controlado con CAT-TT2 como agente de transferencia, deducidas del análisis del MALDI TOF

Pico	n	Agente cationizante	M/Z Teórico	M/Z Exp.
1 ●	34	Na ⁺	5126	5126.051
	35	Na ⁺	5253.8	5254.134
	36	Na ⁺	5382.218	5382.2
2 ●	38	Na ⁺	5182.321	5181.6
	39	Na ⁺	5310.405	5310

La distancia entre cada máximo es de 128 Da, correspondiente a la masa molar de la unidad repetitiva del *tert*-butilacrilato.

En la tabla 23 se presenta la comparación entre los M_{nSEC} y polidispersidad (\mathcal{D}) Vs M_{nMaldi} y \mathcal{D} Vs $M_{nteórico}$

Tabla 23. Comparación de M_{nSEC} y \mathcal{D} vs M_{nMaldi} y \mathcal{D} vs $M_{nteórico}$

MCAT	M_{nSEC}	M_n Teórico	\mathcal{D} SEC	M_{nMaldi}	\mathcal{D} Maldi
PNIPAM	8461	12553	1.19	12388	1.01
PBuA	8513	7642	1.2	7091	1.09
PtBuA	6232	4859	1.18	5407	1.01

La primera evidencia que mostró la efectividad del CAT-TT2 como agente RAFT, fueron los resultados arrojados por los cromatogramas de exclusión por tamaño (SEC), de acuerdo a las estrechas dispersidades de masas molares obtenidas, así como el claro desplazamiento de estos gráficos de derecha a izquierda, de menor a mayor peso molecular de los MCAT's controlados con MCAT-CAT-TT2. Como conclusión del análisis MALDI TOF, se tiene que todos los gráficos de los cromatogramas obtenidos de

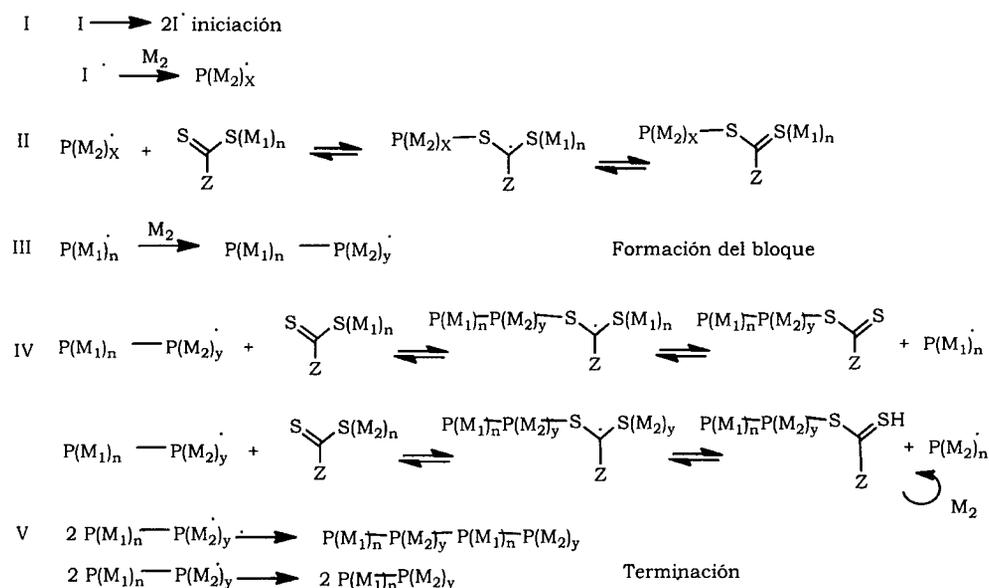
Resultados y discusión

este análisis presentan una forma Gaussiana, la cual es típica de polímeros con estrechas dispersidades de masas, como fue el caso observado en los cuatro MCAT, caracterizados por MALDI TOF, en los que se demuestra claramente la manera en la que el CAT-TT2 queda adherido a las cadenas poliméricas de los diferentes polímeros en los que este agente tiene control, demostrando la presencia del CAT-TT2 en las cadenas de los MCAT. El conjugar la técnica de caracterización SEC con las técnicas de RMN y MALDI TOF nos permitió entender aún mejor el mecanismo de reacción RAFT con los diferentes monómeros (estireno, NIPAM, butilacrilato y *tert*-butilacrilato) con CAT-TT2.

5.5 Síntesis y caracterización de copolímeros en bloques

5.5.1 Preparación de Copolímeros

La preparación de estructuras de copolímeros es una de las virtudes que tiene la polimerización RAFT, en donde los macroagentes de transferencia (MCAT) con polidispersidad ≤ 1.3 tienen la característica principal de poseer similares longitudes de cadenas, así como cadenas poliméricas funcionalizadas con agentes de transferencia obtenidas en la primera etapa de polimerización, esta cualidad les permite actuar como MCAT en la adición secuencial de monómeros en las reacciones de polimerización para la formación de los copolímeros (esquema 17).



Esquema 17. Representación de la síntesis de un copolímero en bloques partiendo de un MCAT, Polimerización RAFT

Resultados y discusión

La posibilidad de diseñar diferentes estructuras poliméricas, como es el caso de los copolímeros en bloques, fue posible con el agente RAFT CAT-TT2. La primera etapa fue la síntesis de los homopolímeros funcionalizados con polidispersidad estrechas, los cuales se utilizaron posteriormente con la adición de un segundo monómero en donde estos polímeros actuaron como macro agentes de transferencia y controlaron el crecimiento de la cadena, formando un copolímero en bloques con pesos moleculares controlados, debido a la presencia inicial del agente RAFT CAT-TT2, el cual puede llegar a tener efectos muy importantes en el diseño de estos materiales poliméricos.

5.5.2 Copolímeros obtenidos a partir de MCAT – CAT-TT2

El éxito en la obtención de MCAT de poliestireno, polibutilacrilato, politerbutilacrilato, y poliNIPAM controlados por el CAT-TT2, fueron la pauta para el diseño de copolímeros en bloques. En la tabla 24 se presentan los resultados de los diferentes copolímeros obtenidos partiendo de los MCAT con dispersidades de masas moleculares estrechas.

Resultados y discusión

Tabla 24. Resultados y condiciones de las copolimerizaciones a partir de los MCAT

Copolímero	Tiempo de reacción (h)	¹ Mn (g/mol) MCAT	² D MCAT	Relación ³ MCAT: M: I	⁴ Conversión %	⁵ Mn teórico (g/mol)	¹ Mn Exp (g/mol)	² D
⁶ Exp. 17	4.5	3570	1.17	473:1:0.25	25	19336	18639	1.27
⁷ Exp.18	2	12839	1.18	835:1	18	28 955	22 461	1.19
⁷ Exp.19	2.5	5845	1.31	425:1	34	20 778	20 510	1.45
⁸ Exp.20	2	6524	1.28	895:1	18	26410	21649	1.15
⁸ Exp. 21	2.5	5947	1.24	204:1	43	15 060	26071	1.4
⁹ Exp.22	4	9129	1.22	397:1:2.5	55	33 981	22992	1.86

1. Determinado por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC); 2. Detector de índice de refracción; 3. MCAT: M: I: Macro agente de transferencia: Monómero: Iniciador; 4. Determinada gravimétricamente; 5. Mn teórico= ((mol M₀)*(PM M₀)*Conversión/ (mol MCAT)) + (Mn MCAT);6. Poli (S- *b* -tBuA), polimerización en masa a 65 ° C;7. Poli (tBuA-*b*-S) Polimerización en masa térmica a 110 ° C;8. Poli(BuA-*b*-S) Polimerización en masa térmica a 110 °; 9. Poli(tBuA-*b*-NIPAM) polimerización a 70 ° C, en dioxano.

Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Los gráficos de la fig. 38 y 39 presentan los cromatogramas de SEC del MCAT y de los copolímeros de poli tBuA, poli (tBuA-*b*-S) y poli BuA, poli (BuA-*b*-S) respectivamente. En los respectivos cromatogramas se puede ver el aumento del peso molecular, manteniendo la dispersidad estrecha de las masas moleculares. En las fig. 38a y 38b se presentan los espectros de RMN de protón en los que se confirman la presencia de ambos polímeros en los bloques, donde se observan las señales características del

Resultados y discusión

butilacrilato (Fig. 38a) el grupo metilo Ha en 0.9 ppm, y el metileno adyacente al grupo carboxilato en Hd en 4.2 ppm, las otras señales corresponden a los aromáticos de los anillos fenilos del PS, y los grupos metilenos y metinos de ambas cadenas entre 1.2 y 2.5 ppm.

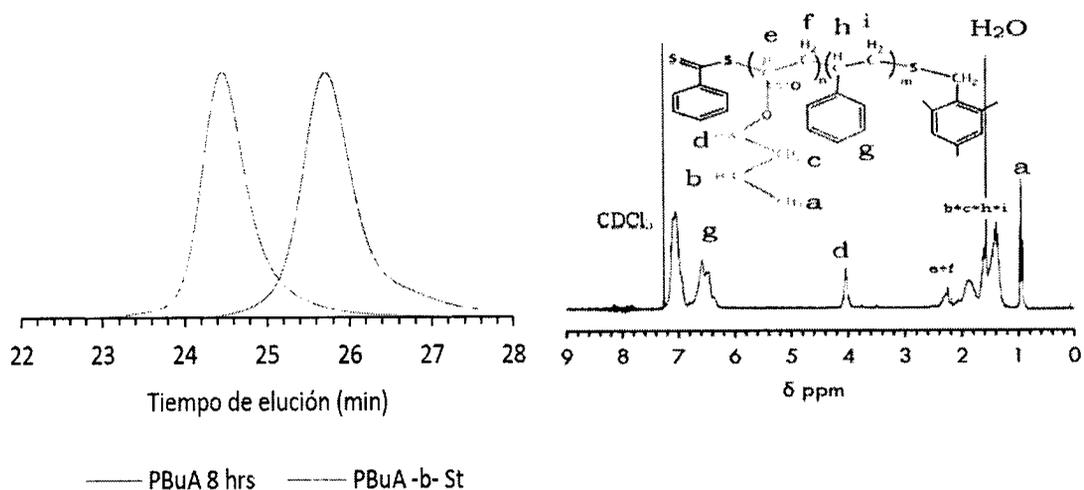


Fig. 38

Fig. 38a

Fig. 38 Cromatogramas de SEC correspondientes al Poli BuA y poli(BuA- *b*-S) Exp 20 de la tabla 24; a) RMN de ¹H (300 MHz) del copolímero en bloques poli (tBuA- *b*-S).

Resultados y discusión

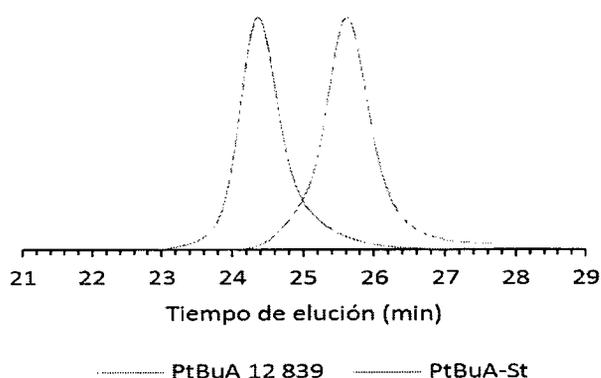


Figura 39

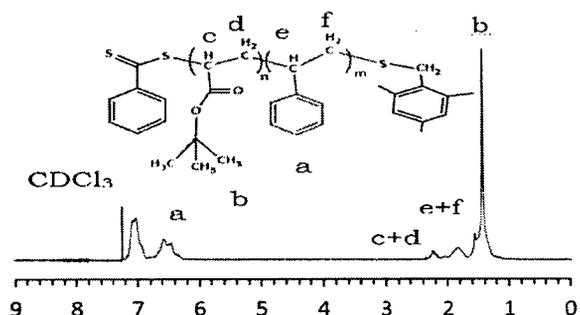


Figura 39a

Fig. 39 Cromatogramas de SEC correspondientes al Poli t BuA y poli(t BuA- b -S) Exp 18 de la tabla 24; a) RMN de ¹H (300 MHz) del copolímero en bloques poli (t BuA- b -S), Exp 18.

El cromatograma de la figura 39, de la extensión de cadena para la formación del copolímero poli (t BuA- b -S), también muestra el corrimiento de la curva hacia mayores pesos moleculares de derecha a izquierda, manteniendo estrechas dispersidades de masas moleculares (\mathcal{D}).

El espectro de RMN de ¹H de la figura 39a muestra las señales esperadas para ambos bloques, el del t BuA presenta un singulete en 1.2 ppm perteneciente al grupo *tert*-butilo, asignado como H_b, donde los protones del metino y metileno de la cadena, se encuentran traslapados con los correspondientes de la cadena del PS entre 1.2 y 2.4 ppm. En la región de los aromáticos se observan las señales de los fenilos del PS entre 6.2 y 7.3

Resultados y discusión

ppm, conforme a lo esperado.

Otras extensiones de cadena que se llevaron a cabo con éxito, fueron las de MCAT con transferencia de poliestireno CAT-TT2 con NIPAM, obteniéndose copolímeros en bloques y terpolímeros. Se llevaron a cabo diferentes experimentos partiendo de MCAT de PS con diferentes Mn, los resultados que se obtuvieron se presentan en la tabla 25.

Tabla 25 Copolimerizaciones de MCAT-PS con NIPAM a diferentes condiciones

Exp.	Tiempo de reacción (h)	¹ Mn g mol ⁻¹ MCAT	² Đ MCAT	Relación ³ MCAT: M: I	⁴ Conversión (%)	⁵ Mn teórico g mol ⁻¹	¹ Mn Exp g mol ⁻¹	² Đ	⁶ x PS	⁷ γ P NIPAM
PS	4	2115	1.19	205:1	13	3110	2115	1.19	1	-
⁸ Exp 23	2	2115	1.19	153:1:0.4	66.5	9792	10748	1.35	0.22	0.78
⁹ Exp 24	2.5	10748	1.35	580:1	23	24 483	28 369	1.6	0.78	0.22
PS	14.5	13900	1.2	300:1	45.5	14 732	13 900	1.2	1	-
¹⁰ Exp 25	4	13900	1.2	380:1:0.6	16.5	20946	26 352	1.23	0.54	0.46
¹¹ Exp 26	2	25 011	1.23	580:1	12.5	48045	35065	1.39	0.74	0.26

1. Determinado por (SEC); 2. Detector de índice de refracción; 3. MCAT: M: I: Macro agente de transferencia: Monómero: Iniciador; 4. Determinada gravimétricamente; 5. Mn teórico= ((mol M₀)*(PM M₀)*Conversión/ (mol MCAT)) + (Mn MCAT); 6. Composición molar del PS; 7. Composición molar del P NIPAM, γ = 1- x, 8. PST-*b*-NIPAM, polimerización en dioxano a 70 ° C; 9. Poli (S-*b*-NIPAM-*b*-S) Polimerización térmica a 140 °C; 10. Poli (S-*b*-NIPAM), Polimerización en dioxano a 70 ° C, 11. Poli (S-*b*-NIPAM-*b*-S) Polimerización térmica a 110 °C

Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por SEC y por ¹H RMN. La composición molar del PS (x) y del poli NIPAM (γ) se calculó de los espectros de RMN, empleando la relación de áreas $x_{PS} = (AI_{6.2-7.2}/5) / (AI_{3.8-4.1})$, donde AI representa el área bajo la curva de la integral del intervalo que corresponde al área bajo la curva de la integral de los protones

Resultados y discusión

aromáticos del PS y la composición molar del poli NIPAM (γ) se deduce de la ecuación $\gamma = 1 - x$. La fig. 40 presenta los diferentes gráficos de SEC correspondientes al MCAT PS, poli(S-*b*-NIPAM) y poli(S-*b*-NIPAM-*b*-S), en estos cromatogramas se puede ver el aumento del peso molecular es de derecha a izquierda, manteniéndose la dispersidad estrecha de las masas moleculares de estos materiales poliméricos. Esta fue la primera caracterización para determinar que se trata de un material con estructura de bloque y tribloque.

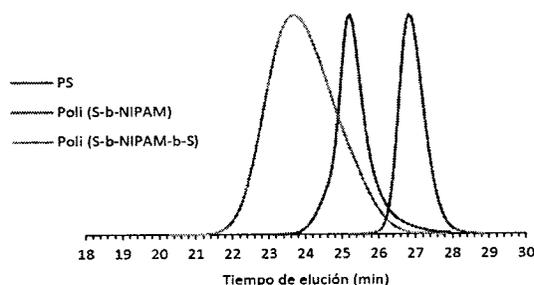


Fig. 40

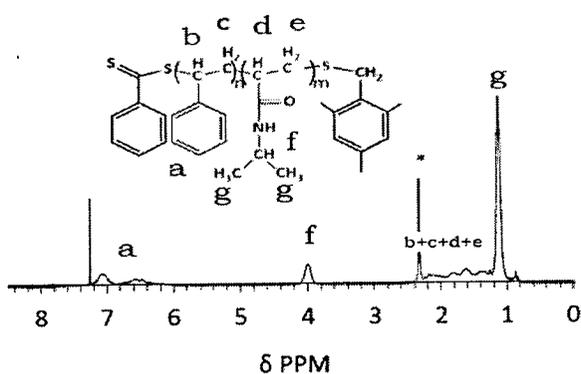


Fig. 40a

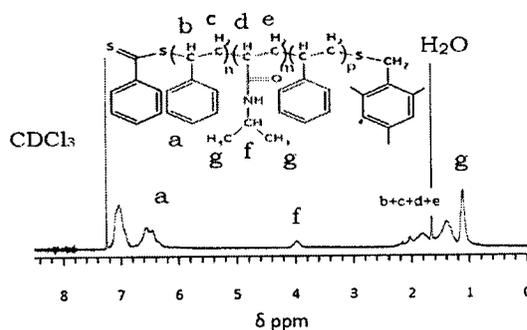


Figura 40b

Resultados y discusión

Fig. 40 Cromatogramas SEC correspondientes al PS, poli (S- *b*-NIPAM) Exp 23 y poli (S-*b*-NIPAM-*b*-S) Exp 24, de la tabla 25; a) ^1H RMN 300 MHz del poli (S- *b*-NIPAM), Exp 23, * contaminación de solvente b) ^1H RMN 300 MHz del poli (S- *b*-NIPAM-*b*-S), Exp 24

Las figuras 40a y 40b muestran los espectros de RMN de ^1H , con las señales esperadas del bloque poli (S- *b* - NIPAM) y tribloque poli (S -*b*-NIPAM-*b*-S) respectivamente. Se puede observar que las señales en 1.14 ppm (Hg) y la señal en 4 ppm (Hf) en ambos espectros corresponde a los grupos metilos y al grupo metino del poli NIPAM respectivamente, las cuales se ven reducidas en el espectro del tribloque debido a la disminución en la composición molar del poli NIPAM como se puede ver en la tabla 25.

Las señales de los protones de la cadena principal del poli NIPAM Hd y He se traslapan con las señales de los protones del PS Hb y Hc, sin embargo se pueden apreciar en los espectros de las figuras 40a y 40b.

5.5.3 Obtención del poli (NIPAM-b-S-b-tBuA) en un paso (“One pot”)

El término “one pot” se ha denominado en este trabajo experimental y en muchos otros ya reportados, a una serie de reacciones de polimerización consecutivas llevadas en un sólo medio de reacción, es decir sin purificar el primer homopolímero producto de la reacción de polimerización, ya que de inmediato se adiciona el segundo monómero y así sucesivamente el monómero. Las condiciones de atmósfera inerte siguen siendo de mucha importancia en estos procesos, lo mismo que la pureza de los monómeros y solventes empleados en las posteriores etapas. Una vez que se suspende la reacción de polimerización se adiciona el siguiente monómero, (iniciador y solvente si es que se requiere) y se procede a desgasificar el medio de reacción.

El interés de llevar acabo la polimerización RAFT de esta forma, radica en probar la efectividad de los MCAT formados y comprobar la capacidad que tienen para seguir controlando la reacción de polimerización, aun con su propio monómero residual en el medio de reacción, lo que trae como resultado que se susciten reacciones de polimerización alternadas obteniéndose como productos copolímeros denominados *quasi*-bloques. Una de las ventajas que presenta este método es que el monómero que no reaccionó en la primera etapa puede seguir reaccionando en las etapas posteriores. De esta manera los materiales poliméricos que se obtienen no se pueden considerar copolímeros en bloque tradicionales como los que se logran obtener por la técnica RAFT. En el esquema 18 se representa de manera sencilla la forma de un *quasi* bloque, en este esquema también se puede observar un copolímero en bloques y uno alternado.

Resultados y discusión

- a) A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B **copolímero en bloques**
- b) A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A **copolímero alternado**
- c) A-A-A-A-A-B-B-A-A-B-B-B-B-A-B-B-B-A-A **quasi bloques**

Esquema 18 Representacion de copolímeros formados en “one pot”

Para este experimento se contó con la premisa que el CAT-TT2 es un agente que tiene la capacidad para controlar la polimerización de monómeros como S, BuA, tBuA y NIPAM. Se realizaron una serie de experimentos en “one pot” variando el orden de adición de estos cuatro monómeros.

El caso de mayor éxito en este método de polimerización partiendo con el CAT-TT2, se obtuvo donde en la primer etapa se generó el MCAT- PNIPAM (Exp.27), en la segunda etapa se adicionó el estireno (Exp.28) dando como resultado el *quasi*-bloque de poli (NIPAM-*b*-S). En la última etapa (Exp 29) se adicionó el *tert*-butilacrilato obteniéndose así el *quasi*-bloque de poli (NIPAM-*b*-S-*b*-tBuA). Los materiales obtenidos se caracterizaron por SEC y RMN de ^1H . En los cromatogramas de SEC (Fig. 41) se pueden observar los desplazamientos de derecha a izquierda los *quasi*-bloques, los cuales van de menor a mayor peso molecular (M_n) y en la fig. 41a se muestran los espectros de RMN de ^1H , los cuales confirman la presencia de las diferentes especies poliméricas en estos *quasi*-bloques.

En la tabla 26 se resumen los resultados de este experimento, la conversión gravimétrica no se determinó ya que en las diferentes etapas no hubo previa purificación de los MCAT.

Resultados y discusión

Tabla 26 Resultados de la síntesis del poli (NIPAM-*b*-S-*t*BuA) en un paso

Exp.	Tiempo (h)	Conversión (%)	¹ Mn SEC (g/ mol)	¹ Đ
² Exp. 27	10	N/D	6788	1.23
³ Exp.28	4	N/D	13 916	1.31
⁴ Exp.29	4	N/D	26 348	1.46

1. Mn y Đ obtenidos por SEC, en THF a 40 °C, detector de índice de refracción, 2 MCAT PNIPAM. 3 *Quasi*-bloque Poli (NIPAM-*b*-S). 4 *Quasi*-bloque Poli (NIPAM-*b*-S-*b*-*t*BuA)

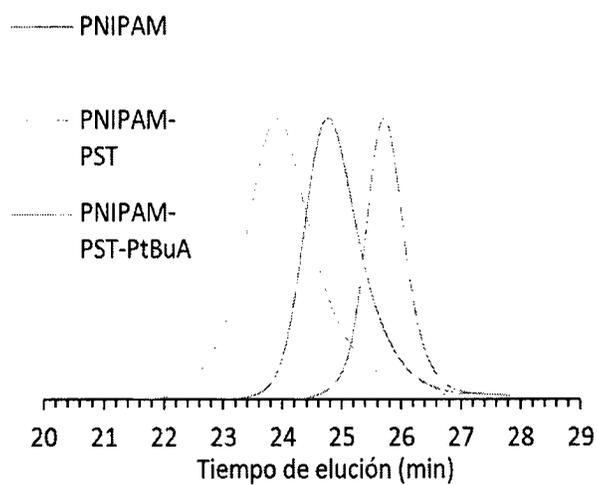


Fig. 41

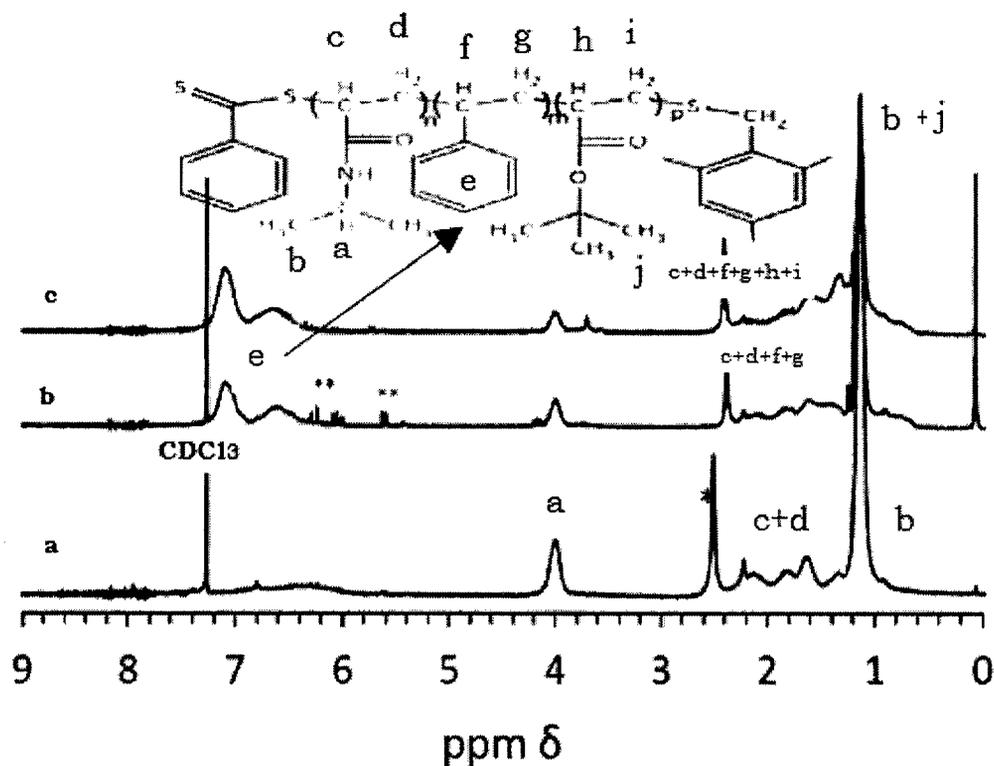


Fig.41a

Fig.41 Cromatogramas SEC correspondientes al Poli NIPAM, y *quasi*-bloques poli (NIPAM- *b*-S) y poli (NIPAM-*b*-S-*b*-tBuA), Exp 27-29, de la tabla 26; a) Espectros ¹H RMN a) poli NIPAM; y *quasi*-bloques b) poli (NIPAM- *b*-S), c) poli (NIPAM- *b*-S-*b*-tBuA), Exp 27-29, * contaminación de solvente, ** monómero residual

Los cromatogramas de exclusión por tamaño de la figura 41, en el caso de PNIPAM presentó una dispersidad estrecha, permitiendo continuar con el experimento de crecimiento de cadena en la adición del monómero de estireno (S) obteniéndose una dispersidad del quasibloque (Poli NIPAM-*b*-S) de 1.31 y que cae dentro de una polimerización radicalica controlada (menor a 1.5), con este excelente resultado se pudo adicionar el tercer monómero (tBuA), al medio de reacción y obtener el quasibloque poli (NIPAM-*b*-S-*b*-tBuA)

Resultados y discusión

Alternativamente a la caracterización por SEC de los polímeros de quasibloques se caracterizaron también por RMN ^1H muestras de estos materiales, con lo que quedó confirmada la presencia de los tres polímeros en el quasibloque: poli NIPAM, poli S y poli tBuA.

En el espectro de la figura 41a se muestran las asignaciones de los protones de los diferentes componentes del quasibloque, empezando con el espectro **a** correspondiente al poli NIPAM asignando de la siguiente manera las señales 4.1 ppm Ha correspondiente al grupo metileno, las señales entre 1.5 y 2.2 ppm corresponden a los protones Hc y Hd de los grupos metino y metileno de la cadena principal del quasibloque y la señal en 1.14 ppm es la característica de los grupos metilos del poli NIPAM. Estas señales se siguen conservando en el espectro **b**, pero se observan nuevas señales que corresponden al bloque del poliestireno en donde los protones aromáticos fueron asignados en 6.4 hasta 7.2 ppm He, y los protones Hf y Hg asignados en 1.2 hasta 2.2 ppm y que se traslapan con las señales Hc y Hd del poli NIPAM.

El espectro RMN ^1H **c** sigue mostrando las señales de los bloques de poli NIPAM y poli S, además de las nuevas señales del poli tBuA Hh, Hi y Hj que se traslapan con las señales de los protones con del poli NIPAM y poli S.

En este caso en particular el orden en que fueron adicionados los monómeros si tuvo impacto para que la reacción mostrara características *pseudocontrolada*, ya que se intentaron realizar en “one pot” polimerizando estireno en la primera etapa y haciendo la posterior extensión de cadenas con NIPAM. En la primera etapa si hubo formación de PS, pero en la segunda etapa no hubo éxito como en el caso anterior, en otras palabras el NIPAM no creció en un medio en donde hay monómero residual ajeno a él.

Resultados y discusión

5.5.4 Síntesis y caracterización de copolímeros con MMA (metilmetacrilato), AV(acetato de vinilo) y NVP (n-vinilpirrolidona) a partir de MCAT – CAT-TT2

Con base a los resultados del análisis por MALDI TOF del MCAT se demostró que el poliestireno está funcionalizado con el agente de transferencia CAT-TT2. De acuerdo a este criterio, en uno de los extremos de las cadenas poliméricas de MCAT – PS las cadenas de PS tienen adheridos un enlace sulfuro (bencilsulfenilo, S-CH₂-Ph (CH₃)₃, por lo tanto las cadenas de poliestireno reinician en la propagación de la polimerización para la obtención de un copolímero en bloques se encuentran centradas en el átomo de azufre, las cuales reinician la propagación de la polimerización en la primer etapa de equilibrio de la reacción. Tomando en consideración todo lo anterior, se pretendió controlar la reacción de polimerización de monómeros como: metil metacrilato, vinil acetato y N-vinilpirrolidona para el diseño de copolímeros en bloques, empleando el MCAT –PS como agente controlador, ya que se creía que sería capaz de controlar la reacción de polimerización de estos monómeros. Sin embargo, como se puede observar de las fig. 42a-d los gráficos de SEC no presentan características de copolímeros en bloques. Se observa que sí hubo crecimiento de cadenas de MMA, VA y NVP, pero no fue controlado por el MCAT- PST, por lo que se considera que no presentan estructuras de copolímeros en bloques. Lo anterior es debido a dos razones: primera por la dispersidad de las masas molares es mayor a 1.5 y en segunda en algunos casos debido a su comportamiento bimodal en donde existen más de una especie polimérica con diferentes Mn, los resultados se muestran en la tabla 27

Resultados y discusión

Tabla 27 Condiciones de reacción y resultados obtenidos de los varios experimentos llevados a cabo con MCAT- PS.

Exp. Copolímero	Tiempo de reacción (h)	¹ Mn (g/ mol)MCAT de Poli S	² D MCAT	Relación ³ MCAT: M: I	⁴ Conversion (%)	⁵ Mn teórico (g/ mol)	¹ Mn Exp (g/mol)	² D
⁶ Exp 30	1	5761	1.17	650:1:0.43	N/D	17849	159680	1.88
⁷ Exp 31	4.5	5761	1.17	820:1:0.5	11	7 642	8392	1.37
⁸ Exp 32	2.5	5761	1.17	2440:1:0.4	9	24 759	11 508	2.37
⁸ Exp 33	4.5	5761	1.17	2440:1:0.4	27	⁷ 2 ³ 00	38 726	7.12

Tabla 27 1.Determinado por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC); 2. Detector de índice de refracción; 3. MCAT: M: I: Macro agente de transferencia: Monómero: Iniciador; 4. Determinada gravimétricamente; 5. Mn teórico= ((mol M₀)*(PM M₀)*Conversión/ (mol MCAT)) + (Mn MCAT); 6. Poli (S-*b*-MMA); 7. Poli (S-*b*-VP); 8. Poli (S-*b*-VA)

Resultados y discusión

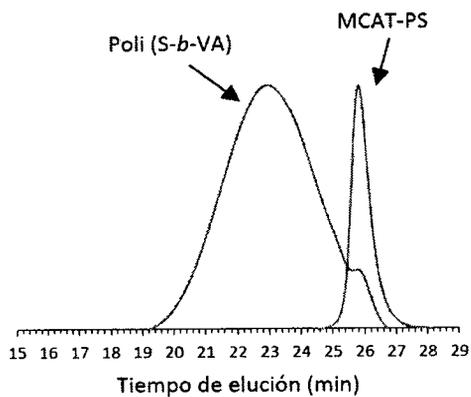


Fig. 42a

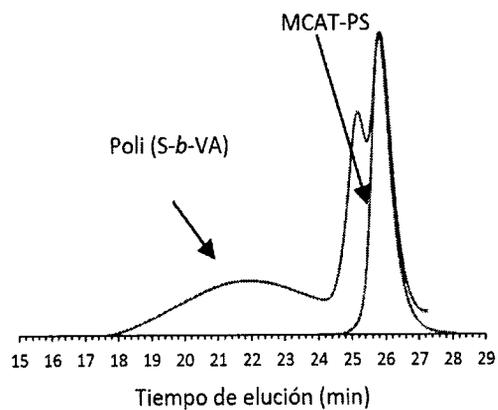


Fig. 42b

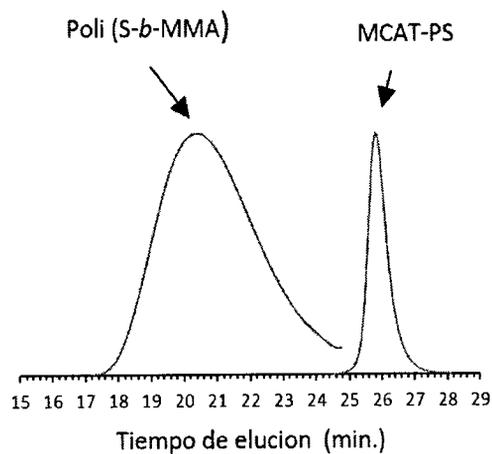


Fig. 42c

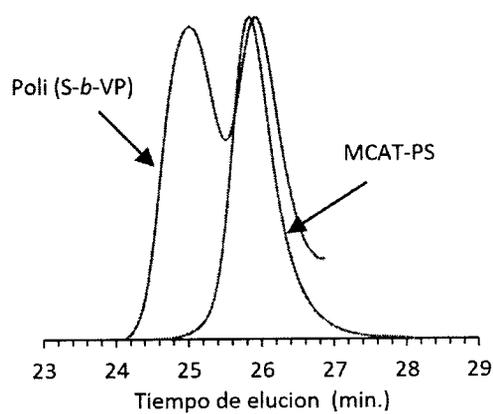


Fig. 42d

Fig. 42 Cromatogramas de exclusión de tamaño (SEC) Tabla 26; a) Gráficos de SEC de PS y poli (S- b-MMA) Exp 30; b) Gráficos de SEC de PS, y poli (S- b-VP) Exp 31, de la tabla 27; c) Gráficos de SEC de PS y poli (S- b-VA) Exp 32; d) Gráficos de SEC de PS, y poli (S- b-VA) Exp 33

Resultados y discusión

El carácter controlador del CAT-TT2 resultó ser muy parecido a la de los ditiobenzoatos conocidos como agentes controladores RAFT, los cuales ya han sido muy estudiados y se sabe que controlan la polimerización de estireno y n butil acrilato pero no controlan la polimerización de monómeros como el VA y NVP ya que no forman macroagentes de transferencia con longitudes de cadenas del mismo tamaño. En el caso de estos nuevos tritioperésteres, este fenómeno es atribuido a el grupo R ((CH₃)₃PhCH₂S*) el cual resulto no ser un buen grupo saliente para el control de las polimerizaciones con éste tipo de monómeros.

VI Trabajo a futuro

- Probar el carácter controlador del CAT-TT1 con diferentes monómeros (NIPAM, BuA, tBuA) como se realizó con el CAT-TT2.
- Darle continuidad a reacciones de polimerización de ácido acrílico controladas con CAT-TT2 ya que se tiene como pruebas preliminares poli ácido acrílico con estrechas dispersidades.
- Caracterizar los copolímeros anfífilicos en bloques y tribloque de poli (S-*b*-NIPAM) y poli (S-*b*-NIPAM-*b*-S) por dispersión de luz (DLS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar tamaño de partícula y el autoensamblaje de estos materiales poliméricos
- El CAT-TT1 y CAT-TT2 son moléculas sintetizadas por primera vez en nuestro grupo de trabajo y empleadas por primera vez como agentes de transferencia RAFT (ambas para controlar la polimerización de estireno), por este motivo se deja la posibilidad de estudiar detalladamente la cinética química de adición y fragmentación en la polimerización radicalica controlada RAFT.

VII Conclusiones generales

- ✓ Se cumplió con el objetivo de sintetizar, purificar y caracterizar dos nuevos agentes de transferencia de tipo tritioperéster (CAT-TT1 y CAT-TT2), moléculas químicas que no han figurado como agentes de transferencia en la polimerización RAFT.
- ✓ El CAT-TT1 y CAT-TT2 controlaron la polimerización de estireno, tanto iniciada con AIBN como llevada a cabo térmicamente obteniéndose poliestireno con dispersidad de masas moleculares más estrechas en el caso de la polimerización térmica, en comparación con la iniciada con AIBN.
- ✓ El poliestireno sintetizado térmicamente con CAT-TT2 funcionó como MCAT para obtener estructuras de copolímeros en bloques de poli (S- *b*- BuA), poli (S-*b*- *t*BuA), y poli (S-*b*-NIPAM) obteniéndose valores de dispersidad $\bar{D} \leq 1.5$.
- ✓ El CAT-TT2 también resultó ser buen agente controlador para monómeros como acrilato de butilo, acrilato de *tert*-butilo y NIPAM, utilizados posteriormente como MCAT en las extensiones de cadenas con estireno iniciadas térmicamente para obtener copolímeros en bloques a 110 °C.
- ✓ La polimerización del NIPAM con el CAT-TT2, se estudió a diferentes condiciones de reacción como concentración del monómero, solvente adecuado y relación molar monómero: agente, e iniciador, buscando incrementar los pesos moleculares, obteniéndose los mejores resultados en dioxano como solvente

Conclusiones

- ✓ Por otro lado el CAT-TT2 y los MCAT de PS no resultaron ser buenos agentes de control para monómeros como SSO_3Na , AM, MMA, GMA, VA y NVP, este hecho es atribuido a la naturaleza química de los grupos Z y R del CAT-TT2.

VIII. Referencias Bibliográficas

1. Moad, G., et al., *Kinetics and mechanism of RAFT polymerization*. 2003.
2. Odian, G., *Radical Chain Polymerization*, in *Principles of Polymerization*. 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 198-349.
3. Szwarc, M., M. Levy, and R. Milkovich, *POLYMERIZATION INITIATED BY ELECTRON TRANSFER TO MONOMER. A NEW METHOD OF FORMATION OF BLOCK POLYMERS*. *Journal of the American Chemical Society*, 1956. **78**(11): p. 2656-2657.
4. Hawker, C.J., A.W. Bosman, and E. Harth, *New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations*. *Chemical Reviews*, 2001. **101**(12): p. 3661-3688.
5. Matyjaszewski, K. and J. Xia, *Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization*, in *Handbook of Radical Polymerization*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 523-628.
6. Hawker, C.J., *Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerizations*, in *Handbook of Radical Polymerization*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 463-521.
7. Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT polymerization*. 2008: John Wiley & Sons.
8. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *Living radical polymerization by the RAFT process—a second update*. *Australian journal of chemistry*, 2009. **62**(11): p. 1402-1472.
9. Greszta, D., D. Mardare, and K. Matyjaszewski, " *Living* " radical polymerization. 1. *Possibilities and limitations*. *Macromolecules*, 1994. **27**(3): p. 638-644.
10. Chiefari, J. and E. Rizzardo, *Control of Free-Radical Polymerization by Chain Transfer Methods*, in *Handbook of Radical Polymerization*. 2003, John Wiley & Sons, Inc. p. 629-690.
11. Jakubowski, W., N.V. Tsarevsky, and P. McCarthy. *Systematic Polymeric Libraries via Atom Transfer Radical Polymerization*. in *ACS symposium series*. 2009. Oxford University Press.
12. Le, T.P., G. Moad, and E. Rizzardo, *Polymerization with living characteristics*, 2010, Google Patents.
13. Chiefari, J., et al., *Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process*. *Macromolecules*, 1998. **31**(16): p. 5559-5562.
14. Moad, G., et al., *Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT)*. *Polymer International*, 2000. **49**(9): p. 993-1001.
15. Le, T., et al. *Polymerization with living characteristics*. *World Patent WO 9801478 (1998)*. in *Chem Abstr*. 1998.
16. Charmot, D., et al. *Controlled radical polymerization in dispersed media*. in *Macromolecular Symposia*. 2000. Wiley Online Library.
17. Wan, D., et al., *Xanthate-mediated radical polymerization of N-vinylpyrrolidone in fluoroalcohols for simultaneous control of molecular weight and tacticity*. *Macromolecules*, 2005. **38**(25): p. 10397-10405.
18. Rizzardo, E., et al. *Synthesis of defined polymers by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process*. in *ACS Symposium Series*. 2000. Washington, DC; American Chemical Society; 1999.
19. Plummer, R., et al., *Effect of impurities in cumyl dithiobenzoate on RAFT-mediated polymerizations*. *Macromolecules*, 2005. **38**(12): p. 5352-5355.
20. Hawthorne, D.G., et al., *Macromolecules*, 1999. **32**: p. 5457.

Referencias bibliográficas

21. Chong, Y., et al., *Thiocarbonylthio compounds [SC (Ph) SR] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R)*. *Macromolecules*, 2003. **36**(7): p. 2256-2272.
22. Lai, J.T., D. Filla, and R. Shea, *Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents*. *Macromolecules*, 2002. **35**(18): p. 6754-6756.
23. Lai, J.T., *Totally hindered phenols. 2, 6-Di-*i*-butyl-4-(1, 1-dialkyl-1-acetamide)-phenols and their persistent phenoxy radicals*. *Tetrahedron Letters*, 2001. **42**(4): p. 557-560.
24. Chiefari, J., et al., *Thiocarbonylthio compounds (SC (Z) SR) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating group Z*. *Macromolecules*, 2003. **36**(7): p. 2273-2283.
25. Takeshima, T., et al., *Reaction of carbon disulphide with cyclic amides and related compounds. Free N-acyl- and N-carbamoyl-dithiocarbamic acids*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1979: p. 692-695.
26. Aycocck, D.F. and G.R. Jurch, *Synthesis of alkyl trithioesters (alkyl thiocarbonyl disulfides)*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1979. **44**(4): p. 569-572.
27. Field, L. and J.D. Buckman, *Organic disulfides and related substances. XXV. Thiocarbamoyl and imidocarbamoyl disulfides*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1968. **33**(10): p. 3865-3871.
28. Skrabania, K., et al., *Examining the UV-vis absorption of RAFT chain transfer agents and their use for polymer analysis*. *Polymer Chemistry*, 2011. **2**(9): p. 2074-2083.
29. Colombani, D., *Driving forces in free radical addition-fragmentation processes*. *Progress in polymer science*, 1999. **24**(3): p. 425-480.
30. Favier, A., M.-T. Charreyre, and C. Pichot, *A detailed kinetic study of the RAFT polymerization of a bi-substituted acrylamide derivative: influence of experimental parameters*. *Polymer*, 2004. **45**(26): p. 8661-8674.
31. Moad, G., et al. *Initiating free radical polymerization*. in *Macromolecular Symposia*. 2002. Wiley-Blackwell, 111 River Street Hoboken NJ 07030-5774 USA.
32. Mayo, F.R., *The dimerization of styrene*. *Journal of the American Chemical Society*, 1968. **90**(5): p. 1289-1295.
33. Kothe, T. and H. Fischer, *Formation rate constants of the mayo dimer in the autopolymerization of styrene*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001. **39**(22): p. 4009-4013.
34. Greszta, D. and K. Matyjaszewski, *Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations*. *Macromolecules*, 1996. **29**(24): p. 7661-7670.
35. Catala, J., F. Bubel, and S.O. Hammouch, *Living radical polymerization: kinetic results*. *Macromolecules*, 1995. **28**(24): p. 8441-8443.
36. Feldermann, A., et al., *An in-depth analytical approach to the mechanism of the RAFT process in acrylate free radical polymerizations via coupled size exclusion chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (SEC-ESI-MS)*. *Polymer*, 2005. **46**(19): p. 8448-8457.
37. Drache, M., et al., *Modeling RAFT polymerization kinetics via Monte Carlo methods: cumyl dithiobenzoate mediated methyl acrylate polymerization*. *Polymer*, 2005. **46**(19): p. 8483-8493.

Referencias bibliográficas

38. Geelen, P. and B. Klumperman, *Intermediate radical termination in reversible addition-fragmentation chain transfer-mediated polymerization: Identification of termination products*. *Macromolecules*, 2007. **40**(11): p. 3914-3920.
39. Ganachaud, F., et al., *Molecular weight characterization of poly (N-isopropylacrylamide) prepared by living free-radical polymerization*. *Macromolecules*, 2000. **33**(18): p. 6738-6745.
40. Schilli, C., M.G. Lanzendörfer, and A.H. Müller, *Benzyl and cumyl dithiocarbamates as chain transfer agents in the RAFT polymerization of N-isopropylacrylamide. In situ FT-NIR and MALDI-TOF MS investigation*. *Macromolecules*, 2002. **35**(18): p. 6819-6827.
41. Ray, B., et al., *Synthesis of isotactic poly (N-isopropylacrylamide) by RAFT polymerization in the presence of Lewis acid*. *Macromolecules*, 2003. **36**(3): p. 543-545.
42. Heskins, M. and J. Guillet, *J Macromol Sci Chem 1968, 2, 1441*. CrossRef, CAS.
43. Taylor, L.D. and L.D. Cerankowski, *Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions—a study of lower consolute behavior*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1975. **13**(11): p. 2551-2570.
44. Winnik, F.M., *Fluorescence studies of aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide) below and above their LCST*. *Macromolecules*, 1990. **23**(1): p. 233-242.
45. Kudaibergenov, S., W. Jaeger, and A. Laschewsky, *Polymeric betaines: synthesis, characterization, and application, in Supramolecular polymers polymeric betains oligomers*. 2006, Springer. p. 157-224.
46. Päch, M., et al., *Universal Polymer Analysis by ¹H NMR Using Complementary Trimethylsilyl End Groups*. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. **132**(25): p. 8757-8765.
47. Lebreton, P., et al., *Use of Original ω -Perfluorinated Dithioesters for the Synthesis of Well-Controlled Polymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002. **203**(3): p. 522-537.
48. Zhou, N., et al., *Synthesis of polystyrene end-capped with pyrene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*. *Polymer*, 2007. **48**(5): p. 1255-1260.
49. Gies, A.P., et al., *MALDI-TOF/TOF CID study of polystyrene fragmentation reactions*. *Macromolecules*, 2007. **40**(21): p. 7493-7504.
50. Ah Toy, A., et al., *Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate: detailed structural investigation via coupled size exclusion chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (SEC-ESI-MS)*. *Macromolecules*, 2004. **37**(3): p. 744-751.
51. Zhou, G. and I.I. Harruna, *Interpretation of reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization mechanism by MALDI-TOF-MS*. *Analytical chemistry*, 2007. **79**(7): p. 2722-2727.
52. Venkatesh, R., et al., *Characterization of 3-and 4-arm stars from reactions of poly (butyl acrylate) RAFT and ATRP precursors*. *Macromolecules*, 2004. **37**(21): p. 7906-7917.
53. Favier, A., et al., *MALDI-TOF MS investigation of the RAFT polymerization of a water-soluble acrylamide derivative*. *Macromolecules*, 2004. **37**(6): p. 2026-2034.
54. Vana, P., et al., *Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Unambiguous end-group assignment via electrospray ionization mass spectrometry*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002. **40**(22): p. 4032-4037.
55. Wu, K.J. and R.W. Odom, *Peer Reviewed: Characterizing Synthetic Polymers by MALDI MS*. *Analytical Chemistry*, 1998. **70**(13): p. 456A-461A.

Referencias bibliográficas

56. Jagtap, R. and A. Ambre, *Overview literature on matrix assisted laser desorption ionization mass spectroscopy (MALDI MS): basics and its applications in characterizing polymeric materials*. Bulletin of Materials Science, 2005. **28**(6): p. 515-528.
57. Chirwodza, H., P.C. Hartmann, and H. Pasch, *Surface-Initiated RAFT Polymerization of Clay Nanoparticles with Polystyrene: New Insights Using MALDI-TOF MS and 1H NMR*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2014. **215**(8): p. 791-801.

ii. Listas de Figuras

- Fig.1** Estructura química de los tritioperésteres
- Fig.2** Diferentes estructuras de copolímeros obtenidos por las técnicas de PRC/V
- Fig.3** Mecanismo de activación y desactivación en un PRC/V
- Fig.4** Gráfico en el que se comparan las dos técnicas de polimerización radicalica controladas "ATRP Vs RAFT"
- Fig.5** Gráficas del análisis realizado en SciFinder en el que se comparan a) las publicaciones de los ditiobenzoatos vs tritiocarbonatos; b) ditiocarbonatos (xantatos) vs ditiocarbomatos
- Fig.6** Síntesis de bencil ditiobenzoato
- Fig.7** Síntesis de dos tritiocarbonatos
- Fig.8** Síntesis del 2 bencil pirrolidona ditiocarbomato
- Fig.9** Síntesis del bencil fenil ditiocarbonato
- Fig. 10** Estructura química de los Tritioperésteres
- Fig. 11** Otros tritioperésteres sintetizados por Ayock
- Fig. 12** Estructura química de los tritiocarbomatos
- Fig.13** Gráficos de los espectros de Uv-Vis para determinar el coeficiente de extinción molar a) CAT-TT1 ; b)CAT-TT2
- Fig.14** Espectros RMN del CAT-TT1 a) 1H del CAT-TT1; b) 13C RMN
- Fig.15** Espectros RMN del CAT-TT2 a) 1H del CAT-TT1; b) 13C RMN
- Fig.16** Cromatogramas de exclusión de tamaño de las pruebas preliminares con CAT-TT2
- Fig 17** Gráficos de la cinéticas de S con CAT-TT1, con AIBN y autoiniciada térmicamente
- Fig.18** Gráficos de la cinéticas de S con CAT-TT2, con AIBN y autoiniciada con AIBN
- Fig.19** Ajuste de datos para las tres diferentes cinéticas de polimerización de estireno térmico a 110 C y diferentes concentraciones de CAT-TT2
- Fig.20** Diferentes gráficos referentes a la cinética de la polimerización de butil acrilato, Exp.9
- Fig.21** Diferentes gráficos referentes a la cinética de la polimerización de ter butil acrilato, Exp.10
- Fig.22** Diferentes gráficos referentes a la cinética de la polimerización del NIPAM, Exp.12
- Fig.23** Espectros UV-Vis de MCAT PST CAT-TT1; a) polimerización iniciada con AIBN, Exp. 1; b) reacción de polimerización auto iniciada a 110 °C, Exp. 2
- Fig.24** Espectros UV-Vis de MCAT PST CAT-TT2; a) polimerización iniciada con AIBN, Exp. 1; b) reacción de polimerización auto iniciada a 110 °C, Exp. 2
- Fig.25** 1H RMN 500 MHZ de PS iniciado con AIBN y controlado con CAT-TT1, Exp. 1, 8 hrs de reacción, Mn SEC = 3633 g mol-1
- Fig.26** 1H RMN 500 MHZ de PS auto iniciado a 110°C y controlado con CAT-TT1, Exp. 2, 8 hrs de reacción

- Fig.27** H RMN 500 MHZ de PS iniciado con AIBN y controlado con CAT-TT2, del Exp. 3, Mn SEC = 3491 g mol⁻¹
- Fig.28** ¹H RMN 500 MHZ de PS auto iniciado a 110 ° Controlado con CAT-TT2, del Exp. 4, 8 hrs de reacción, Mn SEC = 3205 g mol⁻¹
- Fig.29** H RMN MACT- poli tBuA. Exp 10, Mn SEC = 12839 g mol⁻¹
- Fig.30** H RMN MACT- poli BuA. Exp 9, Mn SEC = 11972 g mol⁻¹
- Fig.31** H RMN 300 MHZ, MACT- poli NIPAM. Exp 12, Mn SEC = 9991 g mol⁻¹
- Fig.32** Gráficos correspondientes al análisis MALDI-TOF de PS, Exp 3 a las 8 horas de reacción
- Fig.33** Gráficos correspondientes al análisis MALDI-TOF de PS, Exp 7 a las 8 horas de reacción, Mn SEC= 2266 g mol⁻¹
- Fig.34** Gráficos correspondientes al análisis MALDI-TOF de PNIPAM, Mn SEC= 6119 g mol⁻¹
- Fig.35** Estructuras deducidas del análisis MALDI TOF del PNIPAM
- Fig.36** Gráficos correspondiente al análisis MALDI TOF de P BuA, Mn SEC = 11 972 g mol⁻¹
- Fig.37** Gráficos correspondiente al análisis MALDI TOF de P tBuA, Mn SEC = 6232 g mol⁻¹
- Fig.38** Análisis SEC y RMN correspondientes al P BuA y P (BuA- *b*-S) Exp 20
- Fig.39** Análisis SEC y RMN correspondientes al P tBuA y P (tBuA- *b*-S) Exp 18
- Fig.40** Análisis SEC y RMN correspondientes al PS, poli (S- *b*-NIPAM) Exp 23 y poli (S-*b*-NIPAM-*b*-S) Exp 23 y 24
- Fig.41** Análisis SEC y RMN correspondientes al Poli NIPAM, y cuasi bloques poli (NIPAM- *b*-S) y poli (NIPAM-*b*-S-*b*-tBuA), Exp 27-29
- Fig.42** Fig. 42 Cromatogramas de exclusión de tamaño (SEC), tabla 26 exp 28-30

iii. Lista de Tablas

Tabla 1	Estructura general de los agentes RAFT, dependiendo de la estructura Z
Tabla 2	Propiedades físicas de los reactivos utilizados para la síntesis de los tritioperester
Tabla 3	Propiedades físicas de los monómeros utilizados, así como su agente secante
Tabla 4	Propiedades físicas de los solventes utilizados, así como su agente secante
Tabla 5	Propiedades físicas del iniciador AIBN empleado en todas las reacciones de polimerización
Tabla 6	Resultados de las pruebas preliminares con diferentes monómeros
Tabla 7	Resultados obtenidos en la polimerización de estireno autoiniciada a 110°C sin agente de transferencia
Tabla 8	Resultados obtenidos en la cinética de poliestireno con CAT-TT1 Exp. 1
Tabla 9	Resultados obtenidos en la cinética térmica de poliestireno con CAT-TT1, Exp 2
Tabla 10	Resultados obtenidos en la cinética de poliestireno con CAT-TT2, Exp 3
Tabla 11	Resultados obtenidos en la cinética de poliestireno térmico con CAT-TT2, Exp 4
Tabla 12	Resultados obtenidos de dos cinética de polimerización de estireno térmico con CAT-TT2; Exp. 5
Tabla 13	Resultados obtenidos de varias reacciones de polimerización térmica de estireno con CAT-TT2, Exp 6
Tabla 14	Resultados obtenidos de dos reacciones de polimerización de butil acrilato (BuA). Exp. 8 y Exp. 9
Tabla 15	Resultados obtenidos de dos reacciones de polimerización de ter butil acrilato (tBuA). Exp. 10 y Exp. 11
Tabla 16	Comparación de las reacciones de polimerización del NIPAM bajo condiciones diferentes, Exp 12,13 y14
Tabla 17	Resultados de las cinéticas del NIPAM en THF a 60 °C, Exp 15 y 16
Tabla 18	Estructuras de cadena de poliestireno (Exp 3), deducidas del análisis MALDI TOF
Tabla 19	Estructuras de cadena de poliestireno térmico, deducidas del análisis MALDI TOF
Tabla 20	Estructuras de cadena de poli NIPAM, deducidas del análisis MALDI TOF
Tabla 21	Estructuras de cadena de poli BuA, deducidas del análisis MALDI TOF
Tabla 22	Estructuras de cadena de poli tBuA, deducidas del análisis del MALDI TOF
Tabla 23	Comparación entre los Mn sec y polidispersidad Vs Mn Maldi y polidispersidad Vs Mn teórico
Tabla 24	Resultados de la caracterización de los diferentes copolímeros en bloques: Poli (S- b -tBuA), Poli (tBuA-b-S), Poli (BuA-b-S) y Poli (tBuA-b-NIPAM)
Tabla 25	Resultados de la caracterización de los diferentes copolímeros: (S-b-NIPAM) y Poli (S-b-NIPAM-b-S)
Tabla 26	Tabla de resultados de Mn y Đ de los cuasi bloque poli (NIPAM-b-S) y poli (NIPAM-b-PST-b-TBuA)

Tabla 27 Resultados de intentos de copolímeros de poli MMA, VP, y VA controlados con MCAT- PS CAT-TT2

iv. Lista de Esquemas

- Esquema 1** Mecanismo de reacción en polimerización por radicales libres tradicional
- Esquema 2** Relación de los grupos Z y R en los agentes RAFT en función del monómero que se desee controlar
- Esquema 3** Mecanismo de reacción en la polimerización RAFT
- Esquema 4** Metodología empleada por Ayock en la síntesis de los tritioperésteres
- Esquema 5** Mecanismo de reacción con agentes RAFT de tipo tritioperéster
- Esquema 6** Síntesis general para la obtención de los tritioperésteres
- Esquema 7** Ruta de síntesis del bromuro de bencilsulfenilo
- Esquema 8** Síntesis del CAT-TT1
- Esquema 9** Ruta de síntesis del 2,4,6 trimetil bromuro de sulfenilo
- Esquema 10** Ruta de síntesis del CAT-TT2
- Esquema 11** Síntesis RAFT de un copolímero partiendo de un MCAT
- Esquema 12** Descomposición térmica del AIBN
- Esquema 13** Autoiniciación térmica en la polimerización de S
- Esquema 14** Representativo de la polimerización de S controlada con CAT-TT1 iniciada con AIBN
- Esquema 15** Diferentes reacciones de polimerización controladas con CAT-TT2
- Esquema 16** Representación de las dos posibles formas de terminación en la reacción de polimerización de acrilatos
- Esquema 17** Metodología general del análisis MALDI-TOF
- Esquema 18** Representativo de copolímeros

v. Lista de Experimentos

- Exp.1** Cinética de polimerización en masa de S/ CAT-TT1/AIBN, relación molar 200:1:0.16 T= 70°C
- Exp.2** Cinética de polimerización en masa de S/ CAT-TT1 iniciada térmicamente, relación molar 200:1
- Exp.3** Cinética de polimerización en masa de S/ CAT-TT2/AIBN, relación molar 110/1/0.16; T= 70° C
- Exp.4** Cinética química polimerización en masa de S/CAT-TT2 iniciada térmicamente, relación molar 110: 1; T= 110 °C
- Exp.5** Cinética química de polimerización en masa de S/CAT-TT2 iniciada térmicamente relación molar 200:1, T= 110°C
- Exp.6** Cinética de polimerización en masa de S /CAT-TT2 iniciada térmicamente relación molar 300:1; T= 110 °C
- Exp.7** Reacciones de polimerización en masa de S /CAT-TT2, relación molar 110/1 a diferentes temperaturas (100-140 °C), t= 4h
- Exp.8** Cinética de polimerización en masa de BuA /CAT-TT2/AIBN, relación molar 200/1/0.22; T= 65 °C
- Exp.9** Cinética de polimerización en masa de BuA /CAT-TT2/AIBN, relación molar 240/1/0.24 a 70 °C
- Exp.10** Cinética de polimerización en masa de tBuA /CAT-TT2/AIBN, relación molar 240/1/0.24, T= 65 °C
- Exp.11** Cinética de polimerización en masa de tBuA/CAT-TT2/AIBN, relación molar 200/1/0.23, T= 70 °C
- Exp.12** Cinética de polimerización en solución de NIPAM /CAT-TT2/AIBN en dioxano a 70 °C; relación molar 203:1:0.26
- Exp.13** Cinética de polimerización en solución en dioxano de NIPAM /CAT-TT2/AIBN, relación molar 300:1:0.3, T= 70 °C;
- Exp.14** Cinética de polimerización en solución de NIPAM /CAT-TT2/AIBN en dioxano a 70 °C; relación molar 500:1:0.27
- Exp.15** Cinética de polimerización en solución de NIPAM /CAT-TT2/AIBN en THF a 60 °C; relación molar 196:1:0.35
- Exp.16** Cinética de polimerización en solución de NIPAM /CAT-TT2/AIBN en THF a 60 °C; relación molar 208:1:0.73
- Exp.17** Síntesis copolímero (S- b -tBuA), polimerización en masa a 65 ° C
- Exp.18** Síntesis copolímero (tBuA- b -S), polimerización en masa a 110 ° C
- Exp.19** Síntesis copolímero (tBuA- b -S), polimerización en masa a 110 ° C
- Exp.20** Síntesis copolímero (BuA-b-S) Polimerización en masa térmica a 110 °
- Exp.21** Síntesis copolímero (BuA-b-S) Polimerización en masa térmica a 110 °
- Exp.22** Síntesis copolímero (tBuA-b-NIPAM) polimerización a 70 ° C, en dioxano
- Exp.23** Síntesis copolímero S-b-NIPAM, Polimerización en dioxano a 70
- Exp.24** Síntesis copolímero S-b-NIPAM-b-S Polimerización térmica a 140 °C
- Exp.25** Síntesis copolímero S-b-NIPAM, polimerización en dioxano a 70 °C
- Exp.26** Síntesis copolímero S-b-NIPAM-b-S Polimerización térmica a 110 °C
- Exp.27** Síntesis primer etapa del one pot MCAT PNIPAM
- Exp.28** Síntesis cuasi bloque. Poli (NIPAM-b-S)

- Exp.29** Síntesis cuasi bloque Poli (NIPAM-b-S-b-tBuA)
Exp.30 Síntesis copolímero de (S-b-MMA)
Exp.31 Síntesis copolímero de (S-b-VP)
Exp.32 Síntesis copolímero de (S-b-VA)
Exp.33 Síntesis copolímero de (S-b-VA)

