TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ERIK ALEJANDRO PÉREZ ALVAREZ FIRMA

TITULO: "Estudio de la Polimerización Catiónica del Oxido de Ciclohexano en Presencia de un Agente de Transferencia (RAFT) y su Posible Aplicación para la Síntesis de Copolímeros en Bloque"

ASESORES: Dr. Ricardo Acosta Ortiz FIRMA

Dr. Ramiro Guerrero Santos FIRMA

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

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

Saltillo, Coahuila, a 23 de Noviembre de 2005

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Estudio de la Polimerización Catiónica del Óxido de Ciclohexano en Presencia de un Agente de Transferencia (RAFT) y su Posible Aplicación Para la Síntesis de Copolímeros en Bloque

presentada por:

ERIK ALEJANDRO PEREZ ALVAREZ

para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesor:

Dr. Ricardo Acosta Ortiz

Co-asesor:

Dr. Ramiro Guerrero Santos

Saltillo, Coahuila Noviembre, 2005

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

"Estudio de la Polimerización Catiónica del Oxido de Ciclohexano en Presencia de un Agente de Transferencia (RAFT) y su Posible Aplicación para la Síntesis de Copolímeros en Bloque"

Presentada por:

ERIK ALEJANDRO PÉREZ ALVAREZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Dr. Ramiro Guerrero Santos

SINODALES

M.C. Aída Esmeralda García Valdez
Presidente

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Secretario

M.C. Leticia Barajas Bermúdez
1er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Noviembre, 2005

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 23 de Noviembre de 2005

ERIK ALEJANDRO PÉREZ ALVAREZ

Nombre y Firma

DEDICATORIA

A mi hijo Diego Alejandro Perez Tovar

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por prestarme vida y salud para lograr concluir mis estudios de maestría.

Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por el apoyo otorgado al proyecto interno F70611.

De manera muy especial agradezco infinitamente a mi asesor el Dr. Ricardo Acosta Ortiz y a el Dr. Ramiro Guerrero Santos por su experiencia y conocimientos compartidos hacia mi persona.

Doy gracias al L.C.Q. J Guadalupe Telles y al L.C.Q. Lourdes Guillen Cisneros por el apoyo técnico brindado a lo largo de la realización experimental de este trabajo.

Finalmente, agradezco a mis familiares y amigos por el apoyo incondicional que desinteresadamente me otorgaron.

ÍNDICE

RESUMEN 1
INTRODUCCIÓN 2

CAPITULO I
Antecedentes. 4
1.1. Sales de diariliodonio y triarilsulfonio como fotoiniciadores catiónicos. 4
1.2. Polimerización catiónica iniciada por una reacción redox. 5
1.2.1. Fotopolimerización catiónica inducida por radicales libres generados fotoquímicamente 8
1.2.2. Polimerización catiónica de monómeros activados 11
1.3. Polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos. 13
1.3.1. Polimerización radicálica viviente por mecanismo de adición-fragmentación (RAFT). 14
1.3.2. Agentes de transferencia (RAFT). 17
1.3.2.1. Síntesis de ditioácidos aromáticos. 18

CAPITULO II
HIPÓTESIS. 21
OBJETIVO. 22

CAPITULO III
Parte Experimental. 23
3.1. Material y reactivos. 23
3.2. Equipo de instrumentación analítica utilizado. 23
3.3. Síntesis de ditioácidos (agentes de transferencia). 24
3.3.1. Síntesis del ácido ditiobenzóico (ADTB). 24
3.3.2. Síntesis del ácido fenilditioacético (BZDTBA). 25
3.3.3. Síntesis del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA). 26
3.4. Síntesis de la sal 4-deciloxifenil, feniliodonio hexafluoruro de antimonio

$Ar\text{-}I^{+}\text{-}Ar\text{-}O\text{-}C_{10}H_{21}\ SbF_6^{-}$ (DPPI). 26
3.5. Polimerización redox en masa de óxido de ciclohexeno promovida por el ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio. 29
3.6. Polimerización redox en solución de óxido de ciclohexeno promovida por el ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio. 30
3.7. Polimerización radicálica de estireno en presencia de polióxido de ciclohexeno funcionalizado con ácido ditiobenzóico. 30

CAPITULO IV
Resultados y Discusiones. 32
4.1. Síntesis de ditioácidos (agentes de transferencia). 32
4.1.1. Síntesis del ácido ditiobenzóico (ADTB). 32
4.1.2. Síntesis del ácido fenilditioacético (BZDTBA). 35
4.1.3. Síntesis del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA). 38
4.2. Polimerizaciones catiónicas de monómeros epóxicos en presencia de los agentes RAFT sintetizados. 40
4.3 Polimerización redox en solución de óxido de ciclohexeno promovida por el ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio. 58
4.4. Estudio de la fotopolimerización de estireno en la presencia del polióxido de ciclohexeno funcionalizado con ADTB. 60
4.5. Estudio de la polimerización por radicales libres de estireno en la presencia del polióxido de ciclohexeno funcionalizado con ADTB. 61

CAPITULO V
Conclusiones. 71
5.1. Conclusiones. 71
5.2. Trabajo futuro a realizar en esta investigación. 72

REFERENCIAS 73

ÍNDICE DE ESQUEMAS Y FIGURAS

ESQUEMA:		Pag.
Esquema 1.	Fotólisis de las sales de diariliodonio.	4
Esquema 2.	Polimerización del monómero epóxico por el super ácido de Brønsted formado a partir de la fotólisis de la sal de diariliodonio.	5
Esquema 3.	Reacción redox de la sal de diariliodonio.	6
Esquema 4.	Ácido ascórbico y benzoína como agentes reductores para sales de diariliodonio.	7
Esquema 5.	Reacción redox de la sal N-etoxi-2-metilpiridinio catalizada por benzoato de Cu (II).	7
Esquema 6.	Fotopolimerización catiónica inducida por radicales libres generados fotoquímicamente.	9
Esquema 7.	Polimerización catiónica de disolventes como tetrahidrofurano (THF) y 1,3-dioxolano.	9
Esquema 8.	Fotopolimerización empleando tintes como fotosensibilizadores de sales de diariliodonio.	10
Esquema 9.	Polimerización catiónica de monómeros activados.	12
Esquema 10.	Mecanismo de polimerización vía radicales libres de monómeros vinílicos.	13
Esquema 11.	Mecanismo de descomposición del AIBN.	13
Esquema 12.	Estructura general de agentes RAFT.	15
Esquema 13.	Mecanismo de polimerización controlada usando agentes de tipo ditioéster (RAFT).	15
Esquema 14.	Síntesis de ditioácidos de White.	18
Esquema 15.	Síntesis del ácido ditiobenzóico empleando el reactivo de Grignard.	19
Esquema 16.	Síntesis del ácido ditiobenzóico de Becke y Hagen.	19
Esquema 17.	Síntesis de ditioácidos y ditioésteres con reactivos de Grignard.	20
Esquema 18.	Síntesis de ditioácidos por tiohidrólisis de imidotiolatos.	20
Esquema 19.	Síntesis de ditioésteres con el reactivo de Lawesson.	20
Esquema 20.	Síntesis del ácido fenilditioacético.	20

Esquema 21. Síntesis de ácido 4-metoxifenilditioacético por Aycock y Jurch. 20
Esquema 22. Síntesis de la sal de diariliodonio 4-deciloxifenil feniliodonio hexafluoruro de antimonio (DPPI). 28
Esquema 23. Rutas de síntesis empleadas para el ácido ditiobenzóico. 32
Esquema 24. Formación del triol terciario. 37
Esquema 25. Síntesis del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA). 48
Esquema 26. Reacción del óxido de ciclohexeno con el ditioácido. 41
Esquema 27. Reacción redox del ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio. 43
Esquema 28. Monómeros empleados. 44
Esquema 29. Reacciones de transferencia inter e intramolecular al polímero. 53
Esquema 30. Mecanismo de copolimerización iniciado por luz UV. 60

FIGURA: Pag.

Figura 1. Preparación de tubos para la polimerización de estireno en presencia del POCH injertado. 30
Figura 2. Espectro de FT-IR del ácido ditiobenzóico. 33
Figura 3. Espectro de RMN ^{1}H del ácido ditiobenzóico (ADTB). 33
Figura 4. Espectro de FT-IR del ácido ditiobenzóico oxidado. 34
Figura 5. Espectro de FT-IR del ácido fenilditioacético (BZDTBA). 36
Figura 6. Espectro de RMN ^{1}H del ácido fenilditioacético. 36
Figura 7. Espectro de FT-IR del ácido ditiofenilacético (BZDTBA oxidado). 38
Figura 8. Espectro de FT-IR del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA). 39
Figura 9. Espectro de RMN ^{1}H del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA). 40
Figura 10. Espectros de FT-IR después de agregar ADTB al óxido de ciclohexeno incrementando la concentración del ADTB. 43
Figura 11. Curvas de GPC normalizadas de experimento EA-01B. 49
Figura 12. Curvas normalizadas del GPC experimento EA-02B. 52
Figura 13. Espectros de infrarrojo del polióxido de ciclohexeno a diferentes pesos moleculares. 54
Figura 14. Cromatograma normalizado de experimento EA-01D. 57

Figura 15. Espectro de absorción UV-Vis del POCH sin ADTB y el POCH injertado. 58
Figura 16. Espectro de RMN ^{1}H del polióxido de coclohexeno (POCH funcionalizado). 58
Figura 17. Cromatograma normalizado del polióxido de ciclohexeno (POCH funcionalizado). 59
Figura 18. DSC del polióxido de ciclohexeno (POCH funcionalizado). 59
Figura 19. Gráfica conversión vs tiempo de reacción de copolimerización. 62
Figura 20. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 2.5% de POCH funcionalizado. 64
Figura 21. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 5% de POCH funcionalizado. 64
Figura 22. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 10% de POCH funcionalizado. 65
Figura 23. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 15% de POCH funcionalizado. 65
Figura 24. Gráfica de conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 2.5 % de POCH funcionalizado. 66
Figura 25. Gráfica de conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 5 % de POCH funcionalizado. 67
Figura 26. Gráfica de conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 10 % de POCH funcionalizado. 67
Figura 27. Gráfica de conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 15% de POCH funcionalizado. 68
Figura 28. Cromatogramas normalizados de las muestras B3, B2, C1 vs POCH injertado. 69
Figura 29. Espectro de RMN H^{1} de muestra EA-G4 de copolimerización. 69
Figura 30. Termograma de DSC de las muestras D4, G4 y C2. 70

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA:		Pag.
Tabla 1.	Principales tipos de agentes RAFT.	17
Tabla 2.	Composición molar de soluciones 1 y 2 empleadas para realizar las polimerizaciones catiónicas en masa.	29
Tabla 3.	Identificación de tubos de polimerización de estireno en presencia del POCH injertado con ADTB.	31
Tabla 4.	Variación de la concentración de ADTB en óxido de ciclohexeno en atmósfera inerte.	42
Tabla 5.	Resultados de las polimerizaciones de diferentes monómeros.	45
Tabla 6.	Polimerización del óxido de ciclohexeno con diferentes ditioácidos.	46
Tabla 7.	Variación del ADTB en óxido de ciclohexeno con 1% mol de DPPI.	47
Tabla 8.	Variación del ADTB en óxido de ciclohexeno con 1% mol de DPPI (continuación).	47
Tabla 9.	Resultados de experimento EA-01B.	48
Tabla 10.	Datos de experimento EA-02B.	50
Tabla 11.	Resultados de experimento EA-02B.	51
Tabla 12.	Datos de experimento EA-01D.	55
Tabla 13.	Resultados de experimento EA-01D.	56
Tabla 14.	Soluciones madre para copolimerización iniciada por luz UV.	61
Tabla 15.	Soluciones madre para copolimerización con iniciador térmico.	62

SIGLAS Y TERMINOLOGÍA

4-deciloxifenil, feniliodonio hexafluoruro de antimonio	DPPI
Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer	RAFT
2,2-azobis-(2-isobutironitrilo)	AIBN
Ácido ditiobenzóico	ADTB
Resonancia Magnética Nuclear	RMN
Espectroscopia de Infrarrojo	FT-IR
Cromatografía de Permeación en Gel	GPC
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC
Polietileno	PE
Polipropileno	PP
Policloruro de Vinilo	PVC
Etilenvinilacetato	EVA
Estireno-acrilonitrilo	SAN
Acrilonitrilo butadieno estireno	ABS
Tetrahidrofurano	THF
Stable Free Radical Polymerization	SFRP
Luz Ultravioleta	UV
Cromatography Gas.Mass Spectrum	CG-MS
Polimerización Radicálica Viviente	PRV
Polietileno de Baja Densidad	PEBD
Poliestireno	PS
Atom Transfer Radical Polymerization	ATRP
Nitroxide Mediated Polymerization	NMP
Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation	CSIRO
Ácido fenilditioacético	BZDTBA
Ácido 4-metoxifenilditioacético	4-MeOBZDTBA
Polióxido de ciclohexeno	POCH
Metilmetacrilato	MMA
Metilacrilato	MA
Butilacrilato	BA
Acrilonitrilo	AN

RESUMEN

En esta tesis se presenta el trabajo de investigación que se realizó con el fin de desarrollar un nuevo método de copolimerización en bloques. Este método involucra como primer paso la polimerización catiónica de tipo redox de monómeros epóxicos en presencia de tres tipos de ditioácidos aromáticos cada uno con la sal de diariliodonio 4-deciloxifenil feniliodonio hexafluoruro de antimonio $Ar\text{-}I^{+}\text{-}Ar\text{-}O\text{-}C_{10}H_{21}\ SbF_6^{-}$ (DPPI). Esta sal reacciona mediante una reacción redox con el ditioácido aromático liberando un súper ácido que promueve la polimerización catiónica de los diferentes monómeros epóxicos utilizados, especialmente el óxido de ciclohexeno (CHO). Se realizó un estudio para encontrar las mejores condiciones de iniciación variando la concentración de cada uno de los reactantes del sistema. Se seleccionó una de las muestras de polióxido de ciclohexeno para usarla como agente de transferencia de tipo RAFT en la polimerización por radicales libres de estireno usando AIBN como iniciador. Se encontró que el polióxido de ciclohexeno funcionalizado con el ácido ditiobenzóico (ADTB) actuó efectivamente como agente de transferencia logrando un aumento lineal en el peso molecular al ir aumentando la conversión. Al analizar las muestras de polímero obtenidas para cada punto de la curva cinética, por RMN, FT-IR, GPC y DSC, se encontró que en ciertas muestras se tiene evidencia de la formación de copolímero en bloque al observar por GPC la desaparición total del pico del polióxido de ciclohexeno usado, observando un solo pico en el cromatograma correspondiente al poliestireno, el cual al ser analizado por RMN presenta las señales características de polióxido de ciclohexeno (POCH) en conjunto con las del poliestireno.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, el hombre ha buscado materiales con propiedades específicas que satisfagan las necesidades de una sociedad cada vez más demandante, lo cual ha orientado el quehacer académico a la búsqueda de nuevos materiales que conjuguen un alto desempeño con una relación costo-beneficio aceptable. En el desarrollo de estos materiales, la ciencia y la tecnología de polímeros representa una opción muy versátil para preparar de manera controlada y predecible un número prácticamente ilimitado de compuestos poliméricos con una amplia gama de propiedades y, por lo tanto, de aplicaciones.

La necesidad de nuevos materiales con propiedades a la medida ha propiciado el desarrollo de nuevos métodos de polimerización y copolimerización. Esto ha inducido históricamente a la investigación de nuevos iniciadores, catalizadores, agentes de transferencia, agentes de acoplamiento y una amplia variedad de compuestos orgánicos útiles en el control de los procesos de polimerización. Las técnicas de polimerización han evolucionado desde los procesos que involucraban la combinación de monómeros en forma aleatoria dentro de una cadena, tanto por el proceso de poliadición como por el de policondensación, hasta los altamente sofisticados métodos de copolimerización en bloques. Aquellos procesos permitieron el desarrollo de materiales que son ahora ampliamente utilizados a nivel comercial como el PE, PP, PVC, EVA, SAN, ABS, etc., mientras que las nuevas técnicas de polimerización permiten preparar fácilmente copolímeros en bloques. Estos copolímeros en bloque representan una alternativa interesante pues es posible combinar las propiedades de dos o más polímeros en un mismo material y obtener de esta manera excelentes propiedades tanto físicas como mecánicas.

Entre los métodos desarrollados para la preparación de copolímeros en bloque se destaca el proceso de transformación de mecanismo que involucra la preparación de un polímero con un grupo funcional capaz de polimerizar un segundo monómero mediante un mecanismo diferente. Este proceso de transformación hace posible combinar diversos tipos de monómeros que sólo podrían ser polimerizados por métodos químicos bastante dispares. Se pueden

mencionar algunos ejemplos, como la transformación de la polimerización viviente aniónica de poliestireno a polimerización catiónica viviente por apertura de anillo de THF que se ha reportado como bastante laboriosa y poco eficiente[1]. También se ha reportado la transformación de la polimerización catiónica viviente de THF a la polimerización de estireno mediante radicales libres [2]. Otros trabajos de investigación reportan la combinación de los mecanismos de polimerización por radicales estables (SFRP) de estireno y polimerización catiónica por apertura de anillo de compuestos heterocíclicos [3]. También se tiene un reporte en el que se que combinan el método de polimerización de estireno por radicales libres usando compuestos RAFT como agentes de transferencia y la polimerización catiónica por apertura de anillo de L-lacturo[4].

En esta tesis se planteó la preparación de copolímeros en bloque mediante la polimerización catiónica de monómeros epóxicos o éteres vinílicos en presencia de un agente RAFT de tipo ditioácido. Se postuló que este agente RAFT debería de fijarse a la cadena del poliéter resultante y después en una etapa posterior polimerizar radical térmica o fotoquímicamente un monómero vinílico. A continuación se presentan los antecedentes pertinentes tanto de las polimerizaciones catiónicas como de polimerización radical controlada por agentes RAFT.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1. Sales de diariliodonio y trialrilsulfonio como fotoiniciadores catiónicos.

A mediados de los años 70´s las empresas GE[5] y 3M[6] encontraron que las sales de diarilidonio y triarilsulfonio podían actuar como catalizadores de la fotopolimerización de monómeros polimerizables catiónicamente. Este logro tuvo amplias repercusiones tanto a nivel industrial como científico ya que de esta manera era posible polimerizar formulaciones principalmente de monómeros epóxicos, con las sales de onio, hasta que éstas eran irradiadas con luz UV, promoviendo la polimerización de una manera rápida y controlada. Las sales de diariliodonio pueden iniciar la polimerización catiónica de monómeros epóxicos en virtud de su habilidad de generar súper ácidos de tipo Brønsted al ser fotolizadas. Al realizarse estudios de la fotólisis de las sales de diariliodonio se postuló el siguiente mecanismo (Esquema 1)[7-10]:

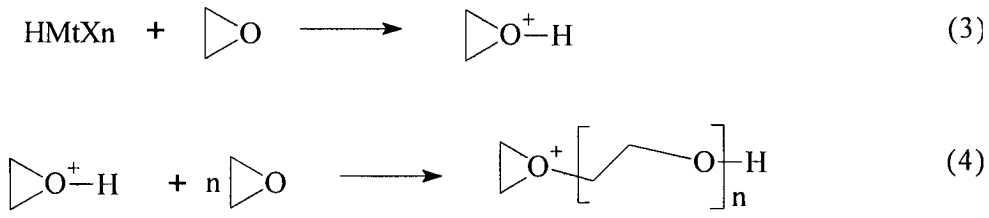
$$Ar_2I^+MtXn^- \xrightarrow{h\nu} \left[Ar_2I^+MtXn^-\right]^* \longrightarrow \left[\begin{array}{l} Ar^{\overset{+}{\cdot}}MtXn^- + Ar\cdot \\ Ar^+MtXn^- + ArI \end{array}\right] \quad (1)$$

$$\left[\begin{array}{l} Ar^{\overset{+}{\cdot}}MtXn^- + Ar \\ Ar^+MtXn^- + ArI \end{array}\right] \xrightarrow[\text{monómero}]{\text{disolvente o}} HMtXn \quad (2)$$

Esquema 1. Fotólisis de las sales de diariliodonio.

Al absorber la luz de longitudes de onda entre 190 y 400 nm la sal de diariliodonio pasa a un estado triplete a partir del cual pueden suceder dos tipos de eventos: desactivación del estado excitado por transferencia de energía a un segundo compuesto y/o reacción química. En este último evento, la sal de diariliodonio puede sufrir la ruptura tanto homolítica como heterolítica del enlace C-I, generando un radical-catión en el primer caso y un catión arenio en el segundo. Las especies catiónicas reaccionan inmediatamente con el disolvente o el monómero para generar un ácido de Brønsted.

Una vez que se genera el ácido, esté es capaz de protonar una molécula de monómero en una reacción "obscura". El subsiguiente ataque de nuevas moléculas de monómero resulta en la formación de polímero (Esquema 2):



Esquema 2. Polimerización del monómero epóxico por el super ácido de Brønsted formado a partir de la fotólisis de la sal de diariliodonio.

Cuando se usan sales de diariliodonio que contienen en su estructura un anión complejo no-nucleofílico tales como BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, etc, los super ácidos protónicos resultantes (pKa ~ -15 a -30)[11] pueden iniciar la polimerización de cualquier tipo de monómero polimerizable catiónicamente.

Al observar detenidamente el mecanismo propuesto (Esquema 1) se observa que durante el curso del proceso fotoquímico, el yodo sufre una reducción en su estado de oxidación de +3 a +1. En consecuencia el proceso total se podría considerar como una foto-reducción. Al irradiar las sales de diariliodonio, éstas pueden ser tan reactivas que pueden oxidar incluso el disolvente en el cual estén presentes.

1.2. Polimerización catiónica iniciada por una reacción redox.

Estudios posteriores[12-14] demostraron que las sales de diariliodonio podían reaccionar con agentes reductores sin necesidad de irradiar con luz UV, mediante una reacción redox, generando el mismo súper ácido producido en la fotólisis de la sal de diariliodonio, además de yodobenceno y especies radicálicas derivadas del agente reductor. La reacción que puede ocurrir entre el par redox se puede representar en forma general en la siguiente ecuación (Esquema 3):

$$Ar_2I^+X^- + R\text{-}H \longrightarrow ArI + Ar^* + R^* + HX \qquad (5)$$

$$HX + M \longrightarrow HM^+X^- \qquad (6)$$

$$HM^+X^- + nM \longrightarrow HM_nM^+X^- \qquad (7)$$

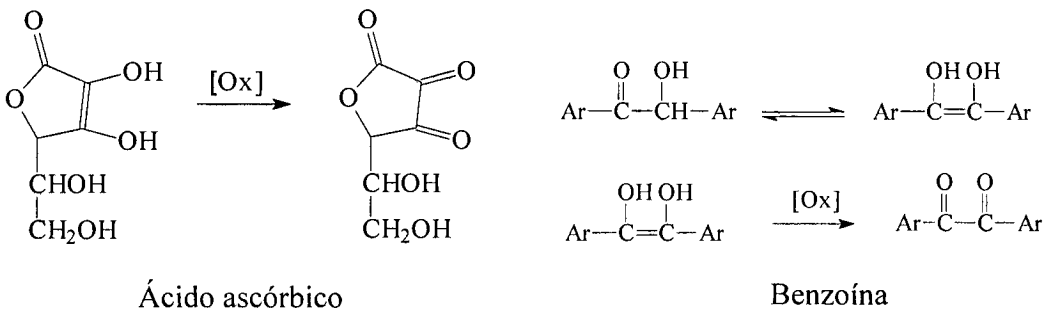
Esquema 3. Reacción redox de la sal de diariliodonio; en donde R-H es un agente reductor, M es monómero y $HMnM^+X^-$ es polímero.

Se han reportado varios agentes reductores que pueden ser usados en conjunto con las sales de diariliodonio para iniciar la polimerización catiónica. Crivello[12] reportó el uso del par redox sal de diariliodonio/ascorbato; en donde se encontró que tanto el ácido ascórbico como sus derivados pueden reaccionar con las sales de diariliodonio en presencia de cantidades catalíticas de sales de Cu (II) para generar un súper ácido de Brønsted que puede iniciar la polimerización catiónica de monómeros como el óxido de ciclohexeno, tetrahidrofurano y s-trioxano.

Así mismo Crivello[13] reportó otro estudio en el cual utilizó como agente reductor la benzoína. Este compuesto presentó una mejor solubilidad tanto en disolventes orgánicos como en los monómeros, que el ácido ascórbico y sus derivados. Además estos últimos compuestos son más caros que la benzoína.

Al mezclar la sal de diariliodonio con la benzoína en varios disolventes a 25°C en ausencia de luz UV no se observó ningún tipo de reacción aún después de 16 horas. Sin embargo al agregar cantidades catalíticas de compuestos de Cu (II) hubo una reacción inmediata, observando la formación de yodobenceno por CG-MS. La adición de un monómero polimerizable catiónicamente a esta solución, resultó en la polimerización inmediata de dicho monómero. Se obtuvieron resultados similares cuando se sustituyó el disolvente por monómero.

La similitud estructural de la benzoína con el ácido ascórbico facilitó su uso como agente reductor de las sales de diariliodonio. Tanto en el caso del ácido ascórbico como en la benzoína, las propiedades reductoras de estos compuestos se deben a que la porción alqueno-diol sufre oxidación a la dicetona (Esquema 4):



Esquema 4. Ácido ascórbico y benzoína como agentes reductores para sales de diariliodonio.

Yagci[14] obtuvo resultados similares al hacer reaccionar derivados del ácido ascórbico con sales de alcoxipiridinio que había desarrollado previamente como fotoiniciadores de la polimerización catiónica de monómeros epóxicos. De manera similar al método reportado por Crivello, Yagci mezcló la sal de N-etoxi-2-metilpiridinio con el ascórbil 6-hexadecanoato y la reacción fue catalizada por benzoato de Cu (II). La mezcla de reacción fue analizada por CG-MS comparando el patrón de fragmentación de los productos resultantes con el de compuestos conocidos. Se comprobó la reducción de la sal de N-etoxi-2-metilpiridinio mediante la formación de la 2-metil piridina. Se propuso el siguiente mecanismo (Esquema 5):

$$AH_2 + 2\ CuY_2 \longrightarrow DA + 2\ CuY + 2\ HY \qquad (8)$$

$$EMP^+X^- + CuY \longrightarrow CuXY + 2\ \text{[pyridine, N]} + C_2H_5OH \qquad (9)$$

$$AH_2 + 2\ CuXY \longrightarrow DA + 2\ CuY + 2\ HX \qquad (10)$$

$$nM + HX \longrightarrow H(M)_{n-1}M^+X^- \qquad (11)$$

Esquema 5. Reacción redox de la sal N-etoxi-2-metilpiridinio catalizada por benzoato de Cu (II).

En donde AH_2 representa el ascorbil-6-hexadecanoato, DA el ácido dehidroascórbico, EMP^+X^- representa la sal de N-etoxi-2-metilpiridinio, M el monómero y HX el ácido de Brønsted. El primer paso del mecanismo involucra la reducción del Cu (II) a Cu (I) por el ácido ascórbico o sus derivados, resultando en la formación del ácido dehidroascórbico y la formación del ácido débil HY (ec. 8). Cuando el compuesto de Cu (II) se mezcla en solución

acuosa con el AH_2 en ausencia de EMP^+X^- el color azul inicial de los compuestos de Cu (II) cambia a incoloro debido al complejo de ascorbato de Cu (I). Los compuestos de Cu (I) son eficientes reductores de EMP^+. La sal compleja CuXY que contiene el anión no-nucleofílico X^- se reduce por la acción del ascorbato, produciendo el súper ácido de Brønsted, HX (ec.10). El subsecuente ataque de este último ácido sobre el monómero inicia la polimerización catiónica del mismo.

Es importante considerar al utilizar un par redox como iniciador de la polimerización catiónica, que el agente reductor no debe ser de naturaleza básica, ya que aún y cuando pueda reducir la sal de diariliodonio, inhibiría la polimerización catiónica. Por el contrario, si el agente reductor es altamente ácido podría propiciar la polimerización instantánea del monómero aún sin la presencia de la sal de diariliodonio. Por lo tanto el agente reductor debe de ser ligeramente ácido o de preferencia neutro.

1.2.1. Fotopolimerización catiónica inducida por radicales libres generados fotoquímicamente.

También se han investigado otros métodos para promover la reducción de las sales de diariliodonio. Estos implican la transferencia de electrones desde compuestos que generan o que contienen en su estructura radicales libres. Ledwith[15] fue el primero en proponer la fotopolimerización catiónica inducida por radicales libres generados fotoquímicamente (Esquema 6). En el sistema de Ledwith se utilizaron compuestos que generan radicales libres al ser irradiados con luz UV como benzofenonas y benzhidroles, en combinación con las sales de diariliodonio, una fuente de átomos de hidrógeno como el isopropanol y el monómero correspondiente. Una vez que se producen los radicales libres, estos sufren una reacción redox con las sales de diariliodonio, oxidándose a especies catiónicas, las cuales pueden iniciar la polimerización catiónica. Ledwith propuso el siguiente mecanismo:

$$Ar_2C{=}O \xrightarrow{h\nu} Ar_2C{=}O^* \quad (12)$$

$$Ar_2C{=}O^* + Me_2CHOH \longrightarrow Ar_2C{-}OH + Me_2\dot{C}{-}OH \quad (13)$$

$$Ar_2\dot{C}{-}OH + Ar_2I^+ \longrightarrow Ar_2\overset{+}{C}{-}OH + ArI + Ar\bullet \quad (14)$$

$$Ar_2\overset{+}{C}{-}OH \longrightarrow Ar_2C{=}O + H^+ \quad (15)$$

$$Me_2\dot{C}{-}OH \longrightarrow Me_2C{=}O + H^+ \quad (16)$$

$$\text{monómero} + H^+ \longrightarrow \text{polímero} \quad (17)$$

Esquema 6. Fotopolimerización catiónica inducida por radicales libres generados fotoquímicamente.

Kampmeier[16] y colaboradores estudiaron la reacción en cadena de reducción de la sales de diariliodonio, promovida por los radicales libres generados en la estructura del disolvente, derivados del ataque de los radicales arilo generados en la fotólisis de la sal de diariliodonio. También utilizaron compuestos como el AIBN y diterbutilperoxalato, para polimerizar disolventes catiónicamente polimerizables como el THF (tetrahidrofurano) y el 1,3-dioxolano (Esquema 7). Se evaluó la reducción de la sal de diariliodonio en los solventes antes mencionados, por efecto térmico calentando a 75°C. También se irradió una solución similar a temperatura ambiente y por último se agregaron compuestos generadores de radicales libres como el AIBN y el diterbutilperoxalato. En todos los casos se observa la gelificación del disolvente.

$$Ar_2I^+ \xrightarrow{h\nu} Ar\bullet + ArI^{+\bullet} \quad (18)$$

$$Ar\bullet + SH \longrightarrow ArH + S\bullet \quad (19)$$

$$S\bullet + Ar_2I^+ \longrightarrow S^+ + Ar_2I\bullet \quad (20)$$

$$Ar_2I\bullet \longrightarrow ArI + Ar\bullet \quad (21)$$

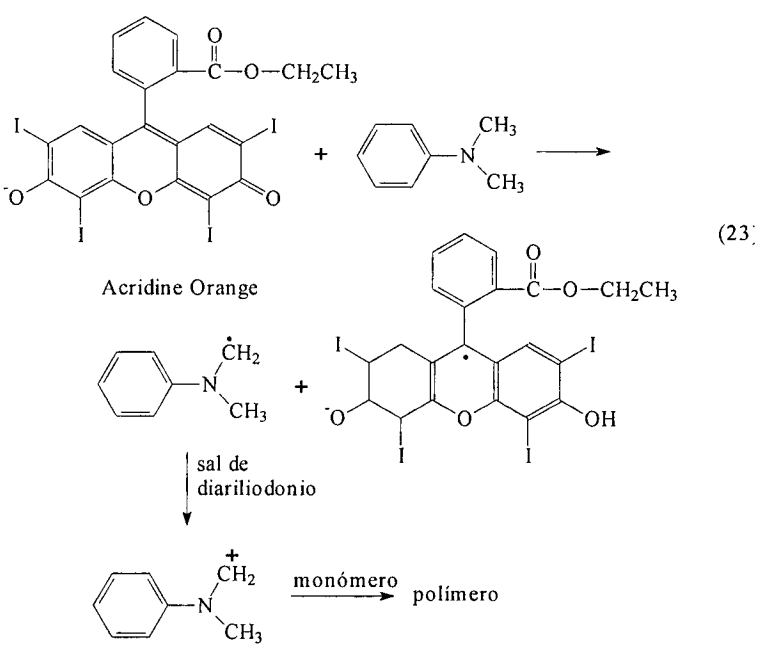
$$S^+ + SH \longrightarrow \text{polímero} \quad (22)$$

Esquema 7. Polimerización catiónica de disolventes como tetrahidrofurano (THF) y 1,3-dioxolano.

Neckers y Bi[17], realizaron un estudio similar en el cual realizaron fotopolimerizaciones con luz visible usando diferentes tipos de tintes como fotosensibilizadores de la sal de diariliodonio.

Debido a la limitante de la absorción en el intervalo de UV de las sales de diariliodonio, estos autores dedujeron que si usaban un sistema que absorbiera en la región visible y que generara radicales libres podrían promover la polimerización catiónica de tipo redox de monómeros epóxicos en conjunto con la sal de yodo. En este trabajo se utilizaron tintes tales como el Rosa de bengala, Rodamina B, Acridina naranja, Eritrosina y azul de metileno en conjunto con coiniciadores de tipo amina como la dimetilanilina, benzilamina, difenilamina y N-fenilglicina. Aunque se conoce que las aminas pueden inhibir la polimerización catiónica debido a su basicidad, el pKa de las sales de aminas aromáticas puede andar en 5 y aún puede ser tan bajo como 2 y 3 para algunas de ellas, mientras que en el caso de las sales de aminas alifáticas el pKa puede ser alrededor de 9.

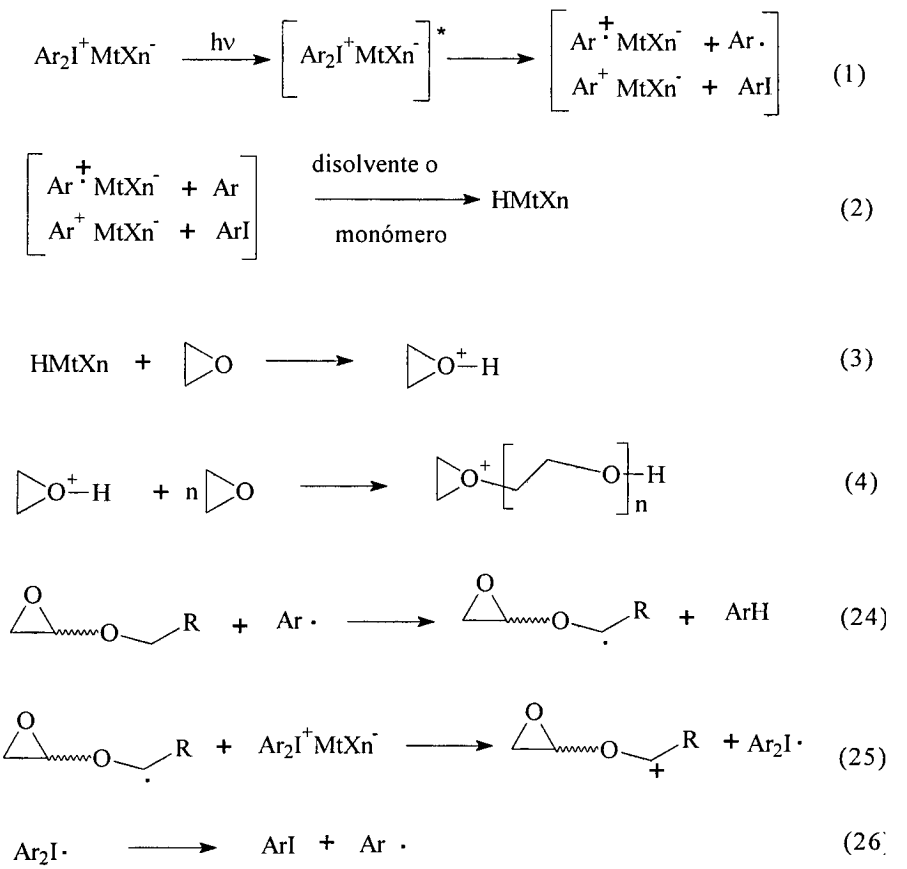
Una vez que el sistema compuesto de la sal de diariliodonio, el tinte y la amina son irradiados con luz visible, el tinte absorbe la energía y forma un complejo exciplex con la amina a partir del cual hay una transferencia de electrón desde la amina al tinte, generando un radical aminil, el cual puede ser oxidado posteriormente por la sal de diariliodonio generando un carbocatión que puede promover la polimerización de diferentes monómeros (Esquema 8), especialmente el óxido de ciclohexeno, el 1,3-dioxolano y el éter del bisfenol-A-glicidilo.



Esquema 8. Fotopolimerización empleando tintes como fotosensibilizadores de sales de diariliodonio.

1.2.2. Polimerización catiónica de monómeros activados.

Crivello y colaboradores[18-21], diseñaron moléculas con grupos fotopolimerizables catiónicamente que contienen en su estructura grupos con átomos de hidrógenos lábiles, tales como grupos alilo, propargilo y benzilo. Cuando se mezclan estos monómeros con las sales de diariliodonio y triarilsulfonio y son irradiados con luz UV, las sales de yodo son fotolizadas generando especies de tipo radical-catión, cationes y radicales arilo. Las especies catiónicas pueden reaccionar como ya se había mencionado anteriormente con el monómero o disolvente para generar un súper ácido que inicia la polimerización del monómero. Al mismo tiempo los radicales arilo producidos pueden extraer átomos de hidrógeno de los grupos lábiles del monómero, generando un radical estabilizado por resonancia (ec. 24). Este radical puede ser rápidamente oxidado por la sal de diariliodonio generando un carbocatión en la estructura del monómero, igualmente estabilizado por resonancia que puede iniciar el consumo de monómero (ec. 25). Al mismo tiempo se reduce la sal de diariliodonio produciendo el radical diariliodo el cual es inestable y se fragmenta a iodobenceno y el radical arilo (ec. 26). Al regenerarse el radical arilo se genera una reacción en cadena en la cual en cada ciclo se generan nuevas especies catiónicas que pueden iniciar la polimerización del monómero.



Esquema 9. Polimerización catiónica de monómeros activados.

Acosta[22, 23] ha reportado que monómeros polimerizables catiónicamente que contengan en su estructura un grupo benzilo sustituido con grupos metóxido pueden reaccionar a velocidades mayores que monómeros similares que no contienen estos éteres benzílicos. Los radicales arilo derivados de la fotólisis de la sal de diariliodonio, pueden extraer átomos de hidrógenos benzílicos generando radicales altamente estabilizados, que pueden sufrir una reacción redox con una nueva molécula de la sal de diariliodonio para generar un carbocatión capaz de polimerizar el monómero. Se encontró que al aumentar el número de grupos metóxido en el anillo aromático del éter benzílico unido al monómero, la reactividad del sistema fotocurable se incrementa progresivamente resultando en sistemas altamente reactivos.

1.3. Polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos.

La polimerización por radicales libres es una reacción en cadena en la cual intervienen 3 etapas; en la primera comprende la generación de radicales libres y la reacción que existe entre la especie generadora de radicales (iniciador) y el monómero (Iniciación); la segunda etapa es la de propagación en donde un radical libre se encuentra en crecimiento debido a la reacción en cadena entre las moléculas de monómero y el radical; por último se da la reacción de terminación, la cual comprende la muerte del radical en propagación por reacción entre dos radicales o por desproporcionación. De manera esquemática la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos es:

1) Iniciación

$$I \xrightarrow{h\nu \text{ o } \Delta} 2R^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + M \longrightarrow Pn^{\bullet}$$

2) Propagación

$$Pn^{\bullet} + M \longrightarrow Pm^{\bullet}$$

3) Terminación

Combinación

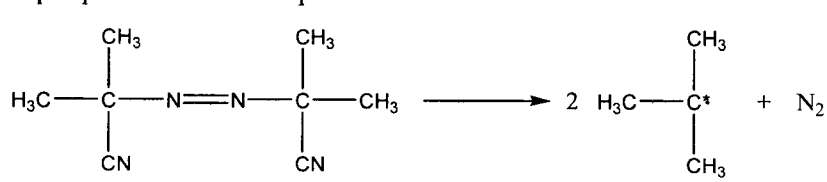
$$Pn^{\bullet} + Pm^{\bullet} \longrightarrow P_{(n+m)}$$

Dismutación

$$Pn^{\bullet} + Pm^{\bullet} \longrightarrow Pn + Pm{=}CH_2$$

Esquema 10. Mecanismo de polimerización vía radicales libres de monómeros vinílicos.

Existen básicamente 2 tipos de iniciadores, los que sufren fotólisis y los que sufren termólisis; en cualquiera de los casos es posible que estos sufran un rompimiento homolítico. Por ejemplo, el 2,2-azobis-(2-isobutironitrilo) o AIBN sufre un rompimiento homolítico al someterlo a la suficiente energía calorífica para que los enlaces N-C se rompan generando un par de radicales que pueden iniciar la polimerización:



Esquema 11. Mecanismo de descomposición del AIBN.

1.3.1. Polimerización radicálica viviente por mecanismo de adición-fragmentación (RAFT).

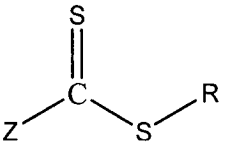
La polimerización radicálica viviente (PRV) es una metodología que ha venido a dar un nuevo empuje a la polimerización radicálica convencional la cual es conocida desde hace varias décadas y se usa en la manufactura de los principales termoplásticos empleados en aplicaciones de tipo común (PVC, PEBD, PS, etc.). La PRV presenta variaciones como la polimerización vía trasferencia de átomo ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)[24], la polimerización controlada por radicales estables SFRP (Stable Free Radical Polymerization)[25] y la denominada polimerización RAFT (Radical Addition Fragmentation Trasfer)[26-27].

Estas técnicas han encontrado una gran aplicación en el desarrollo de copolímeros en bloques ya sea del tipo estrella, peine o miktobrazo. La versatilidad de este método permite sintetizar copolímeros, terpolímeros etc., que no son factibles de preparar por otros tipos de polimerización cuyas condiciones de reacción son más demandantes. Otra ventaja de estos métodos es que se pueden realizar combinaciones (tandem polymerizations) entre métodos de síntesis para obtener copolímeros originales

Aunque el método RAFT se descubrió más recientemente que otros métodos como ATRP Y SFRP (también conocida como NMP o nitroxide mediated polymerization), este presenta ventajas sobre estos dos últimos métodos. En principio presenta velocidades de polimerización semejantes a los métodos convencionales de emulsión, dado que el número de radicales propagantes permanece teóricamente constante. Sin embargo, en la técnica RAFT se pueden usar prácticamente los mismos monómeros y bajo las mismas condiciones que en una polimerización radicálica convencional, lo que no es posible por ejemplo en la técnica ATRP ni en NMP. Además, en la polimerización por el método RAFT se ha probado exitosamente en sistemas dispersos, lo que ofrece considerables ventajas a nivel industrial.

La polimerización RAFT fue desarrollada por Rizzardo[28-30] y colaboradores. Este proceso involucra compuestos del tipo tiocarboniltio tales como tritiocarbonatos, ditiocarbamatos y

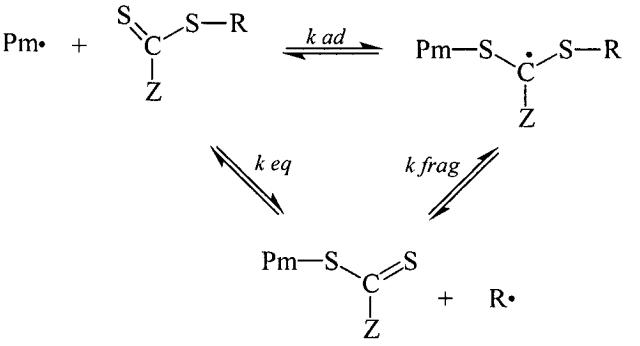
ditioésteres que actúan como agentes de transferencia de cadena y cuya estructura general es representada en el Esquema 12.



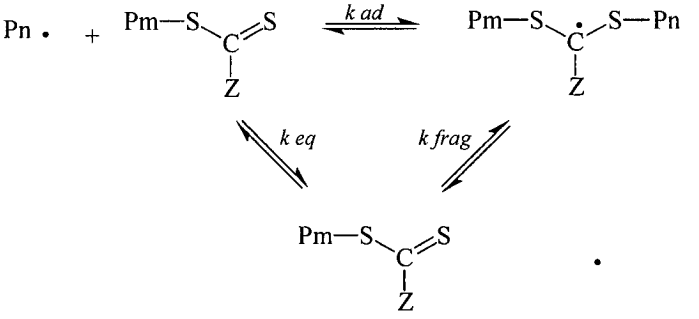
Esquema 12. Estructura general de agentes RAFT.

Los ditioésteres son los compuestos más ampliamente utilizados y los primeros en ser estudiados. El grupo CSIRO[31] y otros[32-34] demostraron que la efectividad del agente RAFT depende de los grupos Z y R. El grupo Z modifica la reactividad del grupo tiocarbonil durante las reacciones de adición de radicales y R es un grupo saliente de tipo radical En el Esquema 13, se presenta el mecanismo propuesto para una polimerización controlada por ditioésteres.

Transferencia al agente RAFT



Transferencia cadena a cadena



Esquema 13. Mecanismo de polimerización controlada usando agentes de tipo ditioéster (RAFT).

Este mecanismo se basa en la transferencia de cadena de especies activas Pm^* al agente RAFT, el cual posteriormente puede sufrir una reacción de fragmentación que conduce a la reiniciación de la polimerización. El grupo ditioéster se encuentra ahora unido a la cadena polimérica, transformándola en una especie latente. Una vez que se consume todo el agente RAFT, se establece un equilibrio entre las especies activas Pn^* y las especies latentes. Dado que la concentración del grupo tioéster permanece constante durante la polimerización y la constante de transferencia es muy superior a los valores normales (20-200), la polimerización entra en un ciclo de adiciones y fragmentaciones que permite incrementar el peso molecular a medida que avanza la conversión. Para optimizar este proceso se debe mantener la concentración del compuesto generador de radicales libres (peróxido o azo compuesto) en una relación apropiada con el agente de transferencia.

El carácter viviente es altamente dependiente de la constante de transferencia de cadena *kad* de las especies activas a la especie latente. Finalmente el proceso de terminación se da mediante la reacción de las dos especies radicálicas. Debido al equilibrio que se establece entre las especies latentes y las especies activas, se obtienen bajos índices de polidispersidad ($Mw/Mn<1.1$).

Dado el gran número de publicaciones (más de 400 por año) en las que se utiliza este método de polimerización controlada, es difícil hacer una reseña de trabajos. Sin embargo, dichos trabajos se pueden dividir en tres categorías: aquellos que reportan evidencias sobre el mecanismo de polimerización y que discuten sobre los aspectos que limitan la velocidad de polimerización, aquellos de tipo preparativo, en los que se preparan nuevos copolímeros monodispersos utilizando agentes de transferencia conocidos y aquellos en los que se describe la síntesis de agentes de transferencia novedosos.

Para este trabajo se realizó una búsqueda bibliográfica extensiva acerca de los reportes en los que se utiliza el ácido benzoico u otros ditioácidos semejantes, dada su posible acción catalítica en fotopolimerizaciones de oxiranos, y a la posibilidad de sintetizar copolímeros en bloques empleando la polimerización catiónica y la polimerización radicálica. Por ejemplo Bai[35] ha realizado polimerizaciones de metil metacrilato y estireno en la presencia del ácido ditiobenzóico irradiando con ^{60}Co. Se encontró que en las polimerizaciones se logró controlar

el curso de las polimerizaciones, incrementando el peso molecular al aumentar la conversión y las polidispersidades obtenidas son menores a 1.4.

Este mismo investigador, Bai[36], al realizar la polimerización del metil metacrilato y estireno determinó cinéticas de primer orden y pesos moleculares bien controlados con polidispersidades de 1.08 que aumentan linealmente al incrementar la conversión. En otro reporte, Claverie[37] y colaboradores realizaron polimerizaciones en microemulsión de estireno en presencia del ácido ditiobenzóico. Se encontró que la velocidad de polimerización sufría un retardo considerable como consecuencia del agente RAFT y finalmente se concluyó que no hubo un control adecuado del peso molecular.

1.3.2. Agentes de transferencia (RAFT).

Los diferentes agentes RAFT pueden ser subdivididos en cuatro clases principales dependiendo del sustituyente en Z, mostrados en la Tabla 1:

Tipo de agente RAFT	Z	R
Ditioéster	alquil-,aril-	Usualmente un alquil
Xantáto	alquil-O-	terciario sustituído con
Tritiocarbonato	alquil-S-	un grupo electroactractor
Ditiocarbamato	R_1R_2-N-**	

Tabla 1. Principales tipos de agentes RAFT.

Los ditioésteres, específicamente los ditiobenzoatos y ditioacetatos fueron los primeros compuestos usados como agentes RAFT. Los ditioésteres exhiben una mayor actividad que los tritiocarbonatos, xantátos y ditiocarbamatos; de cualquier modo los ditioésteres tienen serias desventajas con algunos otros agentes RAFT; los ditiobenzoatos tienen un color que va de un rosa intenso a un rojo oscuro, además tienen un muy mal olor[36, 38].

Los xantátos fueron patentados por Rhodia; al mismo tiempo que los ditioésteres fueron patentados por Du Pont. Los xantátos son más fácilmente sintetizados que los ditioésteres; otra

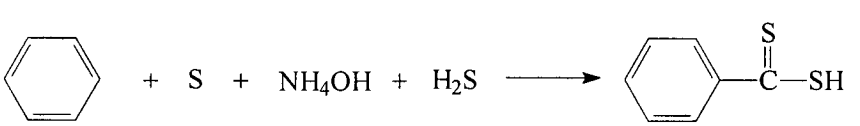
ventaja es que poseen baja coloración y no poseen un olor desagradable como los ditioésteres. Sin embargo, su constante de transferencia y rendimiento es bajo con polidispersidades relativamente altas (~2)[39].

Los tritiocarbonatos fueros designados como agentes RAFT para la síntesis de copolímeros tribloque; solamente se requieren dos pasos para realizar la extensión de cadena en estos compuestos para la formación de copolímeros tribloque[39,40]. Las ventajas de los tritiocarbonatos son el hecho de que poseen una constante de transferencia alta y son viables comercialmente.

Los primeros ditiocarbamatos empleados como agentes RAFT fueron de tipo N,N-ditioalquilcarbamatos, pero estos no mostraron tener un buen control sobre el proceso de polimerización; esto atribuido a la deslocalización del par de electrones del nitrógeno hacia el grupo tritiocarbonil; lo anterior puede solucionarse cuando el nitrógeno forma parte de un sistema aromático o con un sustituyente electro-atractor[41].

1.3.2.1. Síntesis de ditioácidos aromáticos.

El descubrimiento de que tanto los ditioésteres como los ditioácidos aromáticos podrían actuar como agentes de transferencia en las polimerizaciones controladas de tipo radical, revivió el interés en este tipo de compuestos, los cuales se conocían desde principios del siglo pasado. White[42], reportó en 1914 la síntesis del ácido ditiobenzóico al hacer reaccionar benceno con azufre elemental e hidróxido de amonio saturando la mezcla con ácido sulfhídrico (Esquema 14). La mezcla se calentaba en un baño de agua, después de cierto tiempo la mezcla se acidificaba con ácido clorhídrico y se extraía con éter, obteniéndose el ácido ditiobenzóico.

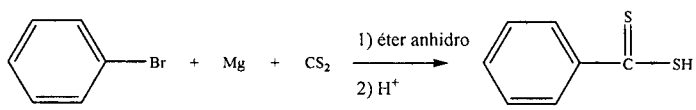


(27)

Esquema 14. Síntesis de ditioácidos de White.

Posteriormente en 1926 Sakurada[43], obtuvo diferentes ditioácidos al hacer reaccionar tioiminoesteres con ácido sulfhídrico a través de una solución etérea. Obteniendo el correspondiente ditioéster. Al hidrolizar el ditioéster obtuvo ditioácidos como el ácido ditioacético, ácido ditiobenzóico, el ácido ditio o-toluico, y el ácido tetrationoxalico.

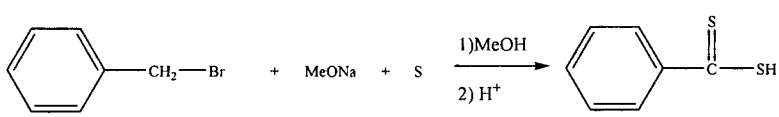
En 1937, Bloch[44] reporta la primera síntesis de ditioácidos, especialmente el ácido ditiobenzóico usando reactivos de Grignard (Esquema 15). Este compuesto se preparó al hacer reaccionar bromobenceno con Magnesio en éter seco, agregando unos cuantos cristales de yodo como catalizador; posteriormente se adiciona disulfuro de carbono y finalmente después de acidificar se extrajo el ácido con éter. Se encontró que este compuesto se oxidaba rápidamente en aire.



(28)

Esquema 15. Síntesis del ácido ditiobenzóico empleando el reactivo de Grignard.

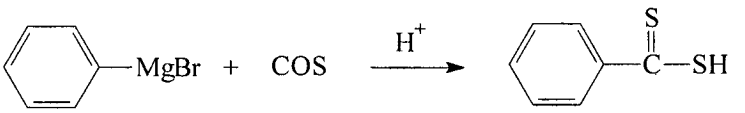
Becke y Hagen[45] reportaron la preparación del ácido ditiobenzóico a través de la sulfuración oxidativa del bromuro de bencilo bajo condiciones alcalinas (Esquema 16). En este método se hace reaccionar sodio en metanol para obtener el metóxido de sodio, después se agrega el azufre elemental y se lleva a reflujo la mezcla. El disolvente se evapora y el residuo se extrae con éter. La fase acuosa se acidifica y se extrae nuevamente con éter para obtener el ácido ditiobenzóico.



(29)

Esquema 16. Síntesis del ácido ditiobenzóico de Becke y Hagen.

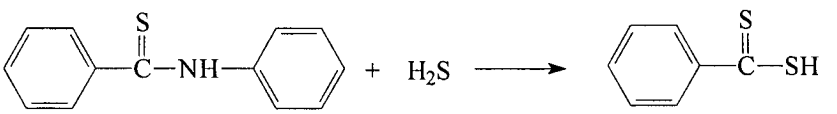
Katrisky, Moutou y Yang[46] sintetizaron diferentes tipos de ditioácidos y ditioésteres al hacer reaccionar el sulfuro de carbonilo con reactivos de Grignard (Esquema 17). El correspondiente derivado organometálico puede ser hidrolizado para dar el ditioácido o puede hacerse reaccionar con halogenuro de alquilo para obtener un ditioéster.



(30)

Esquema 17. Síntesis de ditioácidos y ditioésteres con reactivos de Grignard.

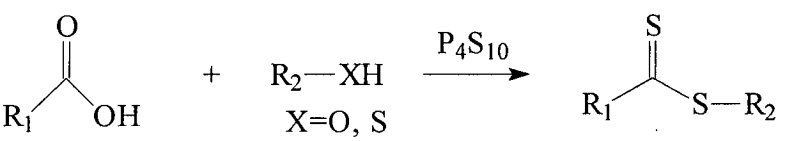
Otro método de preparación de ditioácidos[47] comprende la tiohidrólisis de imidotiolatos (Esquema 18), que son preparados ya sea de precursores derivados de nitrilos o de tioamidas.



(31)

Esquema 18. Síntesis de ditioácidos por tiohidrólisis de imidotiolatos.

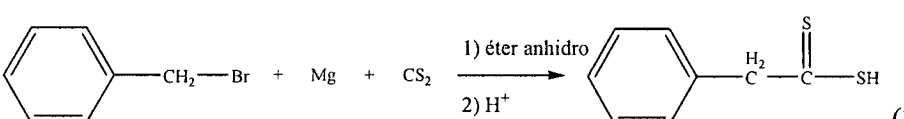
También es posible obtener ditioésteres por tionación de tioésteres utilizando el reactivo de Lawesson [48] (Esquema 19).



(32)

Esquema 19. Síntesis de ditioésteres con el reactivo de Lawesson.

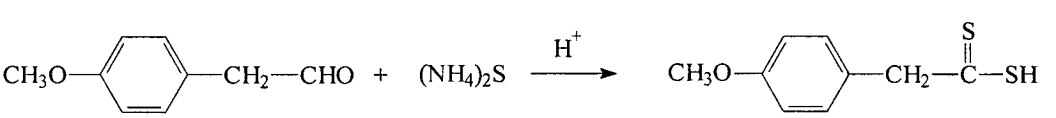
La preparación del ácido fenilditioacético fue reportada por Aycock y Jurch[49] (Esquema 20). Este compuesto se preparó mediante la formación del reactivo de Grignard del bromuro de benzilo y posterior reacción con disulfuro de carbono.



(33)

Esquema 20. Síntesis del ácido fenilditioacético.

En la misma referencia[49] se señala la preparación del ácido 4-metoxifenilditioacético a partir del 4-anisaldehído en presencia de sulfuro de amonio (Esquema 21):



(34)

Esquema 21. Síntesis de ácido 4-metoxifenilditioacético por Aycock y Jurch.

CAPITULO II

HIPÓTESIS

Es posible preparar copolímeros en bloques de tipo poliéter-polivinilo, utilizando como agente de transferencia un poliéter preparado vía catiónica en presencia de un agente RAFT. Una vez unido el agente RAFT a la cadena polimérica, este podría actuar como macroagente de transferencia para obtener copolímeros en bloque.

OBJETIVO

Estudiar la reacción de polimerización de monómeros epóxicos en presencia de compuestos de tipo ditioácido con el fin de injertar el compuesto azufrado en el polímero epóxico y utilizar el polímero resultante como agente de transferencia en la polimerización de monómeros vinílicos.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Material y reactivos.

Las siguientes sustancias químicas grado reactivo: bromuro de benzilo al 98%, bromobenceno al 99%, cloruro de 4-metoxibenzilo al 98%, magnesio en polvo grado Grignard, disulfuro de carbono al 99%, azufre de alta pureza, sodio, óxido de ciclohexeno (se destiló sobre CaH_2), 1,6-hexametilendivinil éter; 3,4-epoxiciclohexilmetilo 3,4-epoxiciclohexenocarboxilato; 4-vinil-1-ciclohexeno diepóxido; estireno (lavado con hidróxido de sodio y destilado), THF (secado con sodio). Disolventes comprados de CTR: éter etílico (secado con sodio), metanol (secado con CaH_2), cloroformo, acetona. Como fotoiniciador se utilizó la sal de 4-deciloxifenil, feniliodonio hexafluoruro de antimonio $Ar\text{-}I^{+}\text{-}Ar\text{-}O\text{-}C_{10}H_{21}$ SbF_6^{-} (DPPI) preparada de acuerdo al método reportado por Crivello[50].

3.2. Equipo de instrumentación analítica utilizado.

Espectrofotómetro de FT-IR Nicolet Magna 550.
Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 200 MHz modelo Gemini 2000 Varian.
Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear de 300 MHz Jeol.
Espectrofotómetro de UV-Vis HP 8452A con arreglo de diodos.
Cromatógrafo de líquidos Hewlett-Packard serie 1100 con tres columnas Ultrastyragel con tamaños de poro de 10^6, 10^5 y 10^3 A y con un detector de UV de arreglo de diodos (HP serie 1100) y un refractómetro diferencial (HP 1047 A).
Calorímetro diferencial de barrido TA Instrument, modelo DSC 2920.

3.3. Síntesis de ditioácidos (agentes de transferencia).

3.3.1. Síntesis del ácido ditiobenzóico (ADTB).

Este compuesto se preparó por dos de los métodos reportados, el método de Becke y Hagen y el método de Bloch usando reactivos de Grignard.

Método de Becke y Hagen: En un matraz de 250 mL de tres bocas provisto de termómetro, embudo de adición y agitación magnética, se agregan 80 mL de metanol anhidro y 4 g (0.173 mol) de sodio metálico y se mantiene en agitación hasta que se consume todo el sodio. Entonces se agregan 4.45 g (0.139 mol) de azufre elemental. En el embudo de adición se colocan 11.54 g (0.0675 mol) de bromo benceno y se agregan gota a gota a la mezcla de reacción. Una vez que finaliza la adición la mezcla de reacción se lleva a reflujo y se mantiene así por 4 h. Después de ese tiempo se enfría la mezcla de reacción y se evapora el disolvente. El residuo se disuelve en agua y se extrae con éter etílico (3 x 50 mL). La fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico y en seguida se extrae con éter etílico nuevamente (3 x 80 mL). La fase etérea se seca con sulfato de sodio anhidro. El espectro de FT-IR de la muestra se determina aún con disolvente y se comprueba la identidad del ácido y que no se observen el pico de carbonilo a 1695 cm^{-1}. Entonces se evapora el éter y se pesa el residuo obteniéndose 8 g de ADTB. Debido a la inestabilidad del ADTB se forma la sal de plomo volviendo a disolver el ácido en etanol (100mL) y agregando lentamente una solución acuosa saturada con 9.2 g de acetato de plomo (25 mL).

Método de Bloch: En un matraz de 250 mL de 3 bocas provisto de refrigerante y adaptador para entrada de gases, se agregan 2.32 g de magnesio (0.095 mol) y entonces se procede a flamear con un mechero el sistema mientras se encuentra sometido a vacío. Una vez que se elimina toda la humedad que pudiera estar presente en el sistema, la válvula del manifold se gira hacia la entrada de argón aumentando el flujo de éste para evitar que se succione la glicerina del burbujeador, y se permite que se enfríe el sistema. Este procedimiento se repite dos veces.

Enseguida se toman con una jeringa 80 mL de éter etílico anhidro y se adicionan al sistema a través de una septa nueva. Entonces se agregan en el embudo de adición 15 g de bromobenceno (0.095 mol), previamente secado con pentóxido de fósforo y destilado, añadiendo 10 mL adicionales de éter etílico anhidro. Se sigue visualmente el consumo de magnesio y después se pone a reflujo el sistema por 3 h; pasado este tiempo se añaden 7.27 g (0.095 mol) de disulfuro de carbono en el embudo de adición y se agregan 10 mL más de éter etílico anhidro. Una vez que se finaliza la adición nuevamente se lleva a reflujo la mezcla de reacción y se mantiene así por 3 h.

Después la mezcla se lleva a temperatura ambiente y se vierte a un vaso de precipitado de 250 mL con 150 mL de agua destilada. Posteriormente se agrega ácido clorhídrico hasta alcanzar pH 1 y entonces se extrae la mezcla con éter etílico (3 x 80 mL). La fase etérea se seca con sulfato de sodio anhidro y se corre su espectro de FT-IR aún en solvente para evitar la oxidación del ditioácido. Finalmente el solvente se evapora y se pesa el residuo el cual se redisuelve en etanol (150 mL) y se agrega hidróxido de sodio acuoso (50 mL) previamente calculado con un exceso del 10% mol para preparar la sal de sodio del ditioácido.

3.3.2. Síntesis del ácido fenilditioacético (BZDTBA).

En un matraz de 250 mL de 3 bocas provisto de refrigerante y adaptador para entrada de gases, se agregan 2.13 g de magnesio (0.087 mol) y entonces se procede a flamear con un mechero de la misma manera en que se explicó anteriormente. Entonces se agregan 80 mL de éter etílico seco por medio de una jeringa. En seguida se adicionan 10 g (0.058 mol) de bromuro de bencilo al embudo de adición y nuevamente se agregan 10 mL de éter etílico seco. La mezcla de reacción se enfría con un baño de hielo y el bromuro de bencilo se añade gota a gota, mientras el refrigerante es enfriado igualmente con agua y hielo. Una vez que finaliza la adición la mezcla se lleva a reflujo por 3 h con el fin de que se consuma todo el magnesio. Al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se enfría nuevamente con hielo y se agregan 8.9 g (0.1169 mol) de disulfuro de carbono. Una vez que termina la adición se lleva a reflujo y se mantiene así por 3 h. Al término de este tiempo la mezcla se añade a 250 mL de agua destilada y se acidifica con ácido clorhídrico hasta pH 1. Después se extrae con éter etílico (3 x 80 mL)

y la fase etérea se seca con sulfato de sodio anhidro. Se corre el espectro de FT-IR aún en éter con el fin de evitar la oxidación del ditioácido. Después se evapora el solvente, se pesa el residuo y se prepara la sal del sodio al redisolver el residuo en etanol (150 mL) y posterior adición de hidróxido de sodio, previamente calculado con un exceso de 10% mol, disueltos en 50 mL de agua destilada.

3.3.3. Síntesis del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA).

En un matraz de 250 mL de 3 bocas provisto de refrigerante y adaptador para entrada de gases, se agregan 1.55 g de magnesio (0.0638 mol) y entonces se procede a flamear con un mechero de la misma manera en que se explicó anteriormente. Se agregan 100 mL de tetrahidrofurano seco por medio de una jeringa. En seguida se adicionan 10 g (0.0638 mol) de cloruro de 4-metoxibenzilo al embudo de adición e inmediatamente se agregan 10 mL de THF seco. La mezcla de reacción se enfría con un baño de hielo y el cloruro de 4-metoxibenzilo se añade gota a gota, mientras el refrigerante es enfriado igualmente con agua y hielo. Una vez que finaliza la adición la mezcla se lleva a reflujo por 3 h con el fin de que se consuma todo el magnesio. Al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se enfría nuevamente con hielo y se agregan 4.86 g (0.0638 mol) de disulfuro de carbono. Una vez que termina la adición se lleva a reflujo y se mantiene así por 3 h. Al término de este tiempo la mezcla se vierte a 250 mL de agua destilada y se acidifica con ácido clorhídrico hasta pH 1. Después se extrae con éter (3 x 80 mL) y la fase etérea se seca con sulfato de sodio anhidro. Se corre el espectro de FT-IR aún en éter con el fin de evitar la oxidación del ditioácido. Después se evapora el solvente se pesa el residuo y se prepara la sal del sodio al redisolver el residuo en etanol (150 mL) y posterior adición de hidróxido de sodio calculado con un exceso del 10% mol disueltos en 50 mL de agua destilada.

3.4. Síntesis de la sal 4-deciloxifenil, feniliodonio hexafluoruro de antimonio Ar-I^+-Ar-O-$C_{10}H_{21}$ SbF_6^- (DPPI).

La síntesis del 4-deciloxifenil feniliodonio hexafluoruro de antimonio, básicamente se puede realizar en cuatro pasos (Esquema 22), en donde el primero de ellos consiste en la preparación

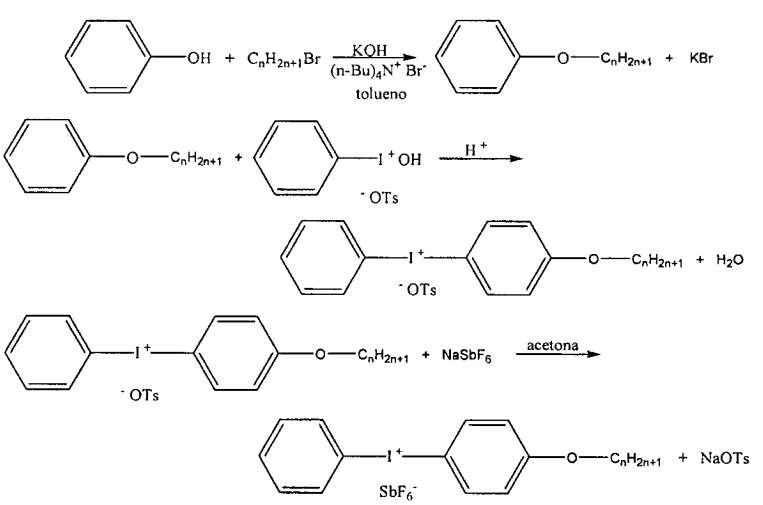
del n-decil fenil éter. En un matraz de tres bocas de 3 L provisto con un condensador con entrada de argón y un agitador magnético, se colocan 224 g (3 mol) de fenol en una solución acuosa al 88%, 221 g (1mol) 1-bromodecano, 30 g de bromuro de tetra-n-butilamonio, 224 g (3 mol) de KOH en pellets, 500 mL de agua y 500 mL de tolueno. La mezcla de reacción es puesta a reflujo con buena agitación por aproximadamente 16 h. La reacción puede ser convenientemente monitoreada por cromatografía empleando placas de sílice, n-heptano como eluente y yodo como revelador. La mezcla de reacción es enfriada y colocada en un embudo de separación en donde se separa la capa acuosa de la orgánica, la capa orgánica es lavada con 500 mL de una solución 0.5N de NaOH para remover el exceso de fenol, posteriormente la capa orgánica es lavada dos veces con 500 mL de agua y finalmente el tolueno es removido con la ayuda del rotavapor; obteniéndose un rendimiento del 98% de la reacción.

El segundo paso consiste en la síntesis de [hidroxi(tosiloxi)yodo]benceno; en un matraz de tres bocas de 1 L provisto con un termómetro y un embudo de adición en el cual se colocan 208 g (1.0 mol, 98%) de yodobenceno, el cual se le añade poco a poco y con agitación a 520 g (24 mol) de ácido peracético. La temperatura es mantenida entre 40 y 45°C con un baño de agua durante la adición. Al término de la adición la solución se torna amarilla y se mantiene a 40°C por 1 h. Después de 20 minutos el iodosobencenodiacetato empieza a precipitar y la solución se vuelve muy espesa. Manteniendo la mezcla de reacción a 40°C, se añaden 298 g (1.57 mol) de ácido p-toluensulfonico en porciones, conforme la reacción avanza, perceptiblemente la solución se vuelve más líquida y el producto [hodroxi(tosiloxi)yodo]benceno precipita. Una vez terminada la adición del ácido, la reacción es mantenida a 40 °C pos 2 h. El producto es aislado por filtración a vacío y lavado con agua y finalmente secado en una estufa de vació por toda una noche. El rendimiento es de 84 a 97%.

El tercer paso es la condensación de [hidroxi(tosiloxi)yodo]benceno con el n-decil fenil éter, para formar el 4-deciloxifenil feniliodonio tisolato. A 24.5 g (0.0625 mol) de [hidroxi(tosiloxi)yodo]benceno y a 11.7 g (0.05) de n-decil fenil éter en un matraz Erlenmeyer de 250 mL con agitación magnética se le añaden 5 mL de acetonitrilo seguido de 1.5 mL de ácido acético glacial como catalizador. En la adición del ácido un color verde oscuro es formado debido a formación de un complejo de transferencia de electrón. La mezcla de

reacción es calentada con agitación a 40 °C en un baño de agua por 2 h. Durante este tiempo se observa inicialmente que la mezcla de reacción es no homogénea, pero conforme avanza la reacción, se forma una solución homogénea de color amarillo fuerte. La solución es enfriada y se le agregan 150 mL de agua. El producto el cual cristaliza de una solución aceitosa en agitación, es aislado por filtración a vació y lavado perfectamente con agua y un poco de n-heptano. Finalmente es secado en una estufa de vació por toda la noche, obteniendo un rendimiento del 95% (27.5 g).

El cuarto y ultimo paso para la obtención del 4-deciloxifenil feniliodonio hexafluoruro de antimonio es la metatesis de 4-deciloxifenil feniliodonio tisolato con $NaSbF_6$. A 783.4 g (1.28 mol) de 4-deciloxifenil feniliodonio tosilato y 333.6 g (1.28 mol) de $NaSbF_6$ se añaden 1600 mL de acetona, la mezcla en puesta en agitación por 1 h a temperatura ambiente. El tosilato de sodio es separado por filtración y el volumen de acetona es reducido con el rotavapor a aproximadamente 1/3 del volumen original. Entonces la solución de acetona es vertida en agua destilada. La capa acuosa es decantada del aceite formado y el aceite es lavado con agua destilada (3 X 1000 mL). El aceite precipita enfriando la solución con agitación. El producto es purificado disolviéndolo en una mínima cantidad de metanol y lavando con una gran cantidad de agua destilada. El aislamiento del producto es por filtración y lavado con agua destilada y secado en una estufa de vació a 40 °C por una noche. El rendimiento fue de 82-94%.



Esquema 22. Síntesis de la sal de diariliodonio 4-deciloxifenil feniliodonio hexafluoruro de antimonio (DPPI).

3.5. Polimerización redox en masa de óxido de ciclohexeno promovida por el ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio.

Se realizaron diferentes experimentos, en dos de ellos se vario la concentración del ácido ditiobenzóico (ADTB) manteniendo constante (~ 1% en mol) la concentración de la sal de diariliodonio (DPPI) en óxido de ciclohexeno: en el primero, el ADTB se agrego en gotas y en el otro se elaboro una solución madre de ADTB en óxido de ciclohexeno, ambos experimentos se realizaron en atmósfera inerte a una temperatura de -20°C. En el primer caso, se peso en un vial provisto de una septa 1 g de óxido de ciclohexeno y 0.186 g de DPPI enfriado en un baño de acetona-hielo seco a -20°C, posteriormente se le añaden diferentes cantidades de ADTB. En el segundo caso se elaboro una solución madre de ADTB en óxido de ciclohexeno, la cual fue puesta en atmósfera inerte; ésta solución fue agregada en cantidades medidas a un vial previamente pesado con 1 g de óxido de ciclohexeno y 0.186 g de DPPI a -20°C.

En otro experimento se vario el contenido de DPPI añadiendo alícuotas medidas de una solución previamente preparada de DPPI en óxido de ciclohexeno, manteniendo la concentración de ADTB constante (~ 1% en mol) en otro vial con óxido de ciclohexeno en cual es enfriado en un baño de acetona-hielo seco a -20°C. Los polímeros obtenidos se disuelven en cloroformo y se precipitan en metanol. Este procedimiento se repite hasta que el metanol en el que se precipita el polímero no se colorea rosado. El polímero se filtra y se seca a vació y se determina sus espectros de RMN ^{1}H, FT-IR y UV. También se seleccionaron ciertas muestras para medir su peso molecular por GPC y su Tg por medio de DSC.

Solución 1 (ADTB)		**Solución 2 (DPPI)**	
CHO (g)	2.9073	CHO (g)	5.8355
CHO (L)	0.003	CHO (L)	0.006
ADTB (g)	0.286	DPPI (g)	1.0208
ADTB (g/mol)	154.24	DPPI (g/mol)	673.1286
M	0.61808437	M	0.25275012

Tabla 2. Composición molar de soluciones 1 y 2 empleadas para realizar las polimerizaciones catiónicas en masa.

3.6. Polimerización redox en solución de óxido de ciclohexeno promovida por el ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio.

En un matraz de tres bocas de 500 mL, provisto de refrigerante, termómetro y agitación magnética, se añadieron 200 mL de cloroformo, 20 g (0.3056 moles totales) de óxido de ciclohexeno, 2.5 g (0.0037 mol) de DPPI y 2.35 g (0.0152 mol) de ADTB disueltos en otros 10 g de óxido de ciclohexeno. La mezcla obtenida se deja en agitación por dos horas a temperatura ambiente y después se concentra en el rotavapor. Para aislar el polímero se añade gota a gota esta solución en 500 mL de metanol; este procedimiento se repite en varias ocasiones para obtener el polímero libre de compuestos orgánicos; para su análisis por DSC, RMN ^{1}H, UV-Vis y GPC.

3.7. Polimerización radicálica de estireno en presencia de polióxdo de ciclohexeno funcionalizado con ácido ditiobenzóico.

En un tubo pyrex de ignición previamente estirado del cuello con el soplete (Figura 1), se coloca 1 mL de una solución madre de diferentes concentraciones (2.5, 5, 10 y 15 % en peso) del polióxido de ciclohexeno (POCH) en estireno (secado con sodio y destilado) y 1 mL de una solución madre de AIBN en estireno. Los tubos son tapados con una septa y se someten a enfriamiento con nitrógeno líquido; posteriormente con la ayuda de una bomba de alto vacío son desgasificados; esto se repite en tres ocasiones para asegurar que no exista oxígeno en el sistema. Una vez que el sistema se encuentra a temperatura ambiente se calienta en un baño de temperatura controlada a 65°C por un tiempo determinado.

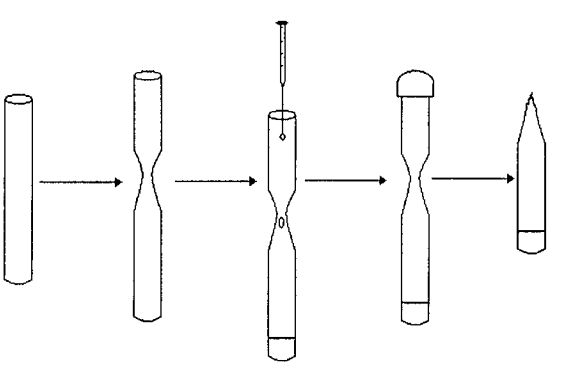


Figura 1. Preparación de tubos para la polimerización de estireno en presencia del POCH injertado.

La cinética de polimerización es monitoreada sacando tubos a diferentes tiempos (Tabla 3); dichos tubos son quebrados y se disuelve el contenido de los mismos con el mínimo de cloroformo; el material disuelto es precipitado en 125 mL de metanol, filtrado, secado en una estufa de vacío y finalmente pesado para determinar la conversión de la reacción de polimerización y para su análisis por FT-IR, RMN ^{1}H, DSC y GPC.

	Blanco	Concentración 2.5%	Concentración 5%	Concentración 10%	Concentración 15%	Tiempo (Hrs)
D	EA-DB	EA-D1	EA-D2	EA-D3	EA-D4	18
H	EA-HB	EA-H1	EA-H2	EA-H3	EA-H4	15
G	EA-GB	EA-G1	EA-G2	EA-G3	EA-G4	13
F	EA-FB	EA-F1	EA-F2	EA-F3	EA-F4	11
C	EA-CB	EA-C1	EA-C2	EA-C3	EA-C4	9
B	EA-BB	EA-B1	EA-B2	EA-B3	EA-B4	6
A	EA-AB	EA-A1	EA-A2	EA-A3	EA-A4	3
E	EA-EB	EA-E1	EA-E2	EA-E3	EA-E4	2
		1	2	3	4	

Tabla 3. Identificación de tubos de polimerización de estireno en presencia del POCH injertado con ADTB.

Algunas muestras seleccionadas fueron purificadas mediante precipitación selectiva del poliestireno, disolviendo dichas muestras en cloroformo y precipitando en hexano posteriormente fueron filtradas y lavadas (3 x 30 mL) con hexano y finalmente secadas a vació para su análisis por RMN ^{1}H.

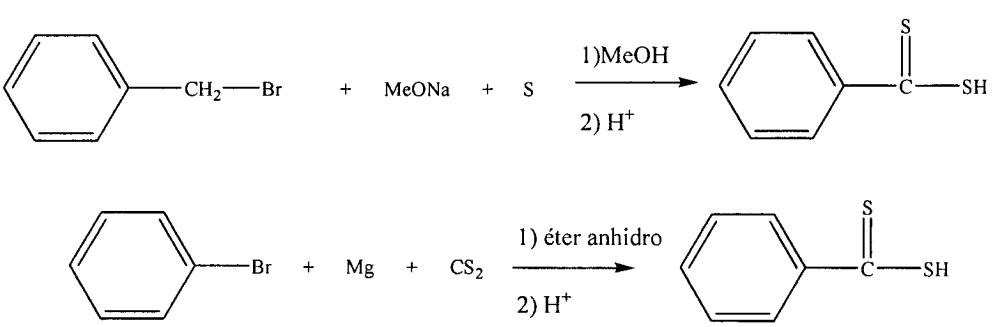
CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Síntesis de ditioácidos (agentes de transferencia).

4.1.1. Síntesis del ácido ditiobenzóico (ADTB).

Este compuesto se preparó por dos métodos diferentes: por sulfuración oxidativa y por el método del reactivo de Grignard (Esquema 23). En el primero de los métodos el ditioácido se prepara en medio altamente alcalino en presencia de azufre elemental. Los rendimientos obtenidos en los diferentes experimentos de esta reacción fueron de bajo a moderados (35-55%). Se encontró que al término de la reacción es necesario extraer con éter los residuos de bromuro de bencilo y otros materiales orgánicos solubles en éter formados durante la reacción. El azufre remanente se filtra y el disolvente se evapora quedando únicamente la sal de sodio del ácido ditiobenzóico. Enseguida se acidifica la fracción acuosa con ácido clorhídrico desprendiéndose un líquido color púrpura que es extraído con éter, y secado con sulfato de sodio anhidro, para su análisis por FT-IR (Figura 2) y RMN H^1 (Figura 3). Al acidificar, inmediatamente se desprende un olor penetrante característico de los compuestos de azufre.



Esquema 23. Rutas de síntesis empleadas para el ácido ditiobenzóico.

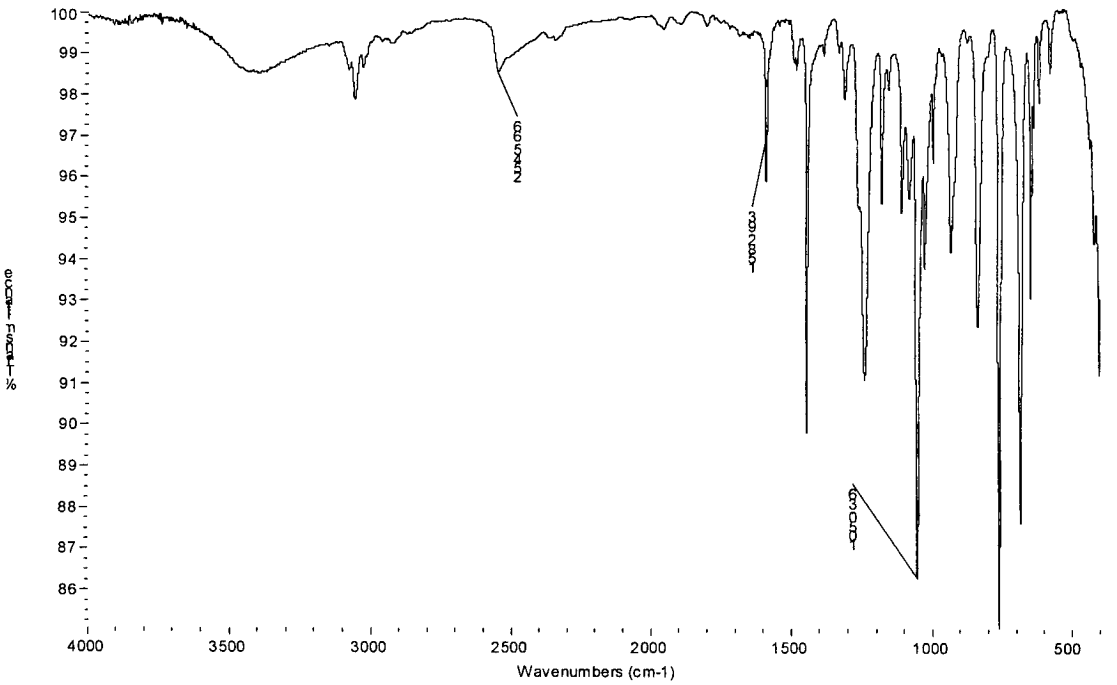


Figura 2. Espectro de FT-IR del ácido ditiobenzóico.

El espectro de FT-IR fue corrido en pastilla de KBr; en el se pueden apreciar las bandas: 3145 cm^{-1} (C-H aromático); 2545 cm^{-1} (S-H); 1582 cm^{-1} (C-C aromático); 1050 cm^{-1} (C-S).

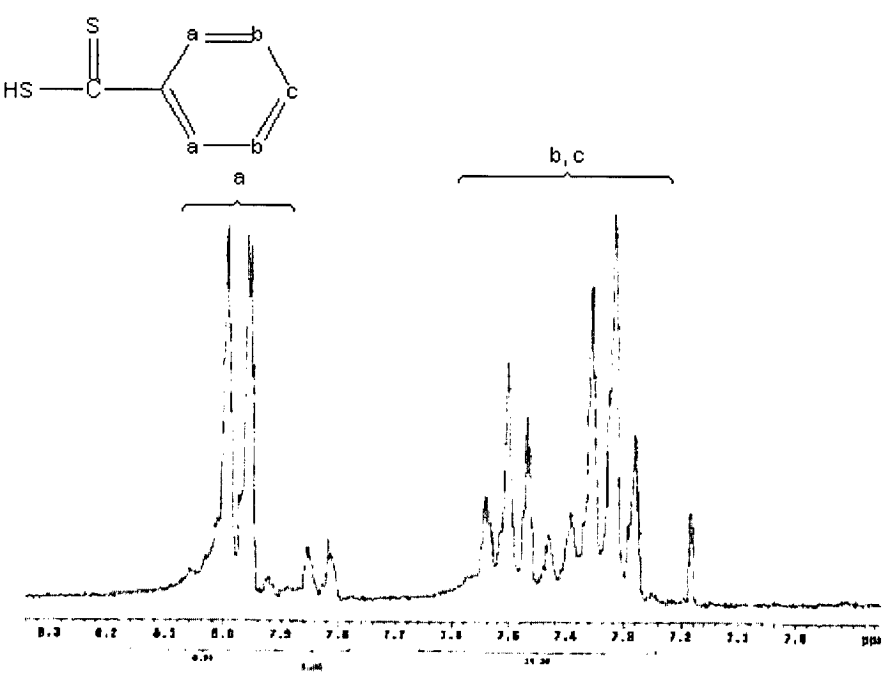


Figura 3. Espectro de RMN ^{1}H del ácido ditiobenzóico (ADTB).

En el espectro de RMN ^1H fue adquirido sobre $CDCl_3$ con TMS como referencia, en donde se observan los desplazamientos químicos: 8.0 ppm (1H, d, Ar-H), 7.5 ppm (2H, t, Ar-H); 7.35 ppm (2H, t, ArH).

Al evaporar el disolvente y correr su espectro de FT-IR, se encontró que si a la muestra se le evaporaba todo el disolvente y se corría su espectro este presentaba un pico muy intenso 1695 cm^{-1} correspondiente a un grupo carbonilo (Figura 4).

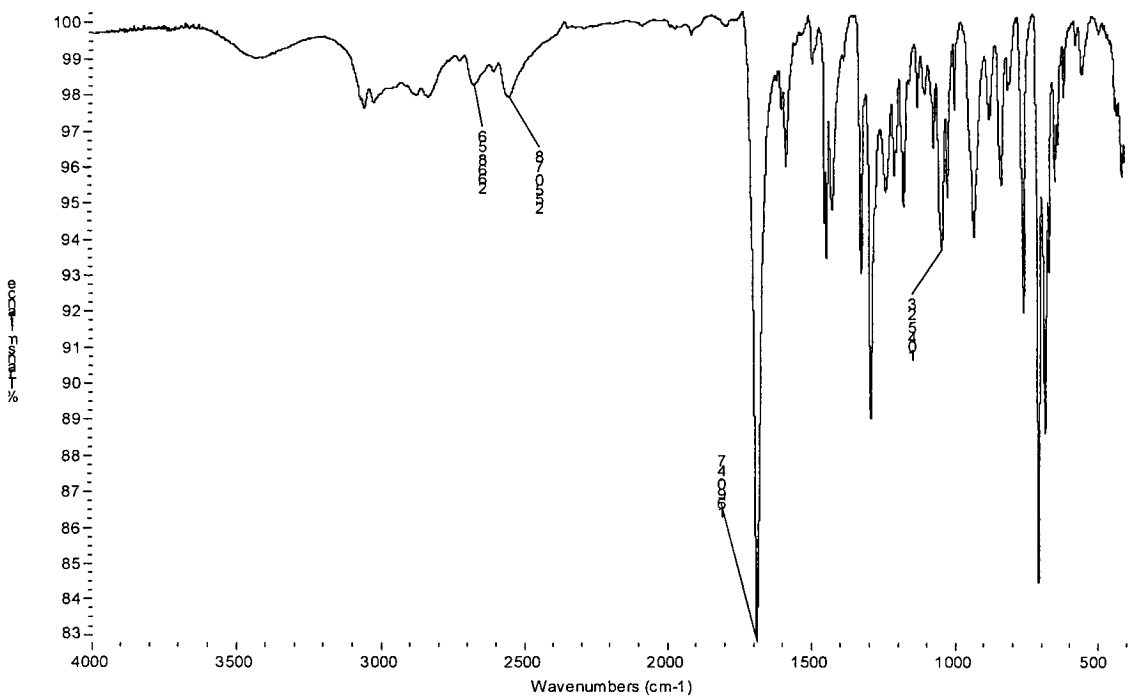


Figura 4. Espectro de FT-IR del ácido ditiobenzóico oxidado.

Por otro lado, si la muestra se conservaba en disolvente y se corría su espectro en solvente, permitiendo que se evaporara al momento de realizar la corrida, el pico a 1695 cm^{-1} no aparecía. Esto nos confirmó el hecho de que el ácido ditiobenzóico se oxida rápidamente cuando no esta disuelto en solvente o a la forma de una sal. Al comparar el espectro del compuesto preparado con el pico a 1695 cm^{-1} con los compuestos de la biblioteca del espectrómetro de FT-IR, se encontró que correspondía al ácido tiobenzóico.

Esta tendencia a oxidarse del ácido ditiobenzóico representó un gran problema tanto para tratar de purificar el compuesto, como para su posterior manipulación. Se trató de purificar el

compuesto por cromatografía en columna y se encontró que solo unas cuantas fracciones iniciales no mostraban el pico de carbonilo. Tampoco se pudo destilar (a vació) el compuesto dado que al tener que aplicar una gran cantidad de calor, el compuesto se solidificaba antes de destilar. Por lo tanto se decidió tratar de manipular rápidamente el ditioácido una vez que se evaporaba el disolvente y mantenerlo ya sea en el disolvente o la forma de la sal de sodio cuando no se estaba utilizando.

Al intentar el método de reactivo de Grignard se obtuvieron mejores resultados en cuanto a rendimiento ya que anduvieron alrededor de 52-64%. Las mismas observaciones que en el método anterior se encontraron para este método. En la preparación del ADTB por este método se requieren condiciones altamente anhidras. Se probaron dos tipos de solventes secos: THF y éter etílico. Se encontró que en THF se obtuvieron mejores rendimientos que en éter (64% contra 52%) aunque se observó un consumo más rápido del magnesio en éter que en THF.

Al finalizar la reacción se acidificó la mezcla de reacción con dos tipos de ácido, en experimentos diferentes: el ácido fórmico y acido clorhídrico. Se encontró que era mejor acidificar con ácido clorhídrico, ya que al acidificar con ácido fórmico dado que es soluble tanto en agua como en éter, siempre quedaban pequeñas trazas del ácido, lo cual fue comprobado por el pico del carbonilo en el espectro de IR del ditioácido (Figura 2).

4.1.2. Síntesis del ácido fenilditioacético (BZDTBA).

Este compuesto se preparó por el método de Grignard haciendo reaccionar el bromuro de bencilo con magnesio, en condiciones anhidras con disulfuro de carbono. Después de acidificar se obtiene el compuesto deseado aunque mezclado con un producto que se separa del ditioácido por solubilidad selectiva en hexano, para su posterior análisis por FT-IR y RMN ^{1}H (Figura 5 y 6 respectivamente).

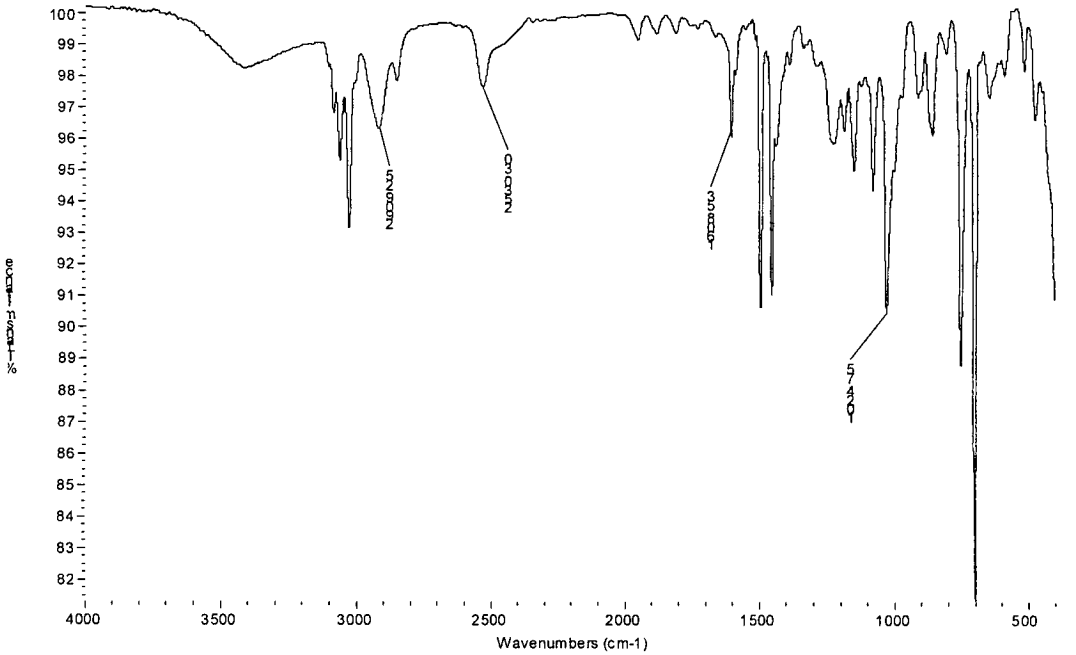


Figura 5. Espectro de FT-IR del ácido fenilditioacético (BZDTBA).

El espectro de FT-IR se corrido en pastilla de KBr, en el se observan las bandas: 3145 cm^{-1} (C-H aromático); 2530 cm^{-1} (S-H); 1602 cm^{-1} (C-C aromático); 1024 cm^{-1} (C-S).

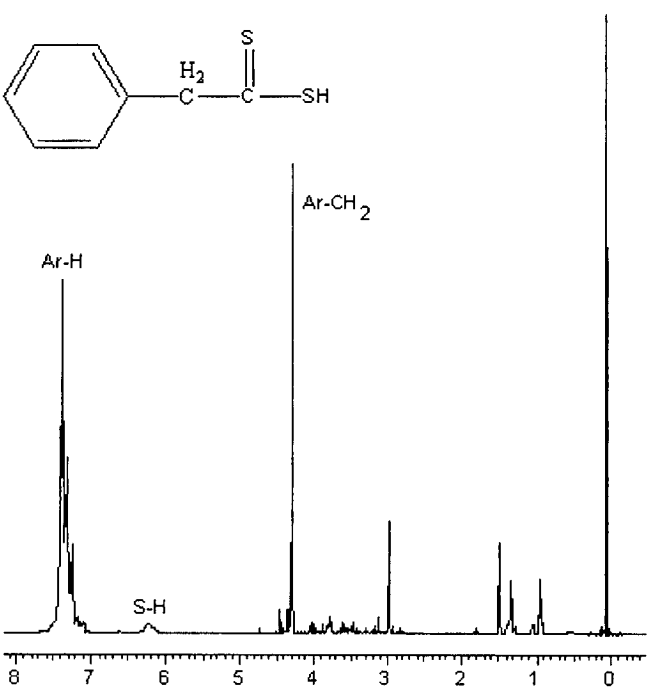
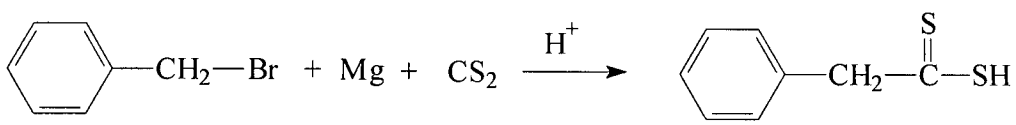


Figura 6. Espectro de RMN ^{1}H del ácido fenilditioacético.

El espectro de RMN ^1H empleando $CDCl_3$ con TMS como referencia se aprecian los desplazamientos químicos: 7.4 ppm (5H, m, Ar-H), 6.2 ppm (1H, b, S-H), 4.25 ppm (2H, s, Ar-CH_2).

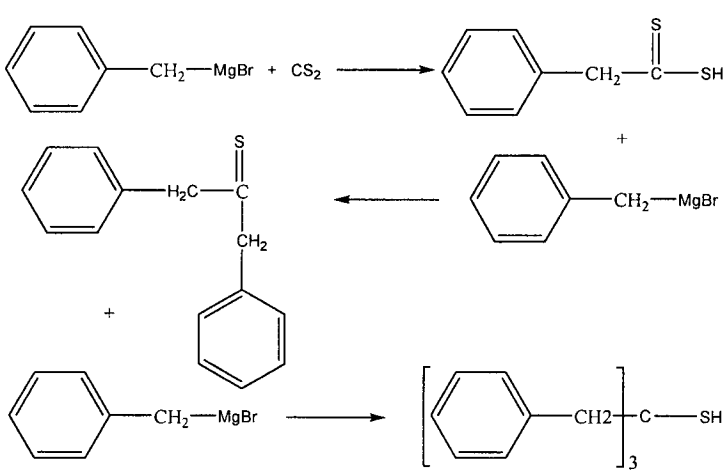
En el caso del BZDTBA se probó igualmente su preparación tanto en éter como en THF seco y se encontró que en éter se consume más rápido y totalmente el magnesio que en el THF. En este último solvente no se consume totalmente el magnesio y se observa una ligera coloración negra en éste. Los rendimientos variaron de 35-48 % en éter mientras que en THF los rendimientos fueron de 28-35%.



(33)

Esquema 20. Síntesis del ácido 4-fenilditioacético (BZDTBA).

Es bien conocido que dada la alta reactividad de los reactivos de Grignard estos pueden seguir reaccionando con el producto resultante hasta que ya no haya posibilidad de reacción. En nuestro caso se observó que un sólido precipitaba al evaporar el éter, totalmente del BZDTBA. El residuo se redisolvió en varios disolventes y se encontró que en hexano precipitaba este sólido. Los espectros de RMN H^1 y FT-IR confirman que se trata del tiol terciario.



Esquema 24. Formación del triol terciario.

Una vez que se eliminó el tiol terciario mediante precipitación en hexano se encontró por FT-IR (Figura 7) que el BZDTBA es un poco más estable que el ADTB, aunque también sufre oxidación al compuesto ácido feniltioacético.

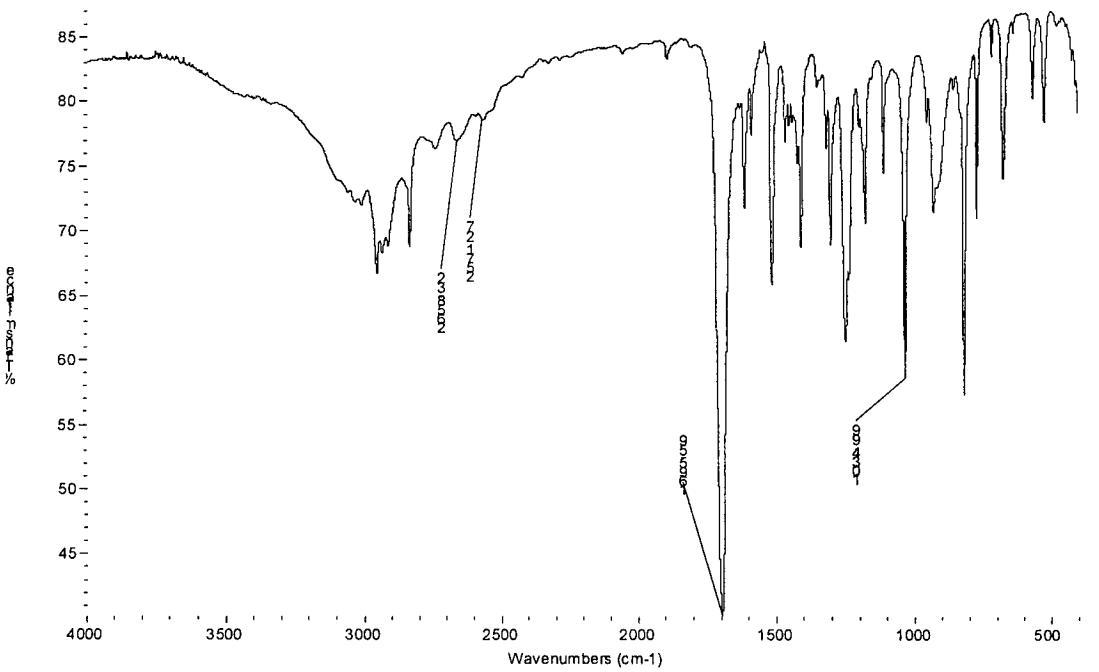
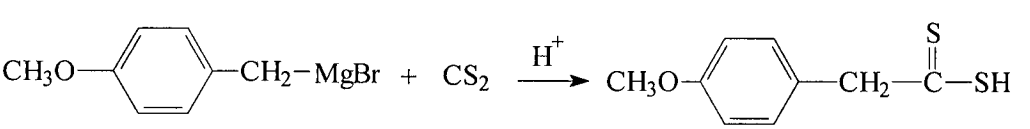


Figura 7. Espectro de FT-IR del ácido feniltioacético (BZDTBA oxidado).

La caracterización del BZDTBA se realizó por RMN H^1 (Figura 6) y FT-IR (Figura 5) y las señales obtenidas por ambas técnicas coinciden con las reportadas para este compuesto.

4.1.3. Síntesis del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA).

La síntesis de este compuesto se realizó de una manera análoga al BZDTBA, utilizando el cloruro de 4-metoxibencilo como materia prima y magnesio para formar el correspondiente reactivo de Grignard tanto en éter como en THF seco. Al contrario que en el caso del BZDTBA el magnesio se consumió completamente en THF mientras que en éter permaneció casi todo el magnesio aún después de mantener el reflujo por 8 h.



Esquema 25. Síntesis del ácido metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA).

Después de hidrolizar y extraer con éter se encontró que el rendimiento de esta reacción fue del 15 %; su espectro de FT-IR y RMN ^{1}H son mostrados en las figuras 8 y 9 respectivamente. Al igual que en el caso de BZDTBA se observa la formación del tiol terciario aunque en este caso en mayor proporción que en el BZDTBA. Lo anterior puede deberse al efecto que ejerce el grupo metoxi sobre el anillo aromático.

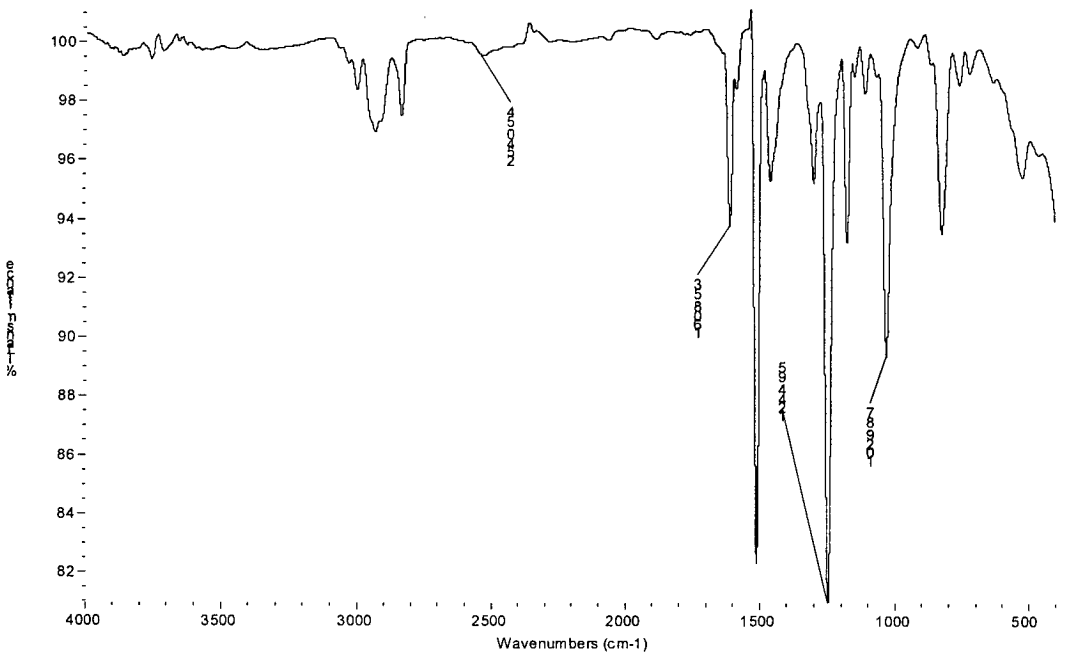


Figura 8. Espectro de FT-IR del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA).

El espectro de FT-IR corrido en pastilla de KBr muestra las bandas: 3145 cm^{-1} (C-H aromático); 2540 cm^{-1} (S-H); 1608 cm^{-1} (C-C aromático); 1248 cm^{-1} (C-O); 1029 cm^{-1} (C-S).

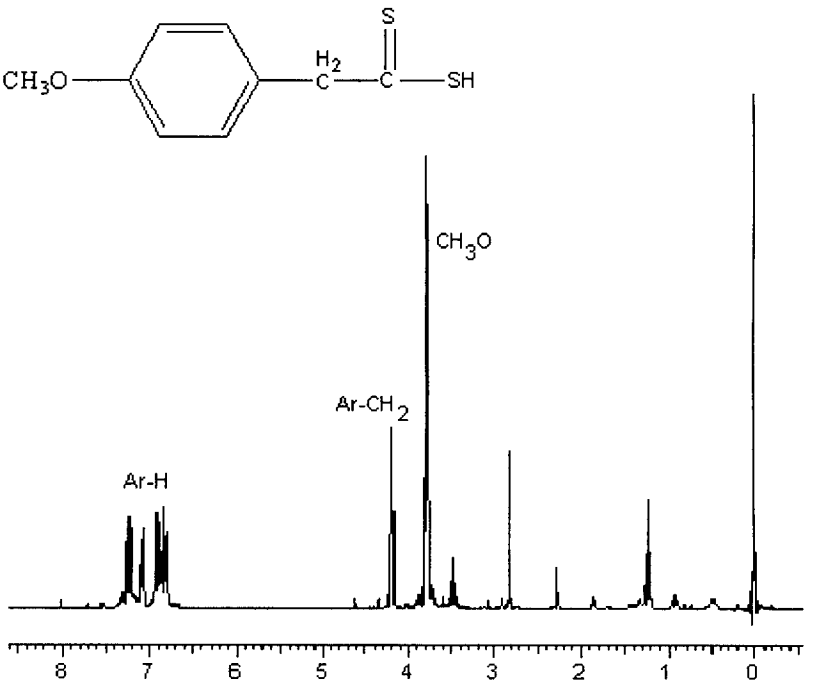
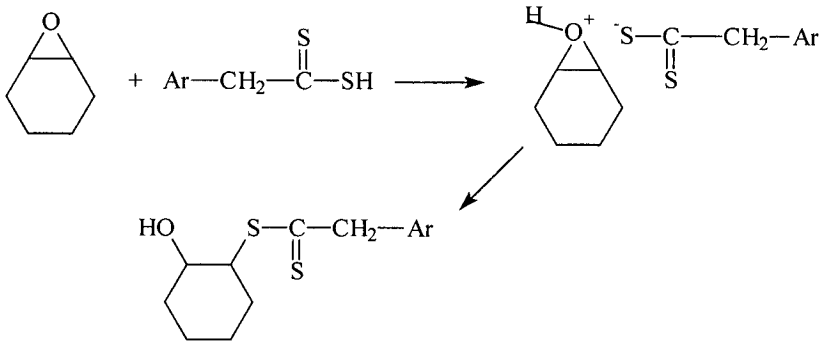


Figura 9. Espectro de RMN ^{1}H del ácido 4-metoxifenilditioacético (4-MeOBZDTBA).

El espectro de RMN ^{1}H en $CDCl_3$ con TMS como referencia muestra los desplazamientos químicos: 7.2 ppm (2H, d, Ar-H), 6.8 ppm (2H, d, Ar-H); 4.2 ppm (2H, s, Ar-$\underline{CH_2}$); 3.8 ppm (3H, s, $\underline{CH_3}$O-Ar).

4.2. Polimerizaciones catiónicas de monómeros epóxicos en presencia de los agentes RAFT sintetizados.

Una vez que se prepararon los diferentes ditioácidos se procedió a realizar el estudio de polimerización de los monómeros epóxicos en la presencia de estos agentes. Inicialmente se había propuesto que al mezclar el óxido de ciclohexeno con el ditioácido, éste podría reaccionar con el monómero para formar el siguiente compuesto:



Esquema 26. Reacción del óxido de ciclohexeno con el ditioácido.

Una vez que reaccionara este compuesto con el monómero epóxico se mezclaría con la sal de diariliodonio y se irradiaría con luz UV para formar el polímero. Sin embargo, se observó que al mezclar el ácido ditiobenzóico con el monómero y agregar la sal de iodonio, sucedía una reacción violenta y exotérmica de polimerización aún antes de irradiar con luz UV. Se realizó un estudio en el cual solo se agregó el ácido ditiobenzóico al monómero y se esperó por un tiempo para saber si dada la naturaleza ácida del ácido ditiobenzóico (pKa 2.2), éste podría iniciar por si mismo la polimerización del óxido de ciclohexeno.

Se agregó el compuesto en diferentes concentraciones al monómero bajo condiciones de atmósfera inerte (Ver Tabla 4) y se esperó por más de 12 horas sin observarse polimerización alguna. Después se calentaron las mismas muestras hasta 50 °C igualmente en atmósfera inerte por 8 horas y posteriormente se calentó hasta 70 °C sin observarse polimerización. En los espectros de FT-IR corridos a las muestras, se puede observar como al incrementarse la concentración del ácido ditiobenzóico se observa un aumento en el pico a 3400 cm^{-1} que corresponde a alcoholes y en 735 cm^{-1} de aromáticos. Con lo cual se comprobó la reacción antes mencionada en el Esquema 26 de adición sobre el grupo epóxido. En los espectros de FT-IR (Figura 10) se observa claramente que los picos de lo que es el óxido de ciclohexeno se mantienen todo el tiempo y solo se observa el aumento antes mencionado del pico de OH y el de aromáticos, por lo que podemos concluir que no se da ningún tipo de polimerización y el ADTB solo reacciona con el óxido de ciclohexeno en la medida de su concentración sin observarse polimerización.

Experimento EA-01A

Muestra	CHO (g)	ADTB (gotas)	ADTB (g)	CHO (moles)	ADTB (moles)	% en mol de ADTB
1	2.0642	1	0.0133	0.02103107	8.6229E-05	0.41000878
2	2.4064	2	0.0266	0.02451758	0.00017246	0.70340768
3	1.9932	3	0.0399	0.02030769	0.00025869	1.27384124
4	1.9948	4	0.0532	0.02032399	0.00034492	1.69709268
5	2.0645	5	0.0665	0.02103413	0.00043115	2.04974599
Blanco	2.4577					
1 gota ADTB (g)	CHO (g/mol)	ADTB (g/mol)				
0.0133	98.15	154.24				

Tabla 4. Variación de la concentración de ADTB en óxido de ciclohexeno en atmósfera inerte.

A continuación se presentan los espectros de FT-IR de muestras seleccionadas de este estudio. Es posible ver el incremento de la banda de OH en la región de 3500 cm^{-1}. Lo anterior demuestra que existe una reacción entre el óxido de ciclohexeno (CHO) y el ácido ditiobenzóico (ADTB), en donde el anillo epóxico es abierto (Esquema 26).

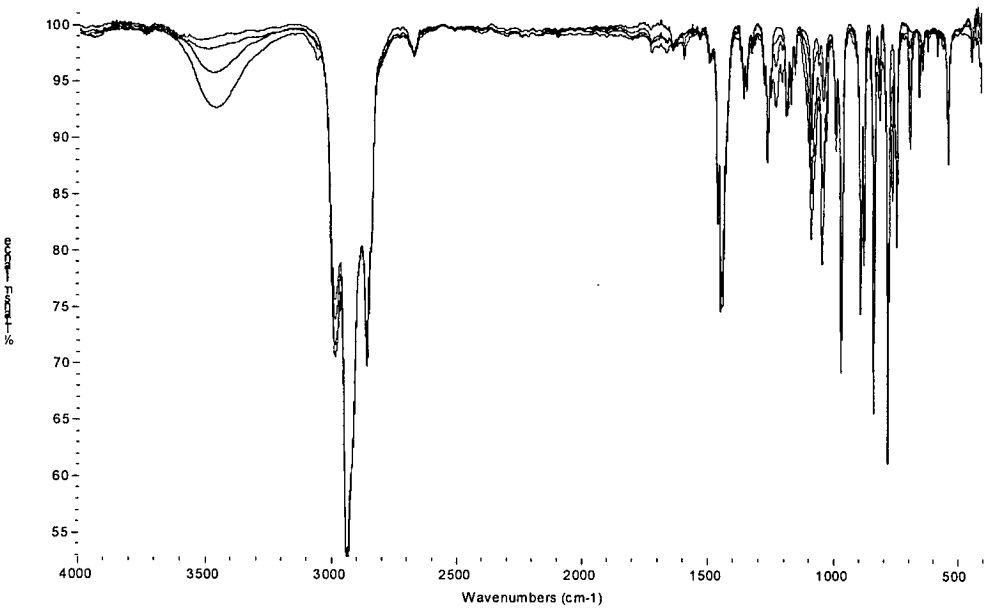
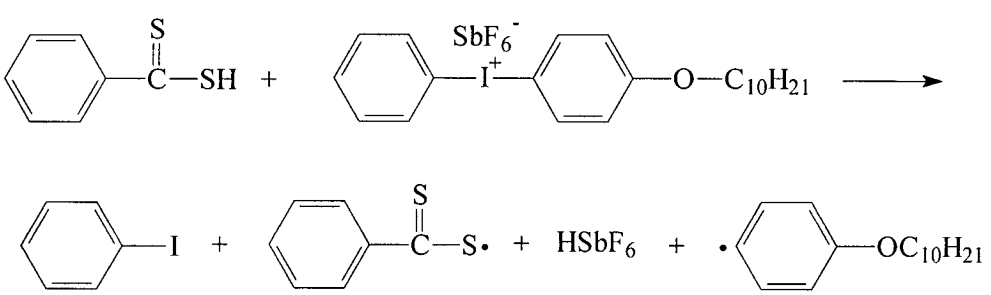


Figura 10. Espectros de FT-IR después de agregar ADTB al óxido de ciclohexeno incrementando la concentración del ADTB.

Después de este estudio se llegó a la conclusión que la reacción de polimerización en presencia del ácido ditiobenzóico y la sal de iodonio DPPI, se debía a que sucedía una reacción tipo redox entre el ácido ditiobenzóico que podía actuar como agente reductor, mientras que la sal DPPI era el agente oxidante.

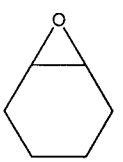


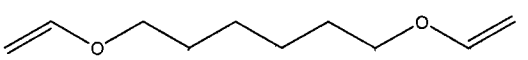
Esquema 27. Reacción redox del ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio.

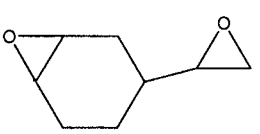
El super ácido HSbF6 resultante puede iniciar fácilmente la polimerización catiónica del óxido de ciclohexeno (Monómero 1). Al realizar una búsqueda bibliográfica, encontramos que no existe nada reportado en la literatura que involucre al par redox ditioácido-sal de diariliodonio,

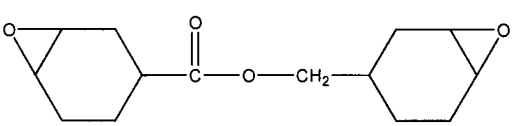
por lo que este tipo de polimerización es totalmente novedoso. Esta reacción resultó de beneficio para nuestros fines ya que se conoce que los ditioésteres y ditioácidos son inestables a la luz UV [53-54]. Entonces, en este caso se logró un polímero funcionalizado con el ditioácido sin necesidad de irradiar con luz UV.

Experimentos preliminares nos mostraron que la reacción redox se daba de la misma manera al utilizar diferentes monómeros polimerizables catiónicamente como el 1,6-hexametilendivinil éter (Monómero 2); el 4-vinil-1-ciclohexeno diepóxido (Monómero 3) y el 3,4-epoxiciclohexilo 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (Monómero 4).


Monómero 1


Monómero 2


Monómero 3



Monómero 4

Esquema 28. Monómeros empleados.

Aquí hay que comentar que la reactividad de los diferentes monómeros varió en cada caso desde altamente exotérmica para el óxido de ciclohexeno hasta una reacción lenta y sin desprendimiento de calor para el 3,4 epoxiciclohexilo 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (Tabla 5). Los polímeros fueron purificados por precipitación y su rendimiento se calculo gravimétricamente.

	Solo ADTB	Con ADTB + DPPI
Monómero 1	No polimeriza	Polimerización exotérmica instantánea se obtiene polímero soluble (75% conversión)
Monómero 2	No polimeriza	Polimeriza lentamente, se obtiene polímero entrecruzado (85 % conversión)
Monómero 3	No polimeriza	Polimeriza exotérmicamente, se obtiene polímero entrecruzado (68 % conversión)
Monómero 4	No polimeriza	Polimeriza lentamente, se obtiene 10 % de gel (35% conversión)

Tabla 5. Resultados de las polimerizaciones de diferentes monómeros.

El óxido de ciclohexeno es el epóxido cíclico mas reactivo debido a la tensión generada en el biciclo y debido a que es un monómero monofuncional, al polimerizar, se obtienen polímeros lineales solubles en disolventes orgánicos. Debido a esta tensión angular las polimerizaciones catiónicas que realizamos con este monómero fueron altamente exotérmicas y con conversiones relativamente altas. En el caso del monómero 2, el éter divinílico se obtuvo alta conversión y aunque se conoce que los vinil éteres son en ocasiones aún más reactivos que el óxido de ciclohexeno, encontramos que en este caso la reacción se dio de una manera lenta sin observarse desprendimiento de calor. Para el monómero 3, el 4-vinil-dipoexiciclohexano se tuvieron polimerizaciones exotérmicas pero con bajas velocidad de polimerización y conversiones moderadas. Para el 3,4-epoxiciclohexilo 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (Monómero 4), se encontró baja conversión y baja velocidad de reacción. Se obtuvo una fracción entrecruzada y una fracción soluble. Este monómero es ampliamente utilizado en la industria en aplicaciones de fotocurado aunque la principal desventaja de éste es su baja reactividad.

Después se evaluó preliminarmente la actividad de los tres ácidos ditiobenzóicos usando óxido de ciclohexeno como monómero y DPPI como sal de diariliodonio, usando exactamente las mismas condiciones de reacción para cada uno de ellos. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos:

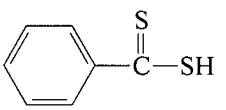
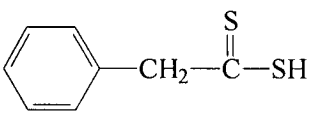
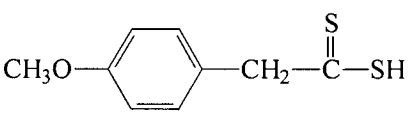
Ácido Ditiobenzóico al 1%molar, relativo al óxido de ciclohexeno	Resultados de la polimerización en presencia de DPPI al 1 % molar en óxido de ciclohexeno
	Polimeriza exotérmicamente, se obtiene polímero soluble en 80 % conversión
	Polimeriza exotérmicamente, se obtiene polímero soluble en 72 % conversión
	Polimeriza exotérmicamente, se obtiene polímero soluble en 75 % conversión

Tabla 6. Polimerización del óxido de ciclohexeno con diferentes ditioácidos.

De los resultados obtenidos podemos deducir que en todos los casos se da la reacción redox entre el ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio. Las conversiones obtenidas son relativamente similares aunque mayores para el caso del ácido ditiobenzóico. Nuestra intención al variar la estructura del ácido era ver si el potencial de reducción de estos compuestos era parecido o si había diferencias significativas en el mismo, pero observamos que dado que las sales de diariliodonio son agentes oxidantes fuertes, es difícil ver diferencias en las propiedades de reducción de los ácidos ditiobenzóicos. Considerando que todos los ácidos exhibieron más o menos la misma actividad, se seleccionó el ADTB para realizar un estudio más completo de la reacción redox de polimerización teniendo en cuenta que los reactivos para preparar este, son más accesibles y más baratos.

Debido a la alta reactividad del óxido de ciclohexeno se seleccionó este monómero para llevar a cabo estudios de polimerización redox en los cuales se trataría de determinar la relación óptima sal de onio-ditioácido. Se varió la concentración del ADTB desde exceso de la sal de yodo, hasta equimolecular, y exceso del ADTB. Aquí se procedió a pesar una gota de ADTB, registrar su peso y posteriormente agregar una cantidad determinada de gotas a diferentes viales en los cuales previamente se había pesado una cantidad fija de DPPI (~ 0.160 g, ~ 1% mol) y 2 g de óxido de ciclohexeno (CHO).

Experimento EA-01B

muestra	CHO (g)	ADTB (gotas)	ADTB (g)	CHO (moles)	Relación ADTB/DPPI
1	2.035	1	0.0133	0.02073357	0.4552421690
2	1.8571	2	0.0266	0.01892104	1.0200944887
3	2.064	3	0.0399	0.02102904	1.2323434435
4	2.4402	4	0.0532	0.02486195	2.1011769756
5	1.9238	5	0.0665	0.01960061	1.5037144177
6	2.2097	6	0.0798	0.0225135	2.3451869145
7	1.7421	7	0.0931	0.01774936	3.8548731845
8	1.7555	4	0.0532	0.01788589	1.957618083
blanco	1.9303			0.01966684	

Tabla 7. Variación del ADTB en óxido de ciclohexeno con 1% mol de DPPI.

Experimento EA-01B (continuación)

muestra	ADTB (moles)	% en mol de ADTB	DPPI (g)	DPPI Moles	% en mol de DPPI
1	8.6229E-05	0.415891951	0.1275	0.00018941	0.91356201
2	0.00017246	0.911464239	0.1138	0.00016906	0.89350962
3	0.00025869	1.230145522	0.1413	0.00020992	0.99821647
4	0.00034492	1.387329103	0.1105	0.00016416	0.66028148
5	0.00043115	2.199657239	0.193	0.00028672	1.46281582
6	0.00051738	2.298067935	0.1485	0.00022061	0.97990822
7	0.0006036	3.400712264	0.1054	0.00015658	0.88218525
8	0.00034492	1.928430918	0.1186	0.00017619	0.98509047
blanco			0.105	0.00015599	0.79315259

Tabla 8. Variación del ADTB en óxido de ciclohexeno con 1% mol de DPPI. (continuación).

Los resultados obtenidos de conversión y pesos moleculares se muestran en la Tabla 9. En estos se puede observar que se obtuvieron conversiones con valores intermedios entre 53 y 76% y en los casos de la muestras EA-01B3 y EA-01B4, se obtuvieron oligómeros que no

precipitaron en metanol. Los pesos moleculares Mw de las diferentes muestras fueron del orden de 10,000 hasta 17,000 Daltons. Las polidispersidades resultaron en este caso muy bajas 1.66-1.913, lo que nos indica que la mayoría de las cadenas poliméricas son aproximadamente del mismo peso molecular. En el caso de la muestra EA-01B7 se obtuvieron oligómeros de bajo peso molecular en bajas conversiones.

Experimento EA-01B

muestra	Mn	Mw	Mw/Mn	% conversión
EA-01B1	5317	10148	1.908	55.2383292
EA-01B2	4831	9244	1.913	53.6481611
EA-01B5	9443	16151	1.71	60.2141595
EA-01B6	10221	17038	1.667	76.5262253
EA-01B7	3318	5580	1.682	4.25922737
EA-01B8	3153	5559	1.763	55.1352891

Tabla 9. Resultados de experimento EA-01B.

A continuación podemos ver los cromatogramas normalizados de GPC (Figura 11) de las diferentes muestras y podemos observar que muestran una distribución monomodal con pesos moleculares Mw de entre 10,000 a 17,000 Daltons con excepción de la muestra EA-01B7 que muestra un peso molecular de 5,580 Daltons. Esta muestra contiene la mayor proporción de ADTB. Estos pesos moleculares relativamente bajos son típicos de las polimerizaciones catiónicas. Por ejemplo, Crivello[47] reporta pesos moleculares de 14,000-20,000 en fotopolimerizaciones de óxido de ciclohexeno usando la misma sal de diariliodonio.

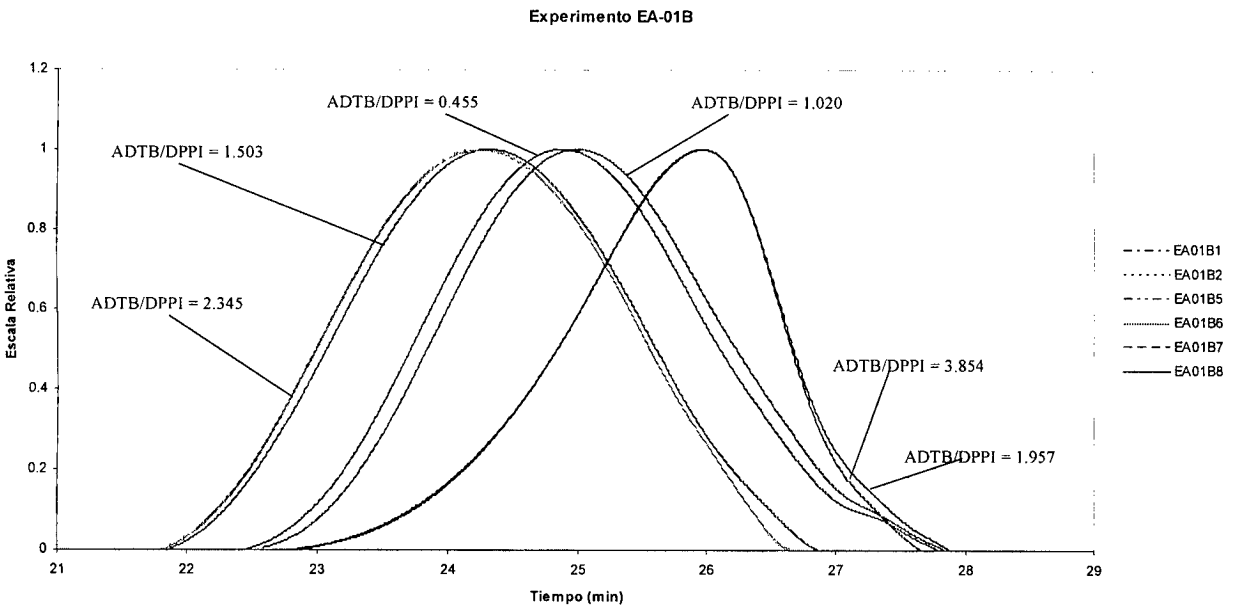


Figura 11. Curvas de GPC normalizadas de experimento EA-01B.

Dada la susceptibilidad del ADTB de oxidarse rápidamente se decidió preparar una solución madre de ADTB en el óxido de ciclohexeno (CHO), pesando 1.0688 g del ADTB y aforando a 5 mL de CHO obteniéndose una solución 1.38 M. De la misma manera se preparó una solución madre de DPPI en el óxido de ciclohexeno de concentración 0.25 M. Una vez preparadas estas soluciones se tomaron alícuotas medidas de cada una y se mezclaron a -20°C.

Experimento EA-02B

muestra	CHO (g)	DPPI (g)	Solución madre (mL)	ADTB (g)	CHO (mol)
EA-02B1	2.009	0.136	0.0002	0.042752	0.02047065
EA-02B2	2.024	0.1327	0.0003	0.064128	0.02062447
EA-02B3	2.004	0.201	0.0004	0.085504	0.02042169
EA-02B4	1.9991	0.1449	0.00105	0.224448	0.02037819
EA-02B5	2.0239	0.1321	0.0005	0.10688	0.02062543
EA-02B6	2.0026	0.131	0.0001	0.021376	0.02040445
EA-02B7	1.997	0.1336	0.00005	0.010688	0.0203469
EA-02B8	2.0068	0.1391	0.00075	0.16032	0.02045368
EA-02B9	1.997	0.1305	0.00025	0.05344	0.02034888
blanco	1.9936	0.1331	0	0	0.02031177
muestra	DPPI (mol)	DPPI (%mol)	ADTB (mol)	ADTB (%mol)	relación ADTB/DPPI
EA-02B1	0.00020204	0.98698205	0.00027718	1.35402851	1.37188768
EA-02B2	0.00019714	0.95585095	0.00041577	2.01589531	2.10900592
EA-02B3	0.00029861	1.46219885	0.00055436	2.71454996	1.85648482
EA-02B4	0.00021526	1.05634235	0.00145519	7.14090199	6.76002623
EA-02B5	0.00019625	0.95148481	0.00069295	3.35966917	3.53097509
EA-02B6	0.00019461	0.95378017	0.00013859	0.67921061	0.7121249
EA-02B7	0.00019848	0.97546142	6.93E-05	0.34056586	0.34913309
EA-02B8	0.00020665	1.01031715	0.00103942	5.08182056	5.02992606
EA-02B9	0.00019387	0.95273456	0.00034647	1.70266372	1.78713337
blanco	0.00019773	0.97349179	0	0	0

Tabla 10. Datos de experimento EA-02B.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de conversión y los pesos moleculares de los polímeros obtenidos.

Experimento EA-02B

muestra	Mn	Mw	Mw/Mn	% conversión
EA-02B3	1050	3986	3.796	73.9525334
EA-02B4	1191	3175	2.665	83.0376364
EA-02B5	1054	3839	3.641	85.9529966
EA-02B6	1374	7018	5.108	75.5642978
EA-02B7	1159	6220	5.367	64.3655859
EA-02B8	1130	3667	3.243	83.0115342
EA-02B9	1025	5389	5.255	67.0454305

Tabla 11. Resultados de experimento EA-02B.

En la Figura 12 se puede ver el cromatograma normalizado de GPC de estas muestras. Para este caso se tuvieron polímeros de más bajo peso molecular que en el experimento anterior con valores de Mw de 3000 a 7000 Daltons y con distribución bimodal. Esta distribución bimodal puede ser explicada por la presencia de polímeros u oligómeros de bajo peso molecular en conjunto con polímeros de más alto peso molecular.

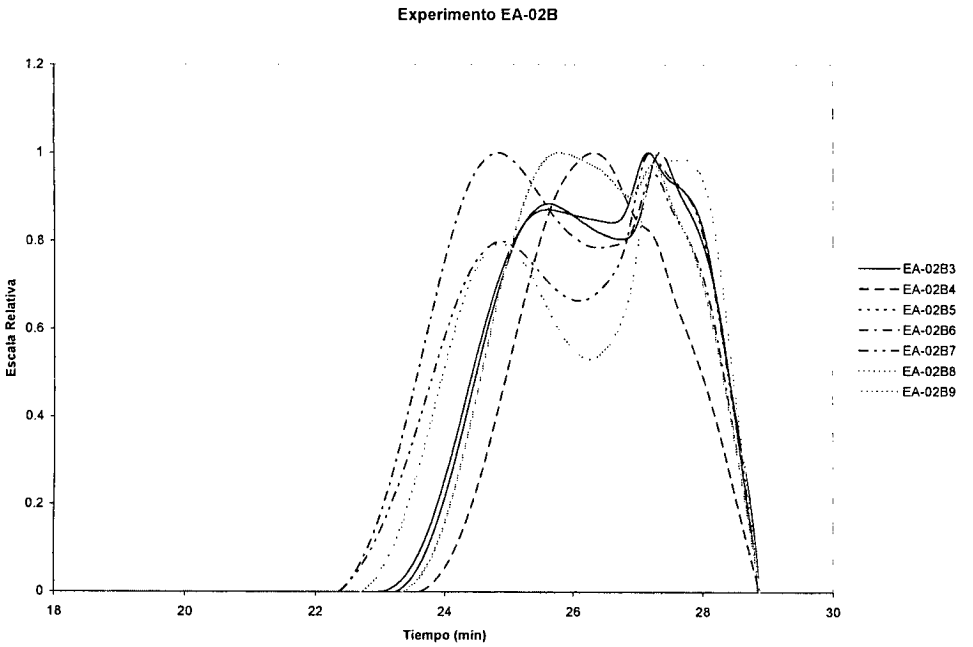
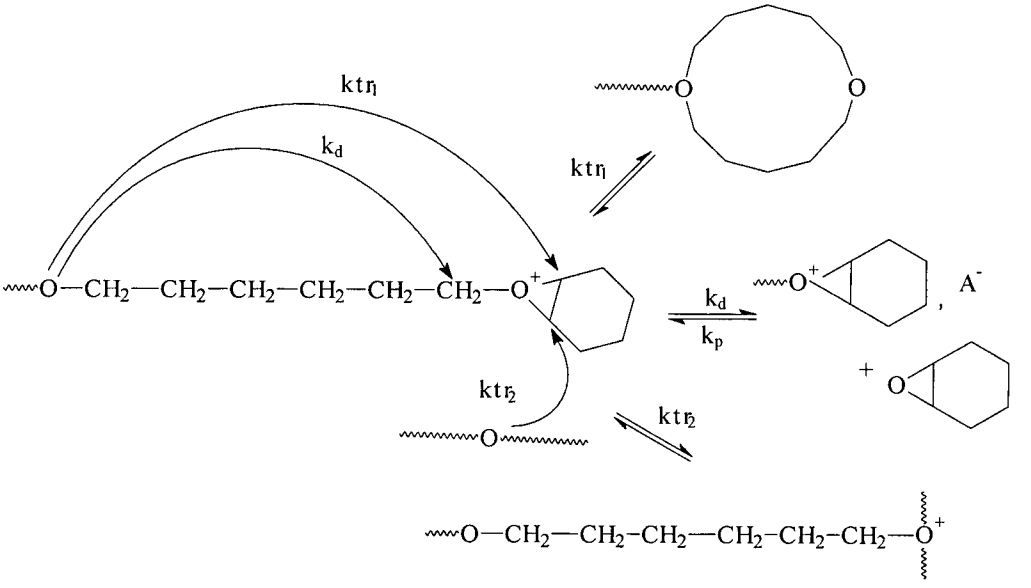


Figura 12. Curvas normalizadas del GPC experimento EA-02B.

La presencia de estos oligómeros en la distribución bimodal se puede explicar de la siguiente manera:

El óxido de ciclohexeno polimeriza mediante el mecanismo denominado polimerización de apertura de anillo. El crecimiento de las cadenas con múltiples centros reactivos de polimerización implica que pueden darse diferentes tipos de reacción como intermolecular e intramolecular. Por ejemplo, la transferencia de cadena inter o intramolecular al polímero (Esquema 29) resulta en compuestos onio macrocíclicos con menos tensión angular. Si el grupo onio resultante no tiene la suficiente tensión angular o si su formación es irreversible, la reacción es de terminación en lugar de una de transferencia[48]. Dada esta gran diferencia en pesos moleculares el índice de polidispersidad es relativamente alto para este conjunto de experimentos.



Esquema 29. Reacciones de transferencia inter e intramolecular al polímero.

La diferencia entre las distintas especies formadas se puede ver en los espectros de FT-IR de algunas muestras seleccionadas con diferentes pesos moleculares (Figura 13). El primero y el cuarto de los espectros en orden descendente corresponden a muestras con pesos moleculares Mw entre 7,000 y 9,000 Daltons, mientras que los espectros segundo y tercero son de muestras de bajo peso molecular obtenidos por "back-biting" de la cadena en crecimiento que resulta en oligómeros cíclicos o lineales de bajo peso molecular. Los espectros restantes corresponden a muestras con peso moleculares Mw superiores a 15,000 Daltons.

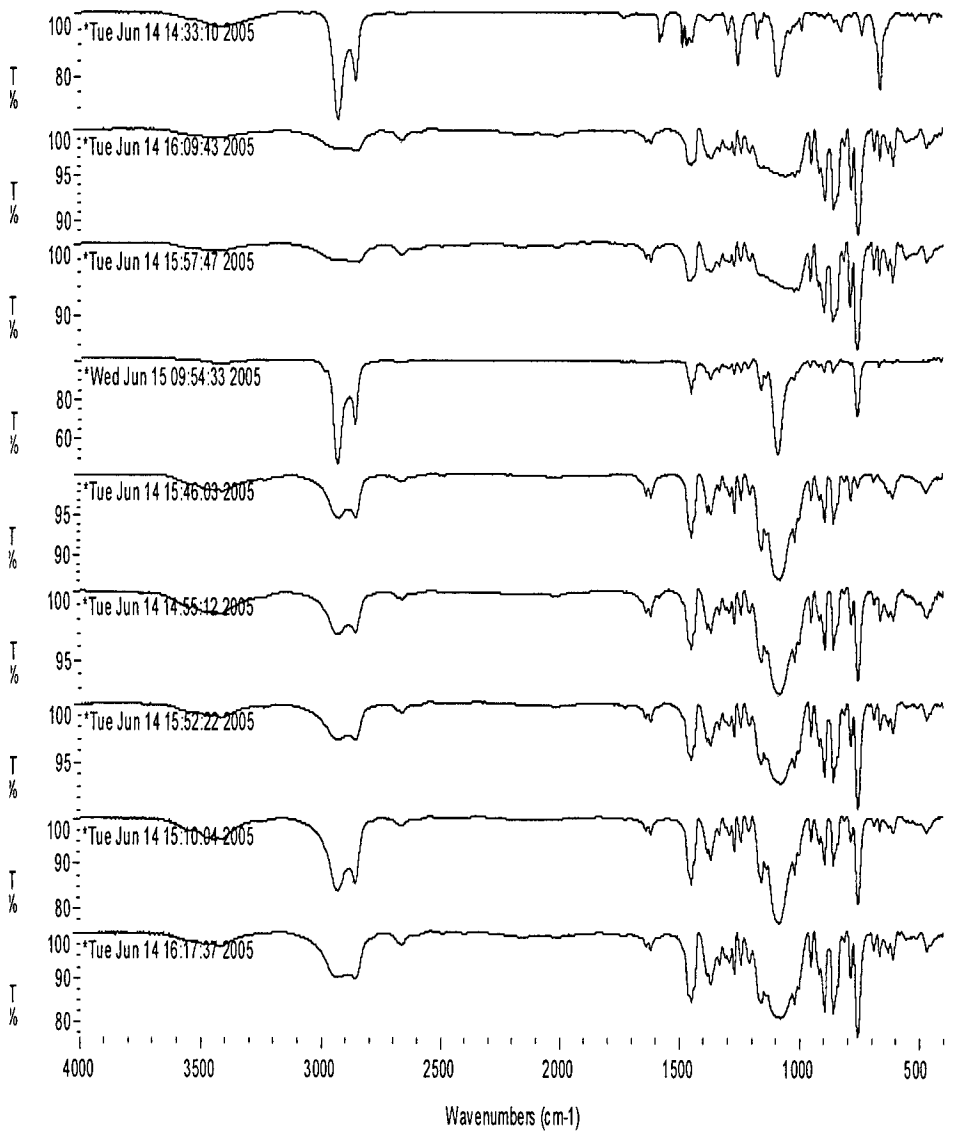


Figura 13. Espectros de infrarrojo del polióxido de ciclohexeno a diferentes pesos moleculares.

A continuación se realizó otro estudio en el cual se varió la cantidad de DPPI mientras se mantenía constante la concentración de ADTB. De la misma manera que en el experimento anterior se prepararon soluciones tanto de ADTB en óxido de ciclohexeno como de DPPI en el mismo monómero. En seguida se presenta la tabla en que se resume las cantidades y proporciones usadas de cada reactivo para la realización del experimento.

Experimento EA-01D

Muestra	Sol´n 2 (L)	DPPI (g)	DPPI (mol)	CHO total (mL)	CHO total (g)	CHO (mol)
EA-01D1	0.0004	0.06805333	0.0001011	2.9	2.8159	0.02868976
EA-01D2	0.0008	0.13610667	0.0002022	3.3	3.2043	0.03264697
EA-01D3	0.0012	0.20416	0.0003033	3.7	3.5927	0.03660418
EA-01D4	0.0016	0.27221333	0.0004044	4.1	3.9811	0.04056139
EA-01D5	0.002	0.34026667	0.0005055	4.5	4.3695	0.04451859
Blanco	0	0	0	2.5	2.4275	0.02473255

Muestra	ADTB (%mol)	DPPI (%mol)	Relación mol DPPI/ADTB
EA-01D1	1.07718635	0.3523907	0.32713996
EA-01D2	0.94661831	0.61935335	0.65427991
EA-01D3	0.84428119	0.82859434	0.98141987
EA-01D4	0.7619123	0.99700783	1.30855983
EA-01D5	0.69418676	1.13548114	1.63569979
Blanco	1.24953617	0	0

Tabla 12. Datos de experimento EA-01D.

Al mezclar las dos soluciones se tomó en cuenta la cantidad de CHO total y se calculó la relación molar DPPI/ADTB, la cual varió desde aproximadamente 0.3 hasta 1.63. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 13.

Experimento EA-01D

muestra	% conversión	Mw	Mn	Mw/Mn
EA-01D1	83.2515359	6248	1127	5.539
EA-01D2	88.8127412	7957	1737	4.58
EA-01D3	86.3354395	8232	1621	5.077
EA-01D4	91.6234207	8272	1592	5.196
EA-01D5	80.4569554	6560	1109	5.915

Tabla 13. Resultados de experimento EA-01D.

De esta tabla se puede deducir que las conversiones aunque relativamente altas se fueron incrementando al aumentar la relación DPPI/ADTB, lo cual nos lleva a concluir que la reacción redox entre la sal de diariliodonio y el ADTB se lleva a cabo en relación estequiométrica. Aunque también podemos atribuir las conversiones altas a la exotermicidad de la reacción la cual ya de por sí nos indica que la reacción de polimerización está altamente favorecida y además las altas temperaturas alcanzadas permiten la movilidad de las especies poliméricas catiónicas vivientes hasta que se consume la mayoría del monómero.

En los pesos moleculares Mw obtenidos de la diferentes muestras se observa la misma tendencia a incrementarse al aumentar la relación DPPI/ADTB con la excepción nuevamente de la muestra EA-01D5. Las polidispersidades obtenidas son altas entre 4.5 y 5.9. Los cromatogramas normalizados de GPC muestran distribución bimodal de pesos moleculares (Figura 14).

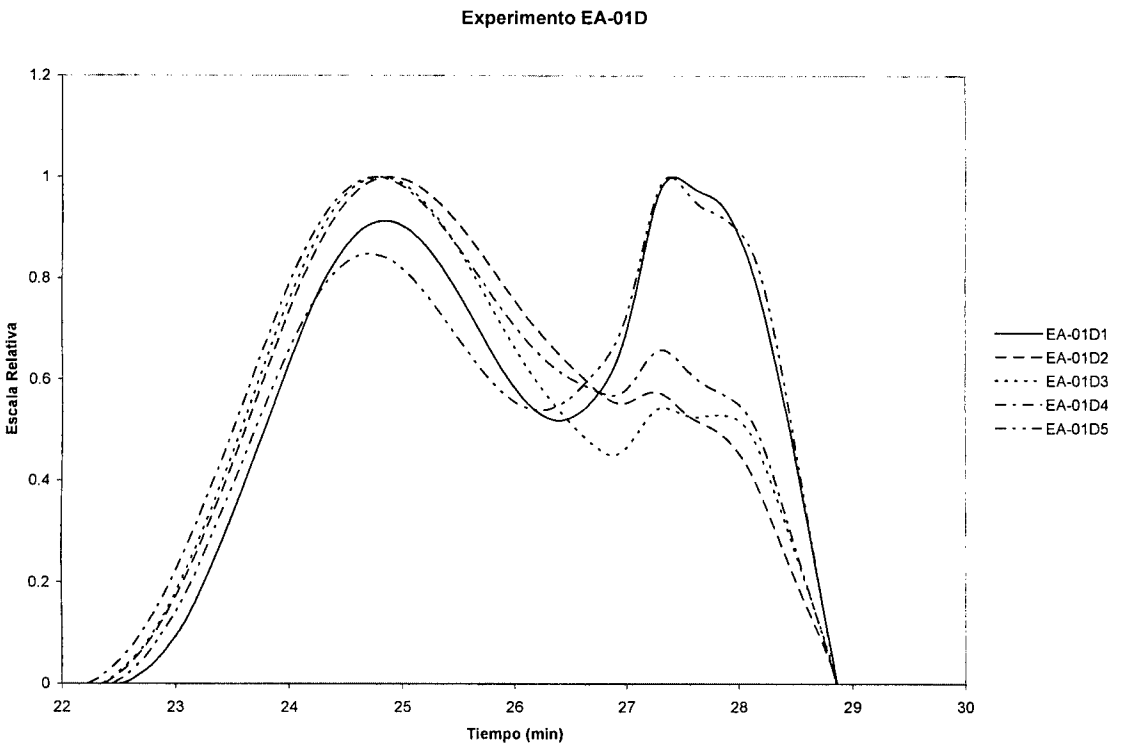


Figura 14. Cromatograma normalizado de experimento EA-01D.

Los espectros de absorción UV-Vis fueron adquiridos sobre cloroformo y todas las muestras muestran un máximo cerca de 242 nm correspondiente a un sistema conjugado proveniente del anillo aromático del ditioácido injertado en el polióxido de ciclohexeno. En la Figura 15 se aprecia que el polióxido de ciclohexeno obtenido por la fotólisis de la sal de diariliodonio (DPPI) no presenta ninguna banda de absorción, en cambio el polióxido de ciclohexeno obtenido por la reacción redox entre el ADTB/DPPI presenta una absorción máxima a 242nm, lo cual es un fuerte indicativo de que el ADTB queda injertado en el polióxido.

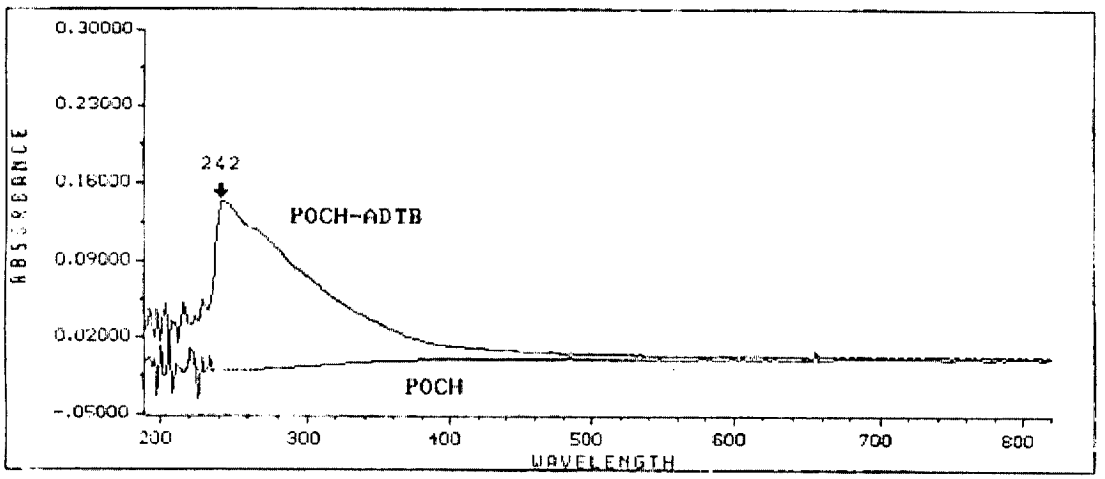


Figura 15. Espectro de absorción UV-Vis del POCH sin ADTB y el POCH injertado.

4.3. Polimerización redox en solución de óxido de ciclohexeno promovida por el ácido ditiobenzóico y la sal de diariliodonio.

La polimerización del óxido de ciclohexeno en solución se realizo con la finalidad de polimerizar una mayor cantidad de polímero para realizar posteriormente la polimerización de estireno. El hecho de realizar la polimerización en solución permitió llevarla acabo a temperatura ambiente, caso contrario de las polimerizaciones en masa las cuales se realizaron a -20°C. A continuación se muestra la caracterización del polióxido de ciclohexeno (POCH) por RMN ^{1}H, GPC y DSC en las figuras 16, 17 y 18 respectivamente.

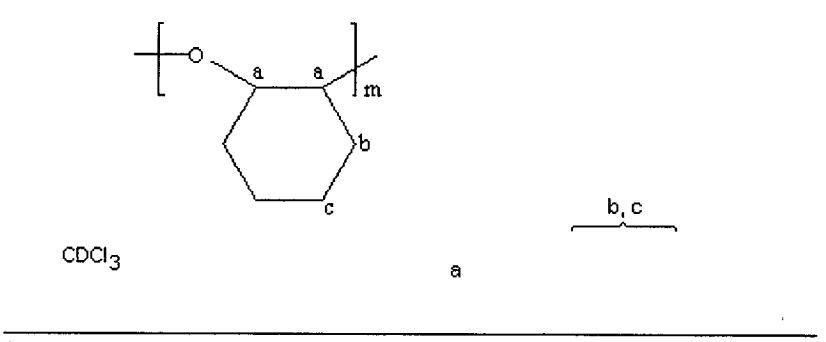


Figura 16. RMN ^{1}H del polióxido de ciclohexeno (POCH funcionalizado).

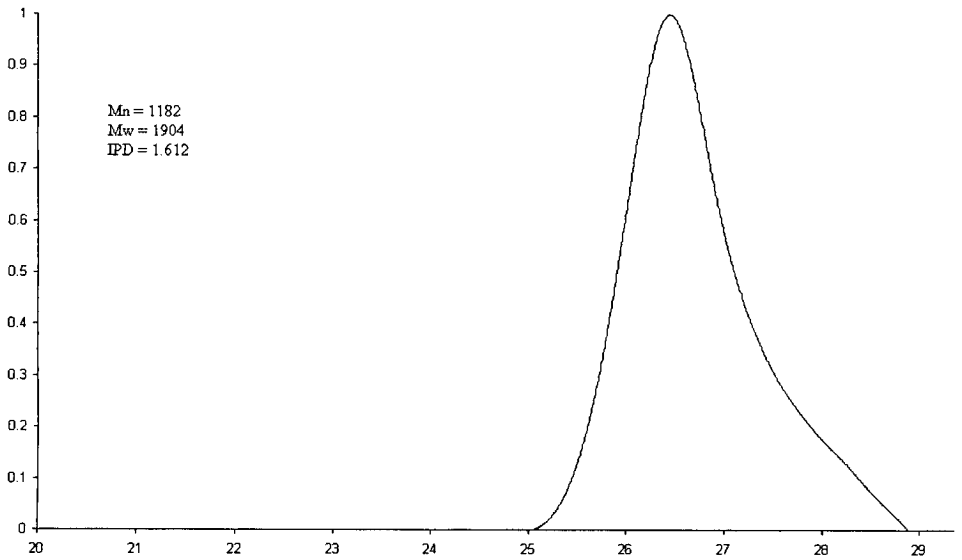


Figura 17. Cromatograma normalizado del polióxido de ciclohexeno (POCH funcionalizado).

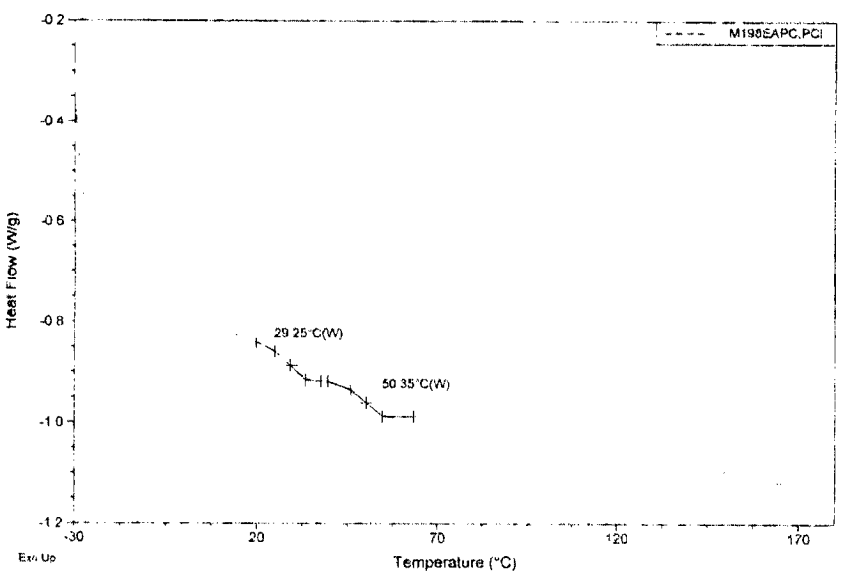
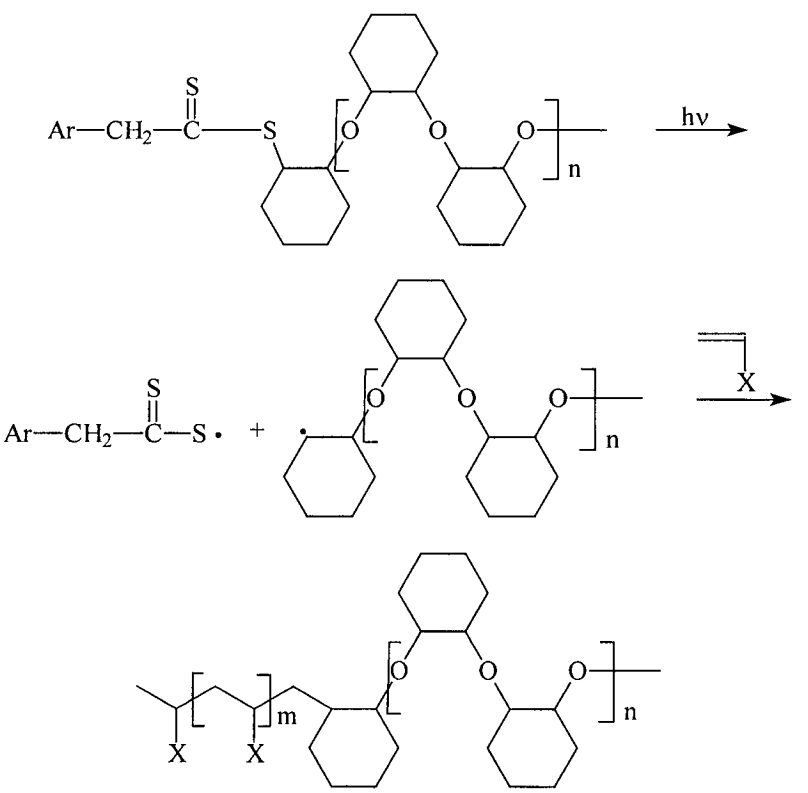


Figura 18. DSC del polióxido de ciclohexeno (POCH funcionalizado).

4.4. Estudio de la fotopolimerización de estireno en la presencia del polióxido de ciclohexeno funcionalizado con ADTB.

Una vez que se obtuvo el polióxido de ciclohexeno (POCH) se procedió a realizar fotopolimerizaciones de monómeros vinílicos como el estireno en la presencia de este polímero funcionalizado con el agente RAFT (ADTB). Una de nuestras hipótesis iniciales es que al introducir el ADTB en el POCH, este debería de estar a la forma del ditioéster funcionalizando parte del polímero, ya que se utilizaron bajas concentraciones del ADTB (1-6 % molar). El POCH obtenido tenía una coloración rosada la cual variaba de rosa pálido hasta casi guinda dependiendo de la concentración del ADTB. Se ha reportado [49-50] que los ditioésteres son inestables a la luz UV fragmentándose el enlace C-S y generando radicales libres. Nuestra creencia era que al generarse los radicales libres estos podrían polimerizar monómeros vinílicos.



Esquema 30. Mecanismo de copolimerización iniciado por luz UV.

Se realizaron varias pruebas en las cuales se mezcló el POCH obtenido con el estireno en tubos de cuarzo; las muestras se desgasificaron por ciclos repetidos de congelación y evacuación y finalmente se irradiaron con luz UV. Se observó que las muestras no polimerizan. No se agregó ningún tipo de fotoiniciador ya que se esperaba que los radicales libres generados iniciaran la polimerización radicálica. Se realizaron pruebas posteriores con resultados igualmente negativos. Aquí llegamos a la conclusión, de que la lámpara UV que se tiene disponible probablemente no era de la suficiente intensidad para lograr el rompimiento del enlace C-S y por lo tanto al no haber radicales libres no se observó polimerización.

4.5. Estudio de la polimerización por radicales libres de estireno en la presencia del polióxido de ciclohexeno funcionalizado con ADTB.

La segunda de nuestras hipótesis era que el POCH funcionalizado podría actuar como un macroagente RAFT en el cual, dado que los radicales libres generados en polimerización de estireno tendrían que reaccionar con el macroagente RAFT, finalmente se debería obtener un copolímero POCH-PS. Entonces se preparó una muestra de POCH funcionarizada con ADTB; esta muestra se polimerizó en solución de acuerdo a como se mencionó en la parte experimental y se mezcló en diferentes proporciones a diferentes corridas de polimerización de estireno usando AIBN como iniciador. Primero se preparó una solución madre de estireno con AIBN de acuerdo a la siguiente tabla:

Solución AIBN/St	Solución madre 1	
	St	AIBN
g	49.9006	0.7928
PM	104.15	164
mol	0.47912242	0.00483415
% mol		1.00895849

Tabla 14. Soluciones madre para copolimerización iniciada por luz UV.

Enseguida se dividió esta solución madre en cinco partes iguales y a cuatro de ellas se agregó el POCH en diferentes concentraciones manteniendo una de las partes como blanco.

Sol'n madre 2	2.5% POCH	5% POCH	10% POCH	15% POCH
g de sol'n St	10.0015	10.1876	10.0485	10.1094
g POCH	0.5607	1.045	2.0431	3.0241
% en peso POCH	5.60615908	10.257568	20.3323879	29.9137436
% real POCH	2.7877454	5.1007272	10.1105802	14.8750509

Tabla 15. Soluciones madre para copolimerización con iniciador térmico.

Una vez que se prepararon las muestras de acuerdo a como se menciona en la parte experimental se monitorearon a las 2, 3, 6, 9, 11 13, 15 y 18 hrs. Después de disolver el polímero formado en cloroformo, precipitarlo en metanol, filtrarlo y secarlo a vacío se obtuvieron las cinéticas de polimerización para cada concentración de POCH en el estireno. A continuación se muestra la Figura 19 en donde se realizó la comparación del efecto de diferentes concentraciones de POCH funcionalizado en la polimerización de estireno.

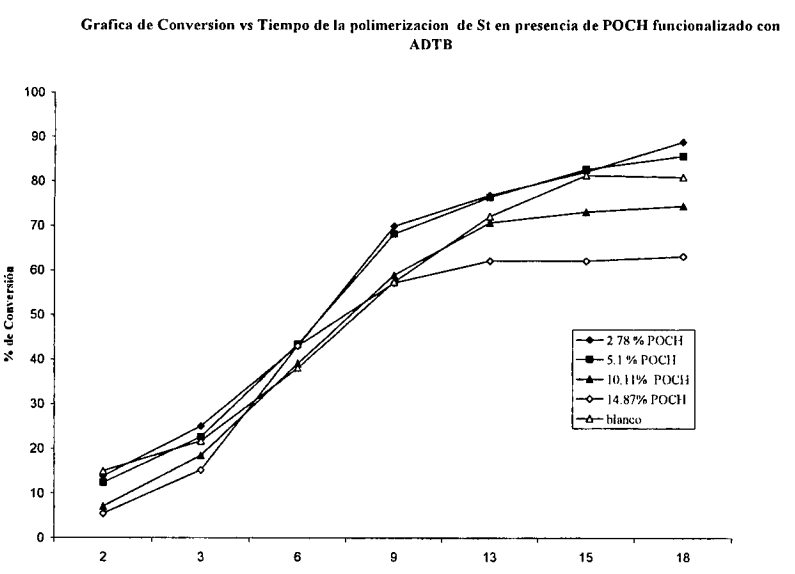


Figura 19. Gráfica conversión vs tiempo de reacción de copolimerización.

De la gráfica se puede observar que las corridas con bajas concentraciones (2.5 y 5%) del POCH funcionalizado presentan un comportamiento similar al blanco que no contiene el POCH, sin embargo en las corridas con concentraciones mas altas de 10 y 15 % se observa un efecto de retardo de la polimerización mucho más marcado para la corrida con 15% de POCH funcionalizado. Esto es típico de polimerizaciones realizadas en presencia de un agente RAFT. Aún las conversiones en estos dos últimos casos fueron más bajas en comparación con las del blanco y con las de las corridas con bajas concentraciones de POCH (60% vs 90 %).

En la literatura se debate sobre el origen de este retardo que sufren las polimerizaciones. Lo que a nuestro juicio parece más acertado es que el radical libre mostrado en el Esquema 13 es un radical persistente que toma su tiempo para fragmentarse ya sea en el sentido de la reacción inversa o para generar el tiocompuesto sustituido por Pn*.

En la etapa de crecimiento de las cadenas poliméricas, el POCH que actúa como un macroagente de transferencia que al estar en concentraciones relativamente bajas no muestra un buen control de la polimerización, es decir, existe una gran cantidad de radicales propagantes que no alcanzan un estado pasivo en donde el macroagente retiene por breves instantes el crecimiento de las cadenas, esto debido a que no existen suficientes sitios activos para que la cadena en crecimiento y el agente de transferencia interaccionen; caso contrario al incrementar la concentración del POCH donde existe una cierta equidad entre las cadenas en crecimiento y el macroagente, lo cual permite que las cadenas propagantes alcancen un estado pasivo.

Cada uno de los polímeros obtenidos se analizó por las diferentes técnicas de análisis como RMN H^1 y GPC. Además se seleccionaron ciertas muestras para correr sus termogramas.
Al analizar el peso molecular de cada punto de las corridas a diferentes concentraciones de POCH funcionalizado obtuvimos las siguientes gráficas después de normalizar las áreas para cada caso.

Se puede ver en las diferentes gráficas que hay un aumento progresivo en el peso molecular en todas las concentraciones de POCH funcionalizado. Esto nos indica que hubo un control del

macroagente RAFT para permitir el incremento en el peso molecular. Solo en el caso de la corrida con 10% de POCH funcionalizado se ve que el aumento en el peso molecular no es de manera constante pero esto se puede atribuir a errores experimentales.

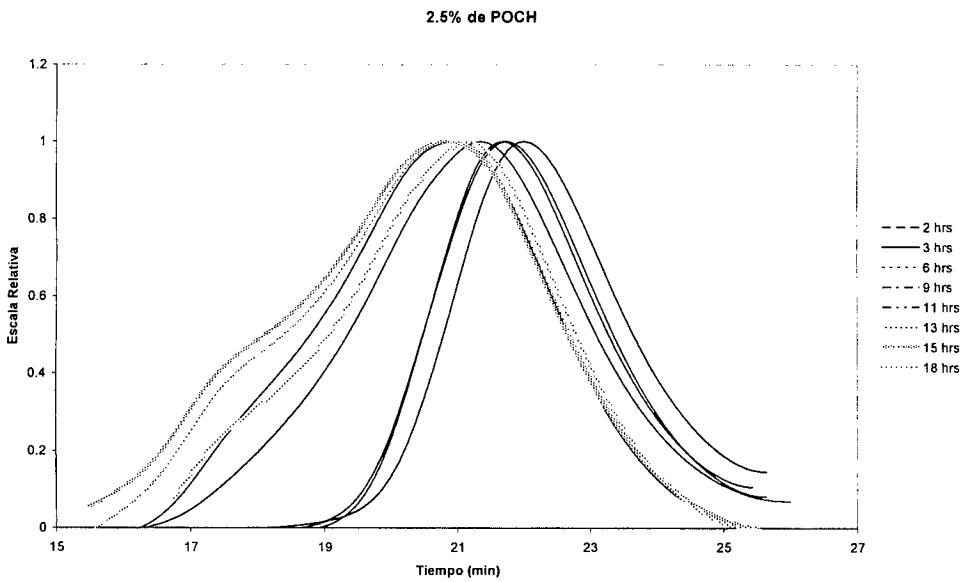


Figura 20. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 2.5% de POCH funcionalizado.

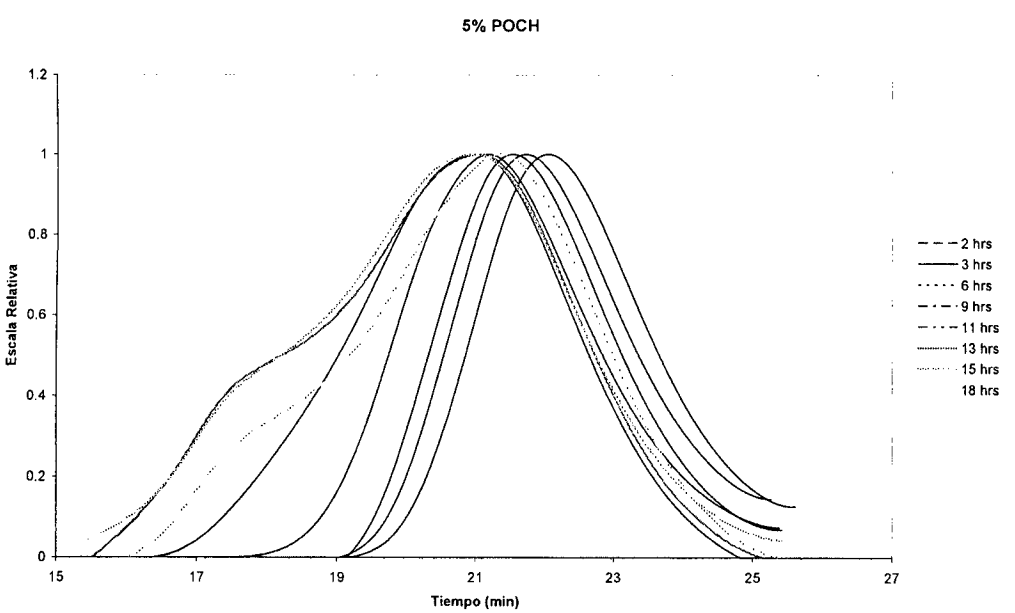


Figura 21. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 5% de POCH funcionalizado.

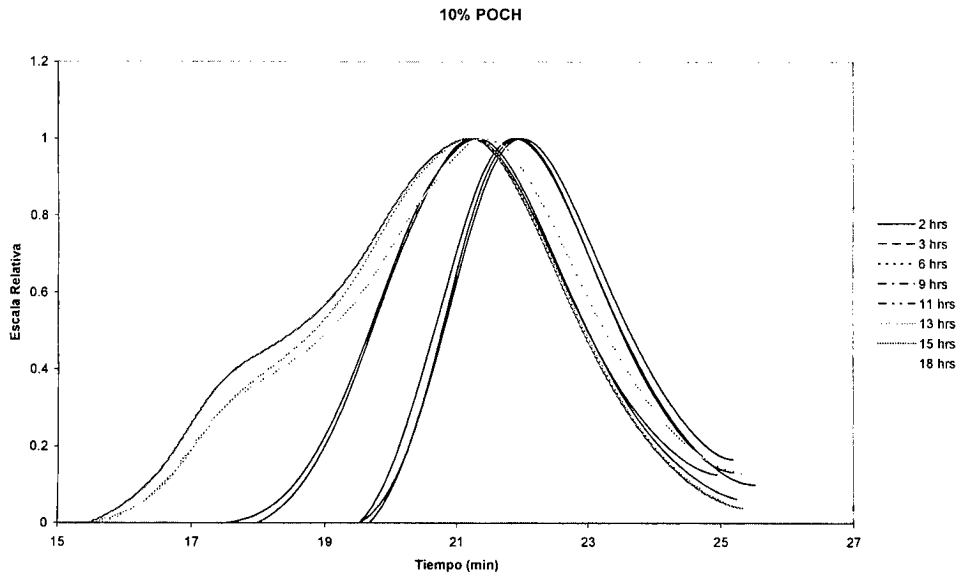


Figura 22. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 10% de POCH funcionalizado.

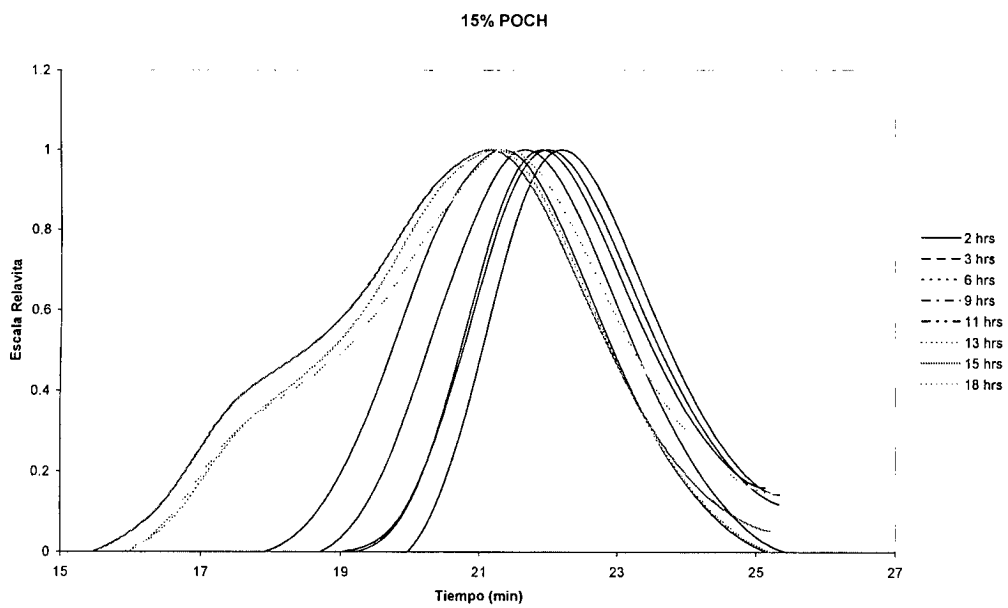


Figura 23. Cromatograma normalizado de la polimerización de estireno con 15% de POCH funcionalizado.

Estas evidencias apuntan hacia el hecho de que el POCH funcionalizado con el ADTB esta actuando efectivamente como agente de transferencia. Al graficar el grado de conversión contra el peso molecular Mn y comparándolas con el peso molecular teórico calculado mediante la ecuación:

$$\overline{Mn} = \frac{[M]_0 \cdot FW_{mon} \cdot \chi}{[RATF]_0} + FW_{RAFT}$$

donde: $[M]_0$ es la concentración inicial de monómero, FW_{mon} es el peso molecular del monómero, χ es la conversión, $[RAFT]_0$ es la concentración inicial del agente RAFT y FW_{RAFT} es el peso molecular del agente de transferencia. Se obtuvieron las siguientes gráficas para cada una de las corridas con diferentes concentración de POCH funcionalizado. Se encontraron los siguientes resultados (Figuras 24, 25, 26 y 27). En todos los casos se grafica también los pesos moleculares teóricos que se encuentran en la parte inferior de la grafica con marcadores de triangulos.

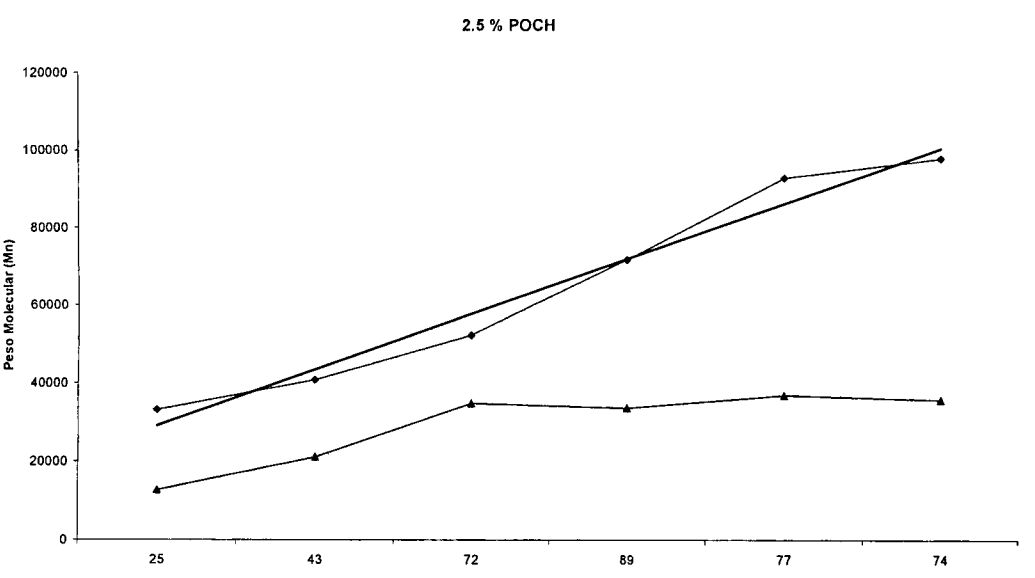


Figura 24. Gráfica de Conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 2.5 % de POCH funcionalizado.

En esta gráfica se agregó la línea de tendencia, la cual es la línea más remarcada y se puede observar que hay aún aumentó prácticamente lineal en el peso molecular al irse incrementando la conversión. Este comportamiento es típico de polimerizaciones controlada mediante agentes

RAFT. Las gráficas de conversión contra Mn para las corridas de 5 y 15 % de POCH funcionalizado muestran la misma tendencia lineal en el incremento de peso molecular. La corrida de 10% no muestra este efecto, sin embargo, dado que se observó el mismo comportamiento para las otras tres corridas pudiéramos atribuir esta desviación de la linealidad a errores experimentales.

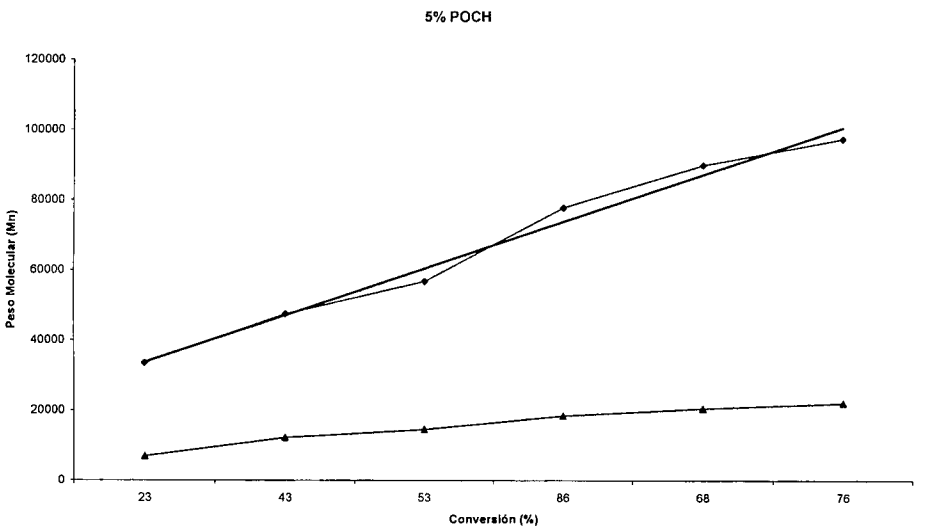


Figura 25. Gráfica de Conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 5 % de POCH funcionalizado.

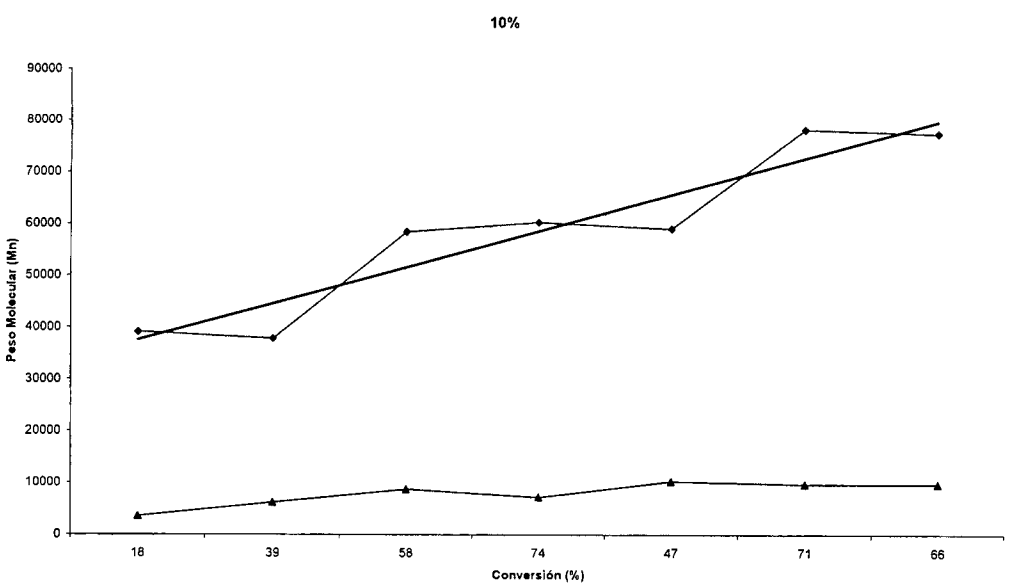


Figura 26. Gráfica de conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 10 % de POCH funcionalizado.

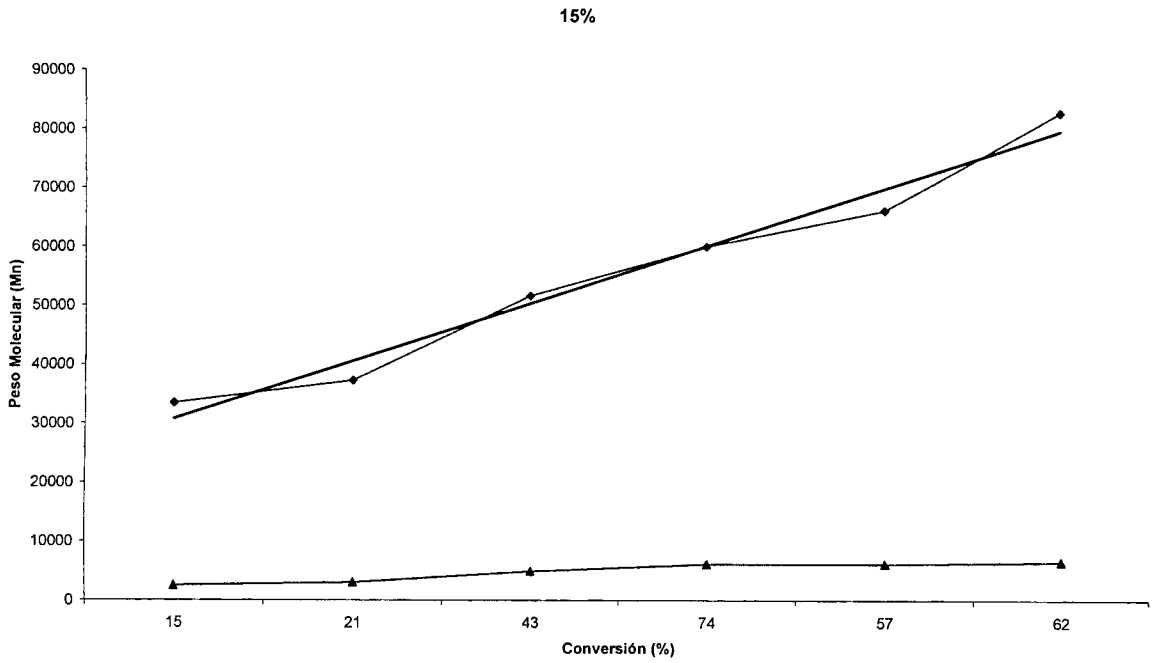


Figura 27. Gráfica de conversión vs Mn para la polimerización de estireno con 15% de POCH funcionalizado.

Dado que el macroagente POCH-ADTB necesariamente reacciona con macroradicales es obvio que una parte o la mayoría del POCH-ADTB tendría que estar unido a cadenas poliméricas de PS y por lo tanto deberíamos de obtener parcialmente en la polimerización, copolímeros en bloque POCH-PS en cierta medida. Para corroborar esta hipótesis se analizó cada uno de los polímeros obtenidos para cada concentración y para cada punto de la curva cinética. Se determinó el peso molecular por GPC para cada muestra, así como su espectro de RMN H^1 y en los casos adecuados se corrieron los DSC.

Se corrió el GPC de la muestra de POCH funcionalizado antes de meterlo a la polimerización de estireno y una vez que se polimerizaron todas las muestras de estireno con diferentes concentraciones de POCH. Se encontró que solo en ciertos casos se aprecia la total desaparición del pico de POCH, lo cual nos indicaría que solo una fracción de las cadenas de POCH estaría formando parte del copolímero en bloques. Los casos más exitosos fueron aquellos marcados como: EA-D4, EA-G4 que corresponden al cuarto y séptimo punto de la concentración al 15%, y en los puntos EA-B2 y EA-C2 que corresponden al segundo y tercer puntos de la curva al 5 % de POCH. Es claro en los cromatogramas de estos polímeros que no

aparece el pico correspondiente al POCH y cuando se ve su espectro de RMN ^{1}H se ven los picos correspondientes al poliéter. La señal del poliéter se ve pequeña esto es debido a la dilución que sufre el POCH con las cadenas de PS. En los demás casos no significa que no se haya formado el copolímero, sino que parte del POCH permanece sin unirse a cadenas poliméricas de PS.

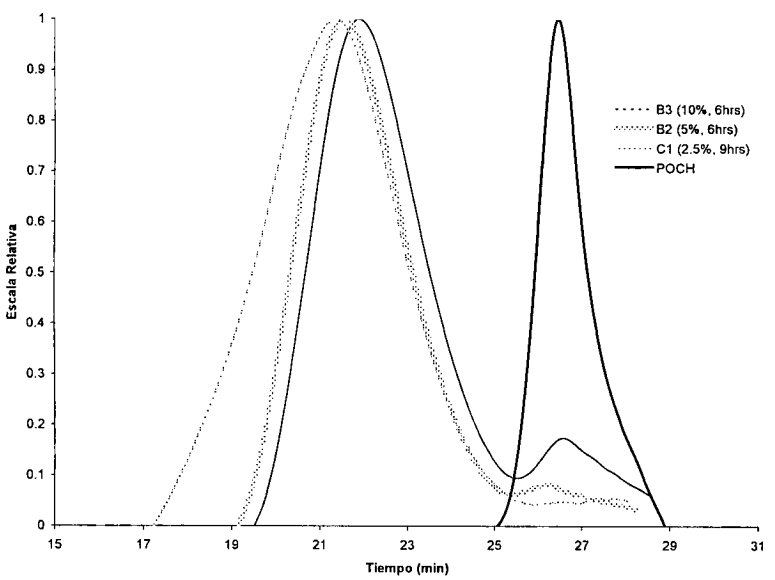


Figura 28. Cromatogramas normalizados de las muestras B3, B2, C1 vs POCH injertado.

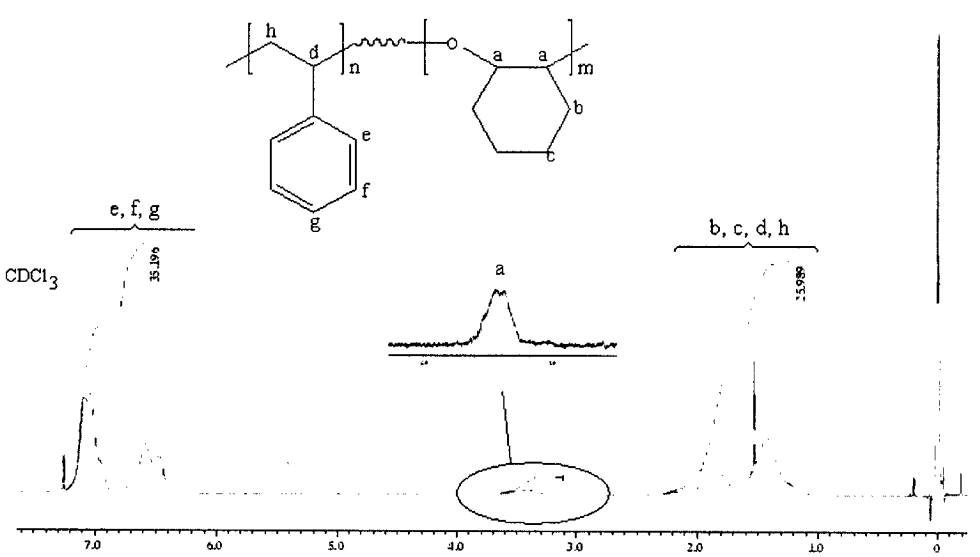


Figura 29. Espectro de RMN H^{1} de muestra EA-G4 de copolimerización.

El espectro de RMN ^{1}H de la muestra G4 una vez realizada la purificación por precipitación selectiva del poliestireno, en donde se separa el homopolímero POCH, es posible apreciar las señales del poliestireno en conjunto con las señales del polióxido de ciclohexeno. En donde la composición de este copolímero (G4) es de 93:7 de PS/POCH funcionalizado según las integraciones de los desplazamientos químicos correspondientes a los protones vecinos al oxígeno del POCH y a las señales aromáticas del poliestireno.

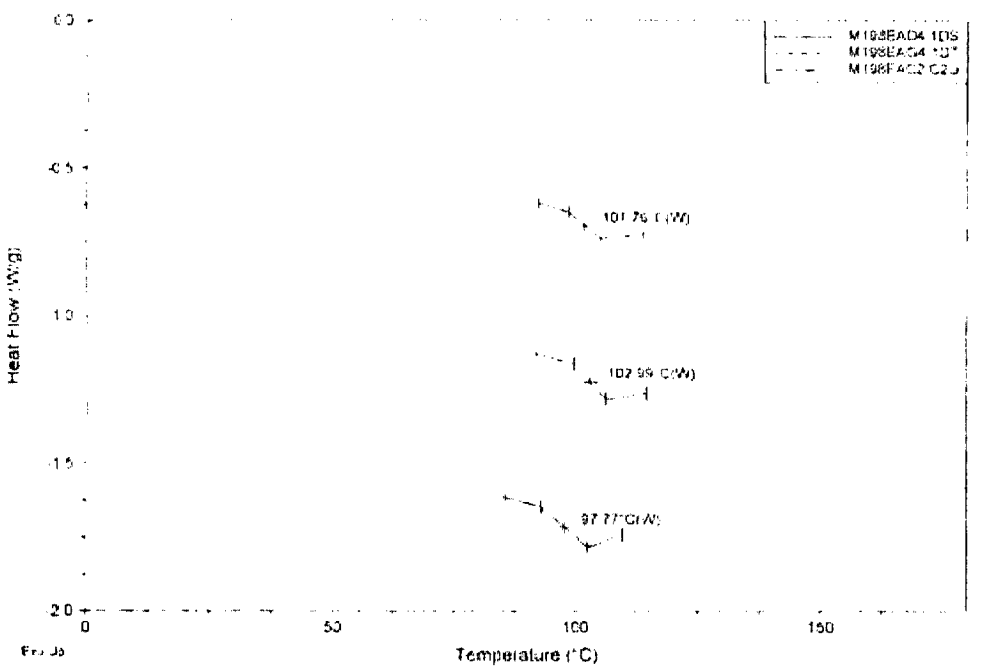


Figura 30. Termograma de DSC de las muestras D4, G4 y C2.

Los DSC de las muestras D4, G4 y C2 muestran una sola Tg lo cual es consistente con los datos anteriores de composición del copolímero por RMN ^{1}H. Dada que el copolímero esta compuesto mayoritariamente por poliestireno, el termograma de estas muestras presenta una sola Tg. Aquí hay que recordar que estas muestras presentan las señales características del POCH por lo cual podemos concluir que se trata de un copolímero con baja proporción del POCH funcionalizado.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones.

En este trabajo se trató de desarrollar un nuevo método para preparar copolímeros POCH-PS de tipo ambifílicos es decir polar-no polar mediante la polimerización de estireno en presencia de polióxido de ciclohexeno (POCH) funcionalizado con ácido ditiobenzóico (ADTB). Este último polímero actúa como macroagente de transferencia logrando injertar las nuevas cadenas de poliestireno en las del poliéter. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por FT-IR, RMN ^{1}H, DSC y GPC. Se comprobó la identidad del copolímero por medio de estas técnicas ya que por GPC desapareció el pico correspondiente al POCH usado en la polimerización del estireno y el nuevo pico a menor tiempo de retención presenta por RMN ^{1}H las señales a 3.5 ppm las cuales no forman parte del espectro de poliestireno y son características del POCH.

Así mismo se descubrió un nuevo par redox el cual no se encuentra reportado en la literatura, el par DPPI-ADTB; este promueve la polimerización catiónica de diferentes tipos de monómeros polimerizable catiónicamente. Se evaluó la actividad de este par redox específicamente en el óxido de ciclohexeno. Al variar la relación DPPI-ADTB se lograron mejores resultados al tener una relación estequiométrica de ambos. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por FT-IR, RMN ^{1}H, DSC y GPC.

La síntesis de los compuestos de tipo ditioácido se logró mediante la adición de reactivos de Grignard sobre disulfuro de carbono obteniéndose los ditioácidos en rendimientos moderados. En el caso del ácido ditiobenzóico se empleó también el método de sulfuración oxidativa como método alterno para su preparación aunque con rendimientos menores que los obtenidos por el método de los Grignard. La manipulación de los ditioácidos preparados requirió del manejo cuidadoso de los mismos en atmósfera inerte o disueltos en el monómero a utilizar.

Estos copolímeros de tipo poliéter-polivinilo pueden tener amplias aplicaciones tales como surfactantes, agentes coagulantes y también como catalizadores de transferencia de fase. Igual que en la mayoría de los copolímeros en bloque, en nuestro caso se pueden preparar materiales

a la medida ya que es posible usar diferentes tipos de poliéter funcionalizados con agente RAFT y utilizarlos en la polimerización radical de diferentes tipos de monómeros vinílicos tales como estireno, metil metacrilato, metil acrilato, etc.

5.2. Trabajo futuro a realizar en esta investigación.

Este trabajo de investigación se puede completar desde varios puntos:

1. Síntesis de nuevos ácidos ditiobenzóicos, variando los sustituyentes en el anillo aromático, desde sustituyentes atractores de electrones como el grupo NO_2 y Cl, hasta sustituyentes donadores de electrones como el grupo Me y el grupo MeO. Esto con el fin de variar el potencial de reducción de los ácidos ditiobenzóicos.
2. Evaluar la actividad de los ácidos ditiobenzóicos con diferentes tipos de sales de onio, tales como las sales de triaril sulfonio y dialquil fenacilio.
3. Realizar un estudio más detallado de la actividad del par redox sal de onio-ácido ditiobenzóico en monómeros tales como el óxido de etileno, el 1,6-hexandivinil éter, el 3,4-epoxiciclohexil, 3,4-epoxiciclohexancarboxilato y el 4-vinil ciclohexandiepóxido. En este estudio solo se realizaron estudios preliminares usando estos monómeros por lo que sería deseable llevar a cabo una comparación de los materiales obtenidos usando cada uno de estos compuestos.
4. Retomar el estudio de la fotopolimerización de los monómeros vinílicos en presencia del polímero obtenido mediante el par redox y evaluar si se fotopolimeriza bajos diferentes condiciones de irradiación y en la ausencia y presencia de fotoiniciador.
5. Utilizar polímeros obtenidos del par redox con diferentes concentraciones de injerto del ácido ditiobenzóico y evaluar su actividad como macroagente RAFT.
6. Utilizar diferentes tipos de monómeros vinílicos en la polimerización radical tales como MMA, MA, BA y AN.
7. Realizar estudios morfológicos de los polímeros resultantes.

REFERENCIAS

1. Burgess, F.J; Cunliffe, A.V.; MacCallum, J.R.; Richards, D.H.; Polymer, **1977**, 18, 719-744.
2. Yagci, Y.; Polymer, **1989**, 30, 722-725.
3. Yoshida, E.; Sugita, A.; Macromolecules, **1996**, 29, 6422-6426.
4. Shi, PJ.; Li, YG.; Pan, CY.; Eur Polym J; **2004**, 40, 1283-1290.
5. Crivello, J.V.; US PAT 3 981 897 Sept 21 **1976**.
6. Smith, G.H.; US PAT 4 394 403 jul 19 1983, Belgium PAT 828 841 Nov7 **1975**.
7. Crivello, J.V.; Makromol Chem Macromol Symp **1988**, 143/14, 145.
8. DeVoe, R.J.; Sahyun, M.R.V.; Serpone, N.; Sharma, D.K.; Can J Chem **1987**, 65, 2342.
9. Dektar, J.L; Hacker, N.P.; J. Org Chem **1990**, 55, 639.
10. Dektar, J.L.; Hacker, N.P.; O. Org. Chem. **1991**, 56, 1838.
11. Olah, G.A.; Surya Prakash; G.K.; Sommer, J. Superacids; Wiley, New York, **1985**: pp7-8.
12. Crivello, J.V.; Lam, J.H.W.; J. Polym Sci; Polym Chem Ed, **1981**, 19, 539-548.
13. Crivello, Lee, J.L.; J. Polym Sci; Polym Chem Ed. **1983**, 21, 1097-1110.
14. Onen, A.; Yagci, Y.; Polymer, **1997**, 38 (6), 1423-1425.
15. Lediwth, A.; Polymer, **1978**, 19, 1217-1219.
16. Kampmeier, J.A.; Nalli, T.W.; J. Org. Chem. **1994**, 59, 1381-1389.
17. By, Y.; Neckers, D.C.; Macromolecules, **1994**, 27 (14), 3683-3693.
18. Crivello, J.V.; Liu, SS.; Chem Mat, **1998**, 10, 3724-3731.
19. Crivello, J.V.; Song, S.; J. Polym Sci : Polym Chem Ed. ; **1999**, 37, 3427-3440.
20. Rajamaran, S.K. ; Mowers, W.A. ; Crivello, J.V. ; Macromolecules, **1999**, 32(1), 36-47.
21. Crivello, J.V. ; Acosta-Ortiz, R.; J. Polym Sci: Polym Chem Ed: **2001**, 39, 2385-2395.
22. Acosta-Ortiz, R.; Elizalde, L.E.; Crivello, J.V.; J. Macromol Sci: Part A: Pure &Applied Chem. **2004**, A41(7), 757-777.
23. Acosta-Ortiz, R.; Prieto, D.A.; Guillen, M.L.; Rico, J.C.; Crivello, J.V. Polymer, **2005**, 46(5), 1535-1541.
24. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimuro, T.; Macromolecules, **1995**, 28, 1721.
25. Wang, J.S.; Matyjaszewski, K.; J Am Chem Soc.; **1995**, 117, 5614.

26. Baussard, J.F.; Habib-Jiwan, J.L.; Laschewsky, A.; Mertoglu, M.; Storsberg, J.; Polymer, **2004**, 3615-3626.
27. Shim, S.E.; Shin, Y.; Soonja Choe, H.L.; Polym Bull **2003**, 51, 209-216.
28. Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffrey, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H.; Macromolecules **1998**, 31, 5559.
29. Quinn, J.F.; Rizzardo, E.; Davis, T.P.; Chem Commun. **2001**, 1044.
30. Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G. Rizzardo, E.; Thang, S.H., Macromolecules **2001**, 34, 402.
31. Chiefari, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo E.; Postma, A.; Skidmore, M.A.; Thang, S.H.; Macromolecules **2003**, 36, 2273.
32. Severac, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.; Polym Int **2003**, 51, 1117.
33. Donovan, M.S.; Sanford, T.A.; Lowe, A.E.; Sumerlin, B.S.; Mitsukami, Y.; McCormick, C.L.; Macromolecules **2002**, 35, 4570.
34. Zhu, J.; Zhu, X.L.; Cheng, Z.P.; Lu, .M.; Liu, F.; Polymer, **2002**, 43, 7037.
35. Bai, R.K.; You, Y.Z.; Zhong, P.Z.; Pan, C.Y.; Macromol Chem & Phys. **2001**, 202 (9), 1970-1973.
36. Bai, R.K.; You, Y.Z.; Zhong, P.Z.; Pan, C.Y.; Polym Int. **2000**, 49 (8), 898-902.
37. Uzulina,, I.; Gaillard, N.; Guyot, A.; Claverie, J.; Compt. Rend. Chemie; **2003**, 6(11-12), 1375-1384.
38. Rizzardo E., Thang S. H., Moad G. and coworkers: Macromolecules, **1999**, 32(6), 2071-2074.
39. Bussels R.; *(Multi)block copolymer synthesis via controlled radical polymerization in aqueous dispersions*, **2004**, ed. Technische Universiteit Eindhoven.
40. Mayadunne R., Jeffery J., Moad G. and Rizzardo E.; Macromolecules, **2003**, 36(5), 1505-1513.
41. Rizzardo E., Mayadunne R. and coworkers; Macromolecules, **1999**, 32(21), 6977-6980.
42. White, G.N.; Proc Chem Soc., **1914**, 30, 37.
43. Sakurada, Y.; Mem Coll Sci Kioto, **1926**, 10, 79-83.
44. Bloch, France; Compt rend; **1937**, 3, 21-44.
45. Becke, F.; Hagen, H.; DE 1274121 19680801 **1968.**

46. Katrizky, A.; Moutou, J.L.; Yang, Z.; Org. Prep and Proced. ; **1995**, 27(3), 361-366.

47. Mayer, R. ; en *Thio y Dithiocarboxylic Acids and their derivatives* ; Senning, A. Ed.; Georg Thieme Publishers; Stuttgart, **1979**.

48. Pedersen, B.S.; Scheibye, S.; Claussen, K.; Lawesson, S.O.; Bull Soc Chim Belg, **1978**, 87, 293.

49. Aycock, D.F.; Jurch, G.R.; J. Org Chem; **1979**, 44 (4), 569-572.

50. Crivello, J.V.; Lee, J.L; J. Polym Sci: Polym Chem Ed; **1989**, 27, 3951-68.

51. Gomurashvili, Z.; Hua, Y.; Crivello, J.V.; Macromol Chem Phys, **2001**, 202, 2133-34.

52. Matyjaszewski, K.; Pugh, C.; in *Cationic Polymerizations; Mechanisms, synthesis and applications,* ed. Krzysztof Matyjaszewski, Marcel Dekker Inc, New York, **1996**, cap. 1, p,1-47.

53. Hong, C.Y.; You, Y.Z.; Bai, R.K.; Pan, C.Y.; Borjihan, G.; J. Polym Sci: Part A: Polym Chem; **2001**, 39, 3934.

54. You, Y.Z.; Hong, C.Y.; Bai, R.K; Pan, C.Y.; Wang, J.; Macromol Chem Phys, **2002**, 20, 477.