

Saltillo, Coahuila a 18 de diciembre de 2024

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

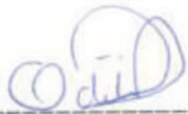
Coordinación de Posgrado

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por ANGEL PABLO MORALES titulado "Elastómeros con grupos polares mediante polimerización por radicales libres" el cual fue presentado el día 16 de diciembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



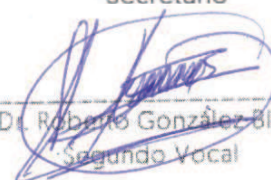
Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente



Dr. Héctor Ricardo López González
Secretario



Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado
Primer Vocal



Dr. Roberto González Blanco
Segundo Vocal



Dra. Lorena Farias Cepeda
Tercer Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dra. María Esther Treviño Martínez
Asesor



Dr. Enrique Saldivar Guerra
Co-Asesor

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ANGEL PABLO MORALES

FIRMA 

TITULO: Elastómeros con grupos polares mediante polimerización por radicales libres.

ASESORES: Dra. María Esther Treviño Martínez FIRMA 

Dr. Enrique Saldivar Guerra


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 16 de diciembre de 2024

Sello de la Institución 


Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



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

TESIS

Elastómeros con grupos polares mediante polimerización por radicales libres

Presentada por:

ANGEL PABLO MORALES

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. María Esther Treviño Martínez
Dr. Enrique Saldívar Guerra

Diciembre, 2024

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

TESIS

Elastómeros con grupos polares mediante polimerización por radicales libres

Presentada por:

ANGEL PABLO MORALES

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. María Esther Treviño Martínez
Dr. Enrique Saldívar Guerra

SINODALES



Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente



Dr. Héctor Ricardo López González
Secretario



Dr. Enrique Javier Jiménez Regalado
Primer Vocal



Dr. Roberto González Blanco
Segundo Vocal



Dra. Lorena Farias Cepeda
Tercer Vocal

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 16 de Diciembre de 2024



ANGEL PABLO MORALES

Nombre y Firma

Dedicatorias

A Dios, por otorgarme la vida, llenarme de bendiciones, brindarme tiempo y oportunidades, permitiéndome alcanzar las metas que me he planteado.

A mi padre, por ser el más grande maestro y por haberme guiado e inspirado a perseguir mis sueños. Agradezco su paciencia, amor, sus sabios consejos, comprensión y apoyo incondicional, que me han permitido alcanzar mis metas. Su confianza y aliento en los momentos difíciles han sido una fuente de fortaleza para mí. Que Dios te tenga en su gloria, querido papá.

A mi familia, Faustina, Ramiro, Fátima del Carmen y Sofía, por ser mi principal apoyo moral, por entenderme en mis momentos de ausencia y por ser la base de mi felicidad en tiempos difíciles.

A todos mis amigos, por pasar momentos inolvidables, haciendo que esta etapa de mi vida fuera más amena.

Y a todas aquellas personas que han aportado su granito de arena para que esta etapa de mis estudios fuera posible.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a mis asesores, la Dra. María Esther Treviño Martínez y el Dr. Enrique Saldívar Guerra, por su invaluable apoyo en el desarrollo y revisión de mi tesis doctoral.

A la Ing. Beatriz Reyes Vielma, por su apoyo técnico en el laboratorio para la implementación de sistemas de purificación de reactivos y sistemas de reacción, así como capacitación para la preparación de muestras y el uso de equipos de caracterización.

A la M. C. María Teresa Rodríguez Hernández y la M.C. Hortensia Maldonado Textle, por su apoyo en la caracterización de los polímeros mediante SEC.

A la Ing. Maricela García Zamora, por la ayuda brindada en el análisis de las muestras de polímeros mediante $^1\text{H-RMN}$.

A la L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en la caracterización de muestras de polímeros mediante la técnica de DSC.

Al MTP, Nelson Alberto Jiménez Reyes, por su invaluable amistad y por su apoyo en las reacciones mediadas por nitróxidos.

A la MC. Aída Esmeralda García Valdez por su constante supervisión, las cuales fueron fundamentales para la culminación exitosa de mi programa de doctorado. Asimismo, extendiendo mi gratitud a las Licenciadas Nancy Espinoza y Elvia González por su invaluable apoyo administrativo.

Resumen

El mirceno (Myr) es un monómero biobasado de tipo terpeno que tiene potencial para actuar como un sustituto de monómeros de origen fósil en la producción de elastómeros. En este trabajo de investigación se estudió la copolimerización del Myr con metacrilato de glicidilo (GMA) y con metacrilato de metilo (MMA), con el propósito de obtener elastómeros funcionalizados con grupos polares. Primero, se determinaron las relaciones de reactividad (RR) para ambos sistemas; utilizando el método de error en las variables y la composición de copolímeros obtenidos en masa a 70°C en reacciones que se detuvieron a conversiones menores al 10 %. Los valores estimados, $r_{\text{Myr}} = 0.519 \pm 0.062$ y $r_{\text{GMA}} = 0.301 \pm 0.014$, para el sistema Myr-GMA, y $r_{\text{Myr}} = 1.239 \pm 0.384$ y $r_{\text{MMA}} = 0.308 \pm 0.065$, para el sistema Myr-MMA, indican que el Myr tiene preferencia para adicionarse a la cadena de copolímero. El peso molecular promedio en número (M_n) de los copolímeros obtenidos osciló entre 42 y 674 kDa, para el sistema Myr-GMA, y 23.7 kDa a 50.3 kDa, para el sistema Myr-MMA. En ambos casos, el M_n aumentó con el incremento en la concentración del monómero polar (GMA o MMA) en la alimentación. Posteriormente, se llevaron a cabo copolimerizaciones en emulsión a 70 °C, con la formación de semilla *in situ* y la adición de los monómeros en semicontinuo. En estas polimerizaciones se utilizó al ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil]pentanoico como agente de control de crecimiento de las cadenas poliméricas. Como resultado, se obtuvieron látex que alcanzaron conversiones entre 60% y 90%. En los casos donde se usó GMA como semilla, el contenido de gel superó el 48%, mientras que, con MMA como semilla, el contenido de gel fue menor al 2%. La inclusión de MMA en el copolímero fue confirmada mediante análisis RMN y DSC. Se obtuvieron copolímeros con baja dispersión de peso molecular; dispersidades menores a 1.14 con semilla de MMA y menores a 1.65 con MMA/GMA. Sin embargo, al agregar Myr en semicontinuo, las dispersidades aumentan, probablemente por reacciones de transferencia hacia el Myr. Al usar TEMPO como controlador y St en la semilla, se lograron conversiones superiores al 70% con GMA, aunque con alto contenido de gel (89%), en tanto que al emplear MMA, se reduce el contenido de gel. Al utilizar MMA en la semilla, se alcanzaron conversiones mayores al 70%, acompañadas de una disminución significativa del entrecruzamiento. En la copolimerización con alcoxiamina y MMA como semilla, el látex mostró grumos, obteniendo conversión de 37%, problema que se eliminó incorporando St junto con MMA/GMA, obteniendo de esta forma conversiones finales de 20% y polímero soluble con dispersidades de pesos moleculares similares a las obtenidos con el agente de control RAFT.

Índice general

	Pág.
1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	3
2.1. Polimerización por radicales libres.	3
2.1.1. Iniciación.	3
2.1.2. Propagación.	4
2.1.3. Terminación.	5
2.1.4. Reacciones de transferencia de cadena.	5
2.2. Copolimerización.	6
2.3. Técnicas de polimerización en medios homogéneos.	8
2.3.1. Polimerización en masa.	8
2.3.2. Polimerización en solución.	8
2.4. Polimerización en emulsión.	9
2.5. Polimerización radicalica “viviente”, controlada y por desactivación reversible (RDRP).	13
2.5.1. Polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP).	16
2.5.2. Polimerización por transferencia atómica (ATRP).	18
2.5.3. Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT).	20
2.5.4. Comparación de los métodos más representativos de la RDRP.	23
2.6. Terpenos.	24
3. Objetivos.	29
3.1. General.	29
3.2. Específicos.	29

4.	Hipótesis.	30
5.	Contribución científica del tema a desarrollar.	31
6.	Parte experimental	32
6.1.	Reactivos.	32
6.2.	Metodología.	33
6.2.1.	Polimerización en masa.	33
6.2.2.	Polimerización en solución.	34
6.2.3.	Polimerización radicalica, convencional y controlada vía RAFT, en emulsión.	35
6.2.4.	Polimerización mediada por nitroxidos (NMP).	36
6.3.	Caracterización.	37
6.3.1.	Resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-NMR}$).	37
6.3.2.	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR).	37
6.3.3.	Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).	37
6.3.4.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	38
6.3.5.	Dispersión dinámica de luz (DLS).	38
6.3.6.	Extracción de fracción de polímero soluble y determinación de índice de hinchamiento.	38
7.	Resultados y discusión.	40
7.1.	Copolimerización de mirceno con metacrilato de glicidilo en masa y en solución.	40
7.1.1.	Composición y microestructura del copolímero.	40
7.1.2.	Relaciones de reactividad.	44
7.1.3.	Longitud de secuencia media.	48
7.1.4.	Peso molecular.	49
7.1.5.	Temperatura de transición vítrea.	51

7.2.	Copolimerización de mirceno con metacrilato de glicidilo en emulsión.	51
7.2.1	Copolimerización en emulsión sembrada con la preparación <i>in situ</i> de semilla de PSt, vía RAFT, con la adición en semicontinuo del Myr y GMA.	51
7.2.2.	Contenido de gel.	54
7.2.3.	Composición del copolímero por ATR-FTIR.	54
7.3.	Copolimerización de mirceno con metacrilato de metilo en masa.	56
7.3.1.	Composición y microestructura del copolímero.	56
7.3.2.	Relaciones de reactividad.	60
7.3.3.	Longitud de secuencia media.	63
7.3.4.	Peso molecular.	64
7.3.5.	Temperatura de transición vítrea.	66
7.4.	Copolimerización del mirceno con metacrilato de metilo en emulsión.	67
7.4.1.	Homopolimerización en emulsión por lotes, convencional y vía RAFT, de St, MMA, GMA o Myr.	67
7.4.2.	Copolimerización en emulsión sembrada con la preparación <i>in situ</i> de semilla de PSt, vía RAFT, con la adición en semicontinuo del Myr y el monómero polar (GMA o MMA).	77
7.4.3.	Copolimerización en emulsión con la preparación <i>in situ</i> de semilla de PMMA, vía RAFT, y la adición de Myr en semicontinuo.	80
7.4.3.1.	Diámetros de partículas.	85
7.4.3.2.	Composición y microestructura	86
7.4.3.3.	Peso molecular	88
7.4.3.4	Temperatura de transición vítrea	92
7.4.4.	Copolimerización en emulsión con la preparación <i>in situ</i> de semilla de PSt, mediada por TEMPO, con la adición de Myr y el monómero polar en semicontinuo (GMA o MMA).	94

7.4.5.	Copolimerización en emulsión con la preparación in situ de semilla de polímero polar (PMMA o PGMA), mediada por UA, y la adición de Myr en semicontinuo.	99
	Conclusiones.	103
10.	Bibliografía	106
11.	Anexos	112

Índice de Tablas

	Pág.
2.1. Grupos Z y R más comúnmente empleados para distintas clases de monómeros en la polimerización RAFT.	23
2.2. Comparativo de las técnicas de polimerización NMP, ATRP y RAFT.	24
7.1. Propiedades de los copolímeros obtenidos en la copolimerización en masa, a 70 °C y utilizando BPO como iniciador, del Myr con GMA.	41
7.2. Longitud de secuencia media y secuencias principales en la copolimerización de Myr (1) con GMA (2) usando los valores estimados para las RR ($r_{Myr}=0.519$, $r_{GMA}=0.301$).	49
7.3. Formulaciones y resultados de la copolimerización en emulsión de Myr-GMA a 70 °C y presión atmosférica usando KPS como iniciador y SDBS como tensoactivo.	52
7.4. Propiedades de los copolímeros obtenidos en la copolimerización en masa, a 70 °C y utilizando BPO como iniciador, del Myr con MMA.	57
7.5. Longitud de secuencia promedio y secuencias principales en la copolimerización de Myr (1) – MMA (2) usando los valores estimados para las RR ($r_{Myr}=1.252$, $r_{MMA}=0.313$)	64
7.6. Receta empleada para la homopolimerización en emulsión por lotes de St, MMA, GMA y Myr, a 70 °C y 300 rpm.	69
7.7. Resultados de la homopolimerización en emulsión por lotes de St, MMA, GMA y Myr, a 70 °C y 300 rpm.	77
7.8. Receta empleada para llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión de Myr con GMA o MMA, mediada por RAFT e iniciada con KPS.	78
7.9. Resultados de la polimerización en emulsión de Myr con GMA o MMA, mediada por RAFT e iniciada con KPS.	80
7.10. Formulaciones de la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr-GMA y Myr-MMA.	81

7.11.	Resultados de la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr-GMA y Myr-MMA.	94
7.12.	Receta empleada de la copolimerización en emulsión de Myr con GMA o MMA, usando TEMPO y KPS.	95
7.13.	Recetas y condiciones de reacción empleada para la polimerización de Myr con GMA y MMA mediada por UA, a 130 °C y 80 psi.	100

Índice de Figuras

	Pág.
2.1. Los tres intervalos de una polimerización en emulsión <i>ab initio</i> y su cinética.	9
2.2. Tipos de reactores comúnmente utilizados para la producción de látex, a) reactor por lotes y b) reactor semicontinuo.	11
2.3. Equilibrio entre una especie durmiente y una activa, concepto general de polimerización radicalica controlada/viva.	16
2.4. Mecanismo general de las NMP y el efecto de radical persistente, iniciadores comunes para NMP para a) St y b) MMA.	17
2.5. Estructura de los principales iniciadores nitroxidos y alcoxiaminas.	18
2.6. Mecanismo propuesto para la polimerización por transferencia atómica (ATRP).	19
2.7. Mecanismo propuesto de RAFT.	21
2.8. Terpenos cíclicos y acíclicos estudiados en reacciones de polimerización.	26
6.1. a) TEMPO, b) Alcoxiamina universal tipo TIPNO (UA) y c) CDSPA.	33
6.2. Esquema de los sistemas utilizados para llevar a cabo las polimerizaciones: a) masa o solución y b) emulsión en semicontinuo.	34
7.1. Esquema que representa la reacción de copolimerización del Myr con GMA.	41
7.2. Espectros de ^1H -RMN del copolímero Myr-GMA, $f_{\text{Myr}} = 0.8$.	42
7.3. a) RR para la copolimerización del sistema Myr-GMA y regiones de confianza del 95% por el método RREVM; b) gráfica ML para esta copolimerización: (●) datos experimentales tomados de la Tabla 7.1, con $f_{\text{az}}=0.592$, comparada con datos estimados a partir de valores de RR reportados por (◆) Métafiot et al. para la copolimerización en masa a 120 °C a conversiones < 23%, con $f_{\text{az}}= 0.5243$, y por (▲) Sahu et al. para la copolimerización en	46

emulsión a 20 °C a conversiones relativamente altas, con $f_{az}=0.7434$.

- 7.4 Composición acumulada de los copolímeros con el avance de la conversión para la copolimerización de Myr con GMA: líneas continuas corresponde a la composición calculada mediante la integración con conversión del modelo terminal ML y datos experimentales puntuales correspondientes a la copolimerización por radicales libres convencional en masa (●), por radicales libres convencional en solución (▲) y RAFT en solución (◆) (ver Tabla 7.1). 47
- 7.5. Efecto de la composición de la mezcla de polímeros en la alimentación sobre la distribución de pesos moleculares de copolímeros de Myr con GMA, obtenidos mediante polimerización en masa a 70 °C usando BPO como iniciador (R1-1 a R1-10 en Tabla 7.1). 50
- 7.6. Distribuciones de peso molecular de los copolímeros Myr-GMA con diferentes composiciones obtenidas por polimerización en solución a 70 °C usando BPO como iniciador (R2-1, R2-2 polimerización radical convencional, R2-3 y R2-4 polimerización controlada usando CDSPA como agente RAFT en una relación molar de [RAFT]:[iniciador] = 5:1 (consulte las condiciones de reacción en la Tabla 1). Consulte también la Figura A5 en el anexo A. 50
- 7.7. Termogramas de DSC de algunos copolímeros Myr-GMA con diferentes composiciones (FMyr) como se muestra en la leyenda obtenidos con las condiciones que se exponen en la Tabla 7.1 (polimerización en masa a 70 °C). 51
- 7.8. Homo y copolimerización de Myr con GMA en emulsión vía RAFT (excepto RE4) a 70 °C usando KPS como iniciador y SDBS como surfactante, 15% en peso de sólidos. Primero se añadió Myr en modo semicontinuo, seguido inmediatamente por la adición semicontinua de GMA de acuerdo con la formulación de la Tabla 7.3. 53
- 7.9. Espectros ATR-FTIR de copolímeros de Myr con GMA, para la homo y copolimerización de Myr con GMA en emulsión vía RAFT (excepto RE4) usando KPS como iniciador, 15% en peso de sólidos, 70 °C. Primero se añadió Myr en modo semicontinuo, seguido inmediatamente por la adición semicontinua de GMA de acuerdo con la formulación de la Tabla 7.3. 55

7.10.	Esquema que representa la reacción de copolimerización del Myr con MMA, donde $R=C_6H_{11}$.	56
7.11.	Espectro de 1H – RMN de un copolímero de Myr-MMA con una relación molar 50/50 en la alimentación (R3-5 en la Tabla 7.4).	57
7.12.	a) Fracción en peso del polímero precipitado (●) y polímero soluble (●) y b) composición en el copolímero del polímero precipitado y polímero soluble, así como la composición total (●), (calculada como, $F_{Myr} = x_{pol}F_{Myr\ pol} + x_{oli}F_{Myr\ oli}$).	60
7.13.	a) Relaciones de reactividad y región de confianza del 95% utilizando el método de RREVM. b) Diagrama de Mayo – Lewis (ML) para los copolímeros de Myr–MMA: datos experimentales obtenidos en masa a 70 °C a conversiones < 10% (●), comparado con los datos obtenidos por Trumbo, en masa a 65 °C y conversiones relativamente bajas (▲), donde se observa un punto azeotrópico en $f_{az}=0.566$.	61
7.14.	Conversión contra tiempo de las copolimerizaciones de Myr con MMA a 70 °C, usando BPO como iniciador.	62
7.15.	Variación en la composición del copolímero (F_{Myr}) en función de la conversión. La línea continua representa los datos obtenidos mediante modelo matemático y los (●) Representan la composición en el copolímero obtenida experimentalmente en masa a 70 °C.	63
7.16.	Efecto de la concentración de Myr sobre la distribución de pesos moleculares de copolímeros de Myr-MMA obtenidos por polimerización en masa (ver condiciones de reacción en la Tabla 1).	65
7.17	a) Termogramas de DSC de copolímeros de Myr-MMA obtenidos mediante polimerización en masa a 70 °C y utilizando BPO como iniciador, a partir de mezclas de monómero con diferente f_{Myr} (Tabla 7.4), b) Variación de los valores de T_g en función de la f_{Myr} en la mezcla de monómeros.	66
7.18	Conversión vs tiempo de la polimerización de: a) St, variando la concentración de iniciador y agente RAFT. b) MMA, variando la concentración de iniciador y agente RAFT y c) GMA y Myr, variando la cantidad de iniciador.	71
7.19	Diámetro de partícula (D_p) vs tiempo de la polimerización de: a) St, variando la concentración de iniciador y agente RAFT. b) MMA, variando la concentración de iniciador y agente RAFT y c) GMA y Myr, variando la cantidad de iniciador.	74

7.20	Número de partículas vs conversión de la polimerización de: a) St, variando la concentración de iniciador y agente RAFT. b) MMA, variando la concentración de iniciador y agente RAFT y c) GMA y Myr, variando la cantidad de iniciador.	75
7.21	Conversión contra tiempo, de la polimerización en emulsión de Myr con un monómero polar, utilizando semillas de St vía RAFT, iniciada mediante el uso de persulfato de potasio (KPS), seguida por la incorporación de a) GMA y b) MMA después de un periodo de reacción de 24 horas. Las líneas punteadas son guías visuales para la conversión instantánea.	79
7.22	Relación entre el diámetro de las partículas (D_p) y la conversión. Polimerización utilizando semilla de St, con adición de Myr y la incorporación del monómero polar después de 24 horas de reacción.	80
7.23	Evolución de la conversión a lo largo del tiempo en la polimerización en emulsión de Myr, empleando semillas de PMMA mediante la técnica RAFT, con KPS como iniciador. a) Contenido de sólidos teóricos (15% en peso) y b) Contenido de sólidos teórico (30% en peso). Las líneas punteadas corresponden a guías visuales para la conversión instantánea.	82
7.24	Relación entre el a) diámetro de las partículas y conversión y b) número de partículas y conversión de la polimerización utilizando semilla de monómero polar y adición de Myr en semicontinuo.	85
7.25	Espectro de ^1H – RMN de copolímero de Myr-MMA, obtenidos en emulsión mediados por RAFT.	87
7.26	Mecanismo de reacción propuesta de para el copolímero obtenida en emulsión y mediada por RAFT, usando MMA como semilla y adición de Myr en semicontinuo.	88
7.27	a) Peso molecular promedio en número vs. conversión y b) Dispersidad de la distribución de pesos moleculares (\bar{D}) vs. conversión de la copolimerización de Myr con MMA. Las líneas punteadas indican pesos moleculares calculados teóricamente.	89
7.28	Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM2).	90
7.29	Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM3).	90

7.30	Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM4).	91
7.31	Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM5).	91
7.32	Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA/GMA (REM7).	92
7.33	Termogramas de DSC de los copolímeros de Myr–MMA obtenidos en las polimerizaciones en emulsión vía RAFT, utilizando MMA como semilla.	93
7.34	Termograma del polímero de Myr con MMA (REM5).	93
7.35	Conversión contra tiempo de la copolimerización en emulsión de Myr con GMA o MMA (80/20) con St como semilla, por NMP (se usó TEMPO). Temperatura de reacción de 115 °C y presión de reactor de 80 psi. Las líneas punteadas corresponden a conversión instantánea y las líneas continuas a conversión global.	95
7.36	a) Dp contra conversión y b) Np contra conversión de la copolimerización en emulsión de Myr con GMA y MMA con St como semilla, por NMP. Temperatura de reacción de 115 °C y presión de reactor de 80 psi.	96
7.37	Espectro de ^1H – RMN para el copolímero de Myr – MMA, NME3 (fMyr=0.78, FMyr=0.98).	98
7.38	GPC de los copolímeros de Myr con GMA o MMA.	98
7.39	Conversión vs tiempo de los copolímeros de Myr vía UA en emulsión a 130 °C y 80 psi. Las líneas punteadas y continuas son ayudas visuales para la conversión instantánea y global, respectivamente.	101
7.40	Conversión vs diámetro y b) conversión vs número de partículas de los copolímeros de Myr vía UA en emulsión a 130 °C y 80 psi.	102
7.41	NME4, a) Cromatograma de GPC y b) peso molecular en número experimental y teórico y polidispersidades del copolímero de Myr con MMA y GMA en emulsión, vía UA.	102

Índice de siglas y abreviaturas

	Significado
Myr	Mirceno
PMyr	Polimirceno
St	Estireno
PSt	Poliestireno
Bd	Butadieno
RDRP	Polimerización radicalica por desactivación reversible
NMP	Polimerización mediada por nitroxidos
RAFT	Polimerización radicalica por transferencia de cadena por adición – fragmentación reversible
GMA	Metacrilato de glicidilo
MMA	Metacrilato de metilo
RR	Relaciones de reactividad
Mn	Peso molecular promedio en número
Is	Isopreno
k_d	Constante de descomposición del iniciador
k_i	Constante de iniciación del iniciador
I^*	Radical del iniciador formado
M	Unidad de monómero.
M_1^*	Macrorradical de longitud de cadena 1
R_i	Velocidad de descomposición del iniciador
$[I]$	Concentración del iniciador
f	Factor de eficiencia del iniciador
k_p^i	Constante de propagación del macrorradical con longitud de cadena i
k_{tc}	Constantes cinéticas de terminación por acoplamiento
k_{td}	Constantes cinéticas de terminación por desproporción
FRP	Polimerización por radicales libres
CLRP	polimerización radical viva controlada

PDI	Dispersidad de pesos moleculares
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
DP _n	Grado de polimerización
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
PRE	Efecto del radical persistente
SFRP	Polimerización por radicales libres estables
DT	Transferencia degenerativa
CTA	Agente de transferencia de cadena
MADIX	Diseño macromolecular por intercambio de xantatos
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxilo, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi
FSt	p-fluoroestireno
D _p	Diámetro de partículas
DBI	Itaconato de dibutilo
T _g	Temperatura de transición vítrea
BPO	Peróxido de dibenzoilo
AIBN	Azobis(isobutironitrilo)
FR	Fineman-Ross
KT	Kelen-Tudos
IBOMA	Metacrilato de isobornilo
PIs	Poliisopreno
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
THF	Tetrahidrofurano
CDSPA	ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil) sulfanil] pentanoico
TIPNO	N- <i>tert</i> -Butil-N-(2-metil-1-fenilpropil)-O-(1-feniletil) hidroxilamina
UA	Alcoxiamina universal
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
ATR-FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada
SEC	Cromatografía de exclusión de tamaño
PTFE	Politetrafluoroetileno

MHS	Mark-Houwink-Sakurada
DLS	Dispersión dinámica de luz
ML	Mayo-Lewis

Capítulo 1. Introducción

El uso de materias primas renovables y sostenibles es uno de los principios de la química verde.^[1] Por lo tanto, la sustitución de monómeros de origen fósil por otros obtenidos de fuentes naturales, como aceites y resinas provenientes de plantas, es una opción interesante para la producción de polímeros.^[2] Como ejemplo de este tipo de compuestos, cabe mencionar los de la familia de los terpenos, los cuales se encuentran en la naturaleza en grandes cantidades y se estima que una mayor producción podría hacer que sus precios sean comparables a los de otros monómeros, por lo que se consideran una opción viable para la producción de polímeros de origen biológico.^[3]

Entre los terpenos más estudiados se encuentran el α -pineno, β -pineno, limoneno, mirceno (Myr), ocimeno, aloocimeno y farneseno.^[4] A pesar de que existen estudios antiguos que analizan la polimerización de terpenos, este tema ha ganado considerablemente más atención en los últimos 20 años, especialmente en el ámbito académico y, en menor medida, en la industria. Dado que las diferentes moléculas de terpeno pueden poseer diversas funcionalidades químicas (dobles enlaces y en algunos casos grupos hidroxilo y/o carbonilo), ha sido posible utilizar una amplia variedad de técnicas para su polimerización (radical, iónica, coordinación-inserción y coordinativa en cadena).

En particular, la síntesis de PMyr, así como de copolímeros de Myr, se ha logrado con éxito mediante polimerización por radicales libres. En cuanto a los estudios realizados sobre polimerización en emulsión, se ha demostrado la factibilidad de preparar látex de polimirceno (PMyr), así como copolímeros de Myr con estireno (St) y butadieno (Bd), mediante polimerización en emulsión.^[5,6]

Los estudios relacionados con la polimerización y copolimerización de Myr que se han mencionado, fueron realizados principalmente mediante polimerización radicalica convencional.^[5-11] Con el fin de obtener un polímero con una estructura más definida y controlada, para obtener un polímero con aplicaciones en las que se requieren propiedades y comportamientos consistentes y predecibles, se han

realizado estudios empleando la técnica de polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP), principalmente mediante polimerización mediada por nitróxidos (NMP)^[12-14] y polimerización radicalica por transferencia de cadena por adición – fragmentación reversible (RAFT)^[15-17]. En un estudio anterior realizado por nuestro grupo de investigación, se informó la copolimerización de Myr con metacrilato de glidicilo (GMA) en masa, solución y en emulsión.^[17]

En este trabajo se presentan los resultados de copolimerizaciones en masa de los sistemas Myr – GMA y Myr - metacrilato de metilo (MMA) para determinar las relaciones de reactividad (RR) correspondientes a bajas conversiones, así como el efecto de la concentración de Myr sobre el M_n y la microestructura de los copolímeros. Las RR aquí obtenidos son cualitativamente similares a otras reportadas para el mismo sistema bajo diferentes condiciones. Además, se presentan resultados que muestran la viabilidad de preparar copolímeros Myr–GMA y Myr–MMA mediante polimerización en emulsión con adición secuencial de los monómeros en modo semicontinuo mediadas por RAFT. En estas polimerizaciones se utilizó una técnica previamente desarrollada en nuestro grupo de investigación.^[18] la cual permitió la obtención de poliestireno (PSt) controlado con nitróxido, posteriormente ha sido replicada con éxito para la copolimerización de St con monómeros acrílicos^[19] y la de isopreno (Is) con GMA.^[20] Esta técnica se extiende en este trabajo a la copolimerización de Myr con GMA o MMA.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. Polimerización por radicales libres

Por lo general, las polimerizaciones por radicales libres muestran altas velocidades de reacción, lo que implica reacciones altamente exotérmicas donde es muy importante contar con un buen control para la disipación del calor. La viscosidad del medio de reacción aumenta con el incremento en la conversión, lo que hace más difícil el control de la temperatura. Además, la velocidad de polimerización se incrementa con la temperatura, disminuyendo el grado de polimerización (número de unidades de monómero en la cadena de polímero), es decir el peso molecular. El mecanismo de este tipo de polimerizaciones consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación.^[21]

2.1.1. Iniciación

El proceso de iniciación representa el primer paso en la reacción de polimerización por radicales, dando lugar a la formación de radicales primarios. Por lo general, la velocidad de descomposición del iniciador sigue un comportamiento cinético de primer orden con respecto al monómero, y depende de la naturaleza del disolvente y de la temperatura de la reacción. La descomposición del iniciador puede representarse con las siguientes ecuaciones:^[22]



donde k_d es la constante de descomposición del iniciador (I), k_i es la constante de iniciación del iniciador, I^* es el radical de iniciador formado, M indica una unidad de monómero y M_1^* corresponde al macrorradical de longitud de cadena 1 (radical primario).^[23]

La velocidad de iniciación está relacionada con el proceso de obtención de dos radicales por cada molécula de iniciador, el cual se muestra en la siguiente ecuación:^[21]

$$R_i = \frac{d[M_1^*]}{dt} = -2f \frac{d[I]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (2.3)$$

$$0.3 \leq f \leq 0.8$$

donde R_i es la velocidad de descomposición del iniciador, $[I]$ es la concentración del iniciador, f es el factor de eficiencia del iniciador, y se define como la relación entre la cantidad de cadenas activas generadas y la cantidad total de radicales producidos a partir del iniciador.

2.1.2. Propagación

La etapa de propagación consiste en hacer crecer el radical primario con la adición sucesiva de moléculas de monómero, lo cual da lugar a las especies radicáticas en crecimiento. Cada adición crea un nuevo radical que tiene la misma identidad que el anterior, con la única diferencia que es más grande en una unidad de monómero. La etapa de propagación se representa mediante las siguientes ecuaciones:^[22]



La velocidad de desaparición del monómero con respecto al tiempo se representa como:^[21]

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \sum_i k_p^i [M_i^*][M] \quad (2.5)$$

donde k_p^i es la constante de propagación del macroradical con longitud de cadena i .

2.1.3. Terminación

La etapa de terminación se lleva a cabo cuando dos cadenas poliméricas en crecimiento se acoplan o se recombinan, para dar lugar a una cadena polimérica estable. Sin embargo, las reacciones de terminación también pueden producirse por desproporción, donde igualmente participan dos cadenas poliméricas en crecimiento, pero dan lugar a dos cadenas poliméricas, una de ellas con un doble enlace terminal. Las dos formas de terminación pueden ser representadas de manera general en las ecuaciones (1.6) y (1.7):^[22]



donde k_{tc} y k_{td} son las constantes cinéticas de terminación por acoplamiento y desproporción, respectivamente, mientras que i y j indican las longitudes de cadenas individuales de los macrorradicales terminales.

Durante la polimerización, pueden coexistir las dos formas de terminación, o puede dominar una excluyendo a la otra; todo depende de las condiciones experimentales y de la naturaleza química de las sustancias que conforman la reacción. La cinética de terminación se presenta como:

$$R_t = \sum_i \sum_j 2k_t^{ij} [M_i^*] [M_j^*] \quad (2.8)$$

2.1.4. Reacciones de transferencia de cadena

Además de las reacciones de terminación descritas en la sección anterior, existe otro tipo de reacción de terminación denominada transferencia de cadena. Esta reacción involucra la transferencia del radical activo de una cadena en crecimiento (etapa de propagación) a otra molécula presente en el medio; la cual puede ser de monómero, iniciador, solvente o cualquier otro aditivo presente en el

medio de reacción. En este tipo de reacciones, se genera una cadena de polímero y un nuevo radical que podría continuar con la reacción de propagación:[22]



La adición de una molécula que actúe como un agente de transferencia de cadena, con la finalidad de frenar el crecimiento de las cadenas poliméricas, se hace con el propósito de disminuir su peso molecular. Normalmente, se utilizan moléculas que reinician la reacción de propagación a la misma velocidad que lo haría el radical polimérico, por lo que no se afecta la velocidad de polimerización.

2.2. Copolimerización

Una reacción de copolimerización implica la polimerización simultánea de diferentes monómeros, con el objetivo de incorporarlos en una misma cadena polimérica, a las cuales se les denomina copolímeros. Este proceso permite la combinación de las propiedades de las diferentes especies monoméricas, dando como resultado un material con características diferentes a las que tendrían los respectivos homopolímeros. Los materiales poliméricos de mayor consumo a menudo caen en la categoría de copolímeros, lo que muestra la importancia de esta técnica para el diseño de materiales con propiedades especiales. Debido a que los copolímeros desempeñan un papel crucial, en el ajuste y la mejora de las propiedades de los materiales poliméricos, se encuentran en la literatura los resultados de una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos sobre el tema.[24]

La composición de los copolímeros no necesariamente refleja la proporción molar de los monómeros en la mezcla de alimentación y, lo más probable es que se presente una deriva a medida que avanza la reacción de copolimerización. De acuerdo con el modelo terminal, este asume que la velocidad de adición de un monómero a un radical (k_{ii} y k_{ij} , $i, j =$ monómero 1 ó 2) no depende del tamaño de la cadena ni de la naturaleza del radical, sino que está influenciado por la naturaleza

del grupo terminal radical. Por tanto, se tiene cuatro posibles reacciones de propagación en un sistema de copolimerización.^[25]



De las ecuaciones anteriores, se obtiene una ecuación para la composición instantánea del copolímero (ecuación 2.14, conocido como ecuación de *Mayo – Lewis*).

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right) \quad (2.14)$$

A partir de esto, se derivan las relaciones de reactividad (RR) del monómero 1 (M_1) y del monómero 2 (M_2), denotadas como $r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$, y $r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}$, respectivamente. Las ecuaciones para calcular los parámetros r_1 y r_2 , representan la tendencia hacia la homopropagación con respecto a la tendencia hacia la propagación cruzada. Por ejemplo, el valor de r_1 indica la preferencia que tiene un radical polimérico terminado en M_1 para reaccionar con otra molécula de M_1 o con una molécula de M_2 .^[25] Los valores de RR son realmente positivos, por lo que un valor negativo es resultado de un cálculo erróneo.^[26]

Si $r_i < 1.0$ entonces las reacciones de propagación cruzada predominan sobre las reacciones de homopropagación. Los valores grandes de r_i serán indicativos de una tendencia a formar secuencias largas de homopolímeros, mientras que los valores pequeños de r_i implican una preferencia hacia las reacciones de propagación cruzada y representan una tendencia hacia la alternancia.^[26]

La interpretación física de la ecuación 2.14 se comprende de manera más clara al expresarla utilizando fracciones molares. Puede ser reescrito en función de las fracciones molares en la alimentación (f_i) y en el copolímero (F_i).^[25]

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.15)$$

2.3. Técnicas de polimerización en medios homogéneos

2.3.1. Polimerización en masa

La técnica de polimerización en masa es un método simple, ya que sólo requiere el monómero y el iniciador para llevar a cabo la reacción. El monómero debe ser un líquido, o un sólido de bajo punto de fusión, donde el iniciador sea soluble. La principal desventaja de esta técnica es la dificultad para disipar el calor generado durante la reacción. El uso de esta técnica es muy limitado en polimerizaciones radicálicas, ya que se trata de reacciones muy exotérmicas. Además, el incremento de la viscosidad ocasionada por la formación de cadenas de alto peso molecular (característica de las polimerizaciones radicálicas), dificulta aún más el control de la temperatura y se originan zonas calientes donde ocurre la auto-aceleración de la reacción. ^[22]

2.3.2. Polimerización en solución

Esta técnica de polimerización se diferencia de la polimerización en masa porque se añade un disolvente (del monómero y del iniciador) con el propósito de facilitar la disipación del calor generado durante la reacción. El polímero formado debe ser soluble en el medio de reacción, y no salir de fase al incrementar su peso molecular, ya que puede arrastrar parte del monómero y radicales en crecimiento, desestabilizando el proceso de polimerización. Como se mencionó anteriormente, esta técnica es útil para la polimerización de monómeros vinílicos porque el

disolvente ayuda a disminuir la viscosidad del medio de reacción y se tiene una mayor facilidad para el control de la temperatura. Sin embargo, el uso del disolvente también puede tener desventajas. Por una parte, el disolvente puede afectar el peso molecular del polímero al actuar como un agente de transferencia de cadena. Por otra parte, será necesaria la eliminación del disolvente al final de la polimerización, cuando la aplicación final así lo requiera. [22]

2.4. Polimerización en emulsión

Las polimerizaciones en emulsión se llevan a cabo en un medio heterogéneo. Las investigaciones del presente trabajo se basan en esta técnica, ampliamente utilizada en polimerizaciones radicáticas. Por tal motivo, a continuación, se proporciona una mayor descripción de los detalles y el mecanismo de polimerización que prevalecen en este tipo de sistemas.

Actualmente, la polimerización radical en emulsión representa uno de los procesos industriales más significativos para la fabricación de polímeros sintéticos. Esto se debe a su ventaja ambiental, al emplear agua como fase continua, lo que demuestra ser un solvente inofensivo y no inflamable.

Una polimerización en emulsión, comienza con una mezcla agitada de agua, iniciador (generalmente soluble en agua), monómero y surfactante. El mecanismo mediante el cual ocurre una polimerización en emulsión se representa en la Figura 2.1. Las partículas de polímero se forman en la fase acuosa a través de nucleación micelar u homogénea durante el intervalo I (conversión entre 0 y 10 %). Durante el intervalo II (conversión de 10 a 40 %), coexisten gotas de monómero y partículas hinchadas con monómero; el monómero que se consume para la formación del polímero es remplazado por monómero que se difunde, a través de la fase acuosa, desde las gotas de monómero. En el intervalo III (conversión > 40%), las gotas de monómero ya no existen y la polimerización continua hasta que se consume el monómero presente en partículas hinchadas de monómero. La polimerización en emulsión normalmente conduce a la formación de partículas con distribuciones de tamaño relativamente estrechas. [22]

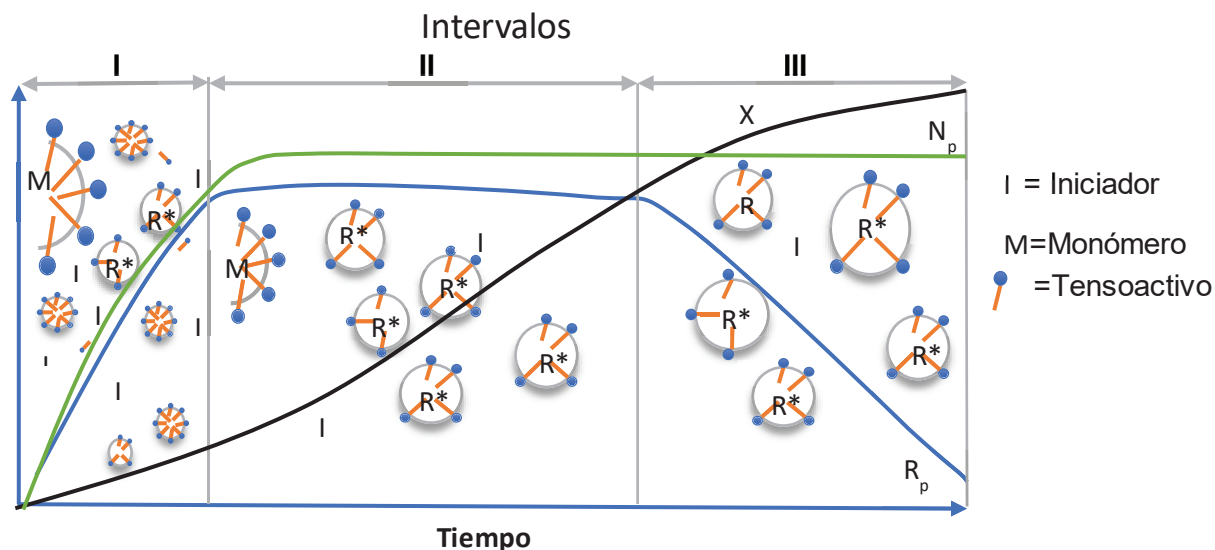


Figura 2.1 Los tres intervalos de una polimerización en emulsión *ab initio* y su cinética^[27].

Las técnicas de emulsión pueden clasificarse según el tipo de alimentación de los reactivos empleados para realizar la polimerización. En este contexto, existen la emulsión por lotes, la emulsión semicontinua, el reactor continuo de tanque agitado y el reactor tubular. A continuación, se detallan los reactores analizados en esta investigación.

En una polimerización en emulsión por lotes, que se usa habitualmente en laboratorio para estudiar cinéticas y mecanismos de reacción preliminares con el fin de diseñar procesos y escalar reactores, todos los reactivos se agregan al inicio de la reacción. A partir de este punto, la polimerización progresa durante un tiempo determinado o hasta que se alcanza cierta conversión del monómero. Para estabilizar la temperatura, se mantiene un flujo continuo de refrigerante o de líquido caliente en la camisa del reactor. Este tipo de reactores es común en la homopolimerización, aunque es menos adecuado para reacciones con varios monómeros, ya que las diferencias de reactividad entre ellos pueden alterar la composición.^[28]

Por otra parte, los procesos de polimerización en emulsión semicontinua ofrecen gran versatilidad y son ampliamente utilizados para la producción comercial

de látex. El proceso de polimerización en emulsión semicontinua puede eliminar el enorme calor generado durante la reacción; además, ofrece flexibilidad operativa para obtener productos con composición de polímeros, morfología de partículas y distribución de tamaño de partículas controladas. La diferencia más llamativa entre los procesos de polimerización en emulsión semicontinua y lotes es que los ingredientes de reacción, como monómero, tensoactivo, iniciador o agua, se pueden agregar al sistema de reacción semicontinua durante toda la polimerización, ya sea a una velocidad constante o variante con el tiempo (Figura 2.2).^[28]

El método de sembrado de semilla se utiliza frecuentemente en la polimerización en emulsión semicontinua, donde solo se incorpora una parte de la formulación al comienzo de la reacción, y el resto a lo largo de la polimerización. Este enfoque permite investigar los mecanismos de crecimiento de partículas en la polimerización en emulsión semicontinua y reduce los efectos complejos que genera la nucleación de partículas. A nivel industrial, realizar la polimerización en emulsión semicontinua con una concentración constante de semilla mejora el control de calidad en los productos de látex.^[28]

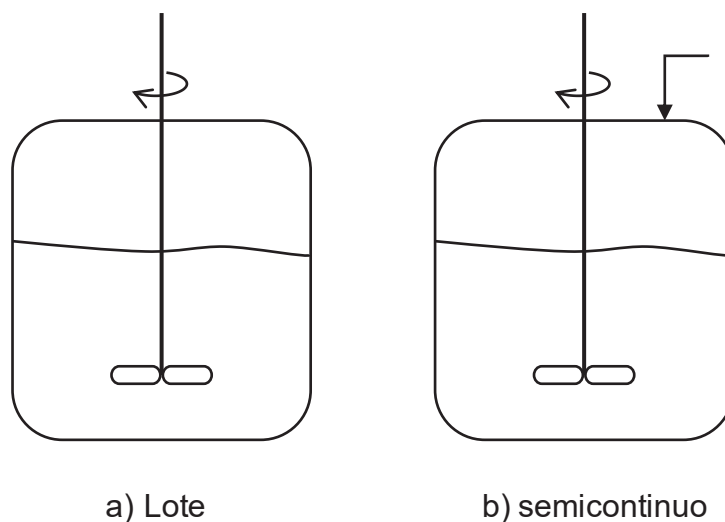


Figura 2.2. Tipos de reactores comúnmente utilizados para la producción de látex, a) reactor por lotes y b) reactor semicontinuo.^[28]

Existen diversas maneras de añadir el monómero y el tensoactivo en el medio de reacción. Una opción es incorporar el monómero en una corriente mientras que, de

forma paralela, se introduce la solución micelar en otra. Alternativamente, ambos componentes pueden añadirse juntos en forma de pre-emulsión (monómero/tensoactivo/agua). La manera en que se introduce el tensioactivo es crucial para definir tanto el tamaño de las partículas del polímero, así como la estabilidad coloidal del látex resultante. La cantidad de monómero presente en la carga inicial del reactor afecta de manera considerable el número final de partículas de látex.

El monómero también puede añadirse a distintas velocidades durante la polimerización en semicontinuo. Cuando la velocidad de adición es menor que la velocidad máxima de reacción y la concentración de monómero dentro de las partículas está por debajo de los niveles de saturación, la velocidad de polimerización depende directamente de la adición de monómero; esto se llama “condiciones de avidez de monómero”. En estas condiciones, tanto la conversión como la velocidad de polimerización aumentan al incrementar la adición de monómero. La alta proporción de polímero a monómero en el sitio de polimerización favorece las reacciones de transferencia de cadena al polímero, lo cual facilita el control de propiedades como el D_p , la distribución del tamaño de partículas y la morfología.

Si la velocidad de adición del monómero supera la velocidad de reacción de polimerización, se generan “condiciones de inundación de monómero”. En estos casos, las curvas de conversión en función del tiempo se asemejan a las de una polimerización por lotes, donde la velocidad de polimerización en lotes representa el límite máximo.

En este estudio, se incorporará el monómero de forma semicontinua, ajustando la velocidad de adición para evitar condiciones de inundación. Esto permitirá alcanzar una mayor conversión al adicionar Myr de manera semicontinua, ya que, en condiciones de inundación, el Myr puede retardar la reacción debido a su baja constante de velocidad de propagación.

2.5. Polimerización radicalica “viviente”, controlada y por desactivación reversible (RDRP)

Los polímeros sintéticos son ahora una parte esencial de numerosos y variados objetos y materiales en nuestra vida cotidiana. En las últimas décadas, la ciencia de los polímeros se ha convertido en un campo de investigación moderno y multidisciplinario gracias a descubrimientos y logros fundamentales. Inicialmente dedicados a aplicaciones estructurales, los polímeros están cada vez más involucrados en materiales funcionales de mayor valor agregado en áreas relacionadas con la electrónica, la óptica y la biomédica. Esto explica por qué la ciencia de los polímeros ahora se considera un campo de investigación esencial e innovador tanto de la academia como de la industria^[29]. Los polímeros son materiales que se utilizan en todos los ámbitos de la vida diaria y una de las mayores partes de su producción se lleva a cabo a través del proceso de polimerización por radicales libres (FRP)^[30].

Como ya se explicó en secciones previas, este tipo de polimerización involucra tres etapas principales, que son iniciación, propagación y terminación. En estas reacciones se considera un sistema compuesto por un monómero e iniciador, en el que, al aplicar un estímulo térmico, químico o cualquier otro tipo de energía, el iniciador se fragmenta y genera radicales libres^[29] conocidos como radicales primarios. La adición del radical a la primera molécula de monómero forma un radical que completa la etapa de iniciación. Enseguida, se adicionan en cadena cientos o miles de moléculas de monómero, lo que se conoce como etapa de propagación y, finalmente, cuando las cadenas han adquirido un tamaño considerable, puede sobrevenir la combinación de dos radicales en crecimiento, formando lo que se conoce como “polímero muerto”. Esta terminación de cadenas es irreversible en las polimerizaciones por radicales libres y puede producirse por tres mecanismos diferentes, que son combinación, desproporción y transferencia de cadena, los cuales se describieron con cierto detalle en secciones previas. Si la reacción de terminación irreversible se retardara o se eliminara completamente, sería posible conservar la reactividad de las cadenas y tener polímeros “vivos” o activos.

Szwarc^[31] fue el pionero en conceptualizar este fenómeno como polimerización viviente, lo cual posteriormente condujo al surgimiento de la polimerización radicalica viviente controlada (CLRP). Con la eliminación de la terminación por desproporción y acoplamiento radical, se buscaba que el polímero mantuviera su carácter "viviente", especialmente en situaciones donde no hay transferencia de cadena. En consecuencia, los grupos terminales, aún activos, posibilitarían el aumento del peso molecular mediante la adición de más monómero o la creación de copolímeros en bloque al incorporar un monómero diferente (comonómero).^[32]

Posteriormente, Webster^[33] basado en los estudios de Szwarc, elaboraría las ideas y principios de la polimerización viviente. Sus esfuerzos combinados llevarían a los siguientes requerimientos para una polimerización viviente: a) la polimerización debe conducir hacia la conversión cuantitativa del monómero permitiendo la extensión de la cadena por la adición de un nuevo monómero. b) el peso molecular promedio en número, M_n , debe aumentar linealmente con la conversión. c) la concentración de cadenas poliméricas debe permanecer constante durante la reacción de polimerización. d) el peso molecular se controla por la estequiometría de la reacción. e) La dispersidad de pesos moleculares, PDI, debe permanecer baja. f) se obtienen polímeros funcionalizados al final de la cadena cuantitativamente. Se han investigado muchos mecanismos no radicales, incluyendo aniónicos^[34,35], catiónicos^[36,37], apertura de anillo catiónico^[38] y reacciones de transferencia de grupo^[39]. Todas esas técnicas de polimerización cumplen con los requisitos expuestos por Webster^[33] para obtener una polimerización viviente; sin embargo, muchos sistemas requieren condiciones exigentes como remoción de impurezas, bajas temperaturas de reacción y alta sequedad. Cabe aclarar que la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC)^[40] hizo la recomendación de cambiar el uso del término *polimerización radicalica viviente controlada (CLRP)* por *polimerización radicalica por desactivación reversible (RDRP)*, ya que el término vivo indicaría la ausencia total de algún tipo de terminación; sin embargo, esto no sucede, porque es inevitable la presencia de una terminación durante la polimerización por radicales libres, pero sí permiten usar la palabra controlada, siempre y cuando se indique el mecanismo de control.

La polimerización viviente es una técnica que permite obtener polímeros “vivos”, este carácter viviente se debe a que la terminación de las cadenas poliméricas es reversible, es decir, que los centros propagantes radicálicos están “protegidos” de la terminación irreversible por una terminación o transferencia de cadena que tiene la característica de ser reversible; además, se controla por la temperatura de reacción y se produce a mayor velocidad que la reacción de terminación irreversible. Sin embargo, no necesariamente proporciona polímeros con peso molecular controlado, ni una distribución de pesos moleculares estrecha^[40].

Para que una polimerización viviente se considere como controlada debe cumplir con varios criterios, entre los cuales el más importante es que la iniciación pueda ser completada a bajas conversiones de monómero. Esto significa que el iniciador se consuma de manera eficaz y se transforme en cadenas en crecimiento en el menor tiempo posible, para garantizar así que el monómero se distribuya equitativamente en todos los sitios activos. Esto equivale a decir que el número de moles de iniciador (n) será igual que el número de moles de crecimiento, y que el grado de polimerización (DP_n) es igual al cociente del número de moles de monómero (m) entre el iniciador (n). $DP_n = m/n$ ^[30]. Otra característica importante en el mecanismo de polimerización “viviente”-controlada es la existencia de un equilibrio entre una especie durmiente y una especie activa (Figura 2.3), el cual permite un crecimiento lento y simultáneo de las cadenas, a la vez que asegura una mínima terminación, dada la baja concentración de cadenas activas.

En la Figura 2.3 se representa un polímero con radical estable al final de la cadena, P-T, llamada cadena latente o durmiente, que puede reaccionar con el radical polimérico P mediante un estímulo térmico, fotoquímico o químico. En presencia del monómero M, P se propagará hasta que sea desactivado nuevamente en la cadena latente P-T. Aunque no se indica explícitamente en la Figura 2.3, la longitud de la cadena P-T generalmente se hace más grande después de un ciclo de activación-desactivación. Si el ciclo de desactivación reversible ocurre con la suficiente frecuencia en un lapso determinado, cada cadena latente tendrá casi la misma oportunidad de crecer, produciendo un polímero de baja polidispersidad^[37].



Figura 2.3. Equilibrio entre una especie durmiente y una activa, concepto general de polimerización radicalica controlada/viva.

Entre las polimerizaciones radicalicas de desactivación reversible existen tres tipos principales a juzgar por la frecuencia con la que son utilizadas: polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP)^[41,42], polimerización radicalica por transferencia de átomo, catalizada por metales (ATRP)^[43] y polimerización de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT)^[44]. A continuación, se describen de manera breve estas técnicas de polimerización por radicales libres controladas.

2.5.1 Polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP)

La polimerización mediada por nitroxidos (NMP) es históricamente la primera y probablemente representa la técnica RDRP más fácil de aplicar^[29]. Esta técnica que fue el primer sistema real que condujo a una polimerización exitosa y controlada, fue desarrollada por Solomon et al^[45]. En su patente, describieron el uso de nitroxidos y alcoxiaminas como una ruta para controlar la polimerización radicalica de varios monómeros, incluidos acrilatos y estirénicos. Otro trabajo hecho por Moad et al. ^[46], describe las ventajas de esta técnica, las cuales radican en su simplicidad, la compatibilidad con el monómero y la pureza del polímero obtenido. El mecanismo general de las polimerizaciones radicalicas mediadas por un radical estable se presenta en la Figura 2.4. Este se basa en un mecanismo de terminación reversible entre el radical (macro) de propagación en crecimiento y el nitroxido, que actúa como agente de control, para producir una (macro) alcoxiamina como la especie predominante.

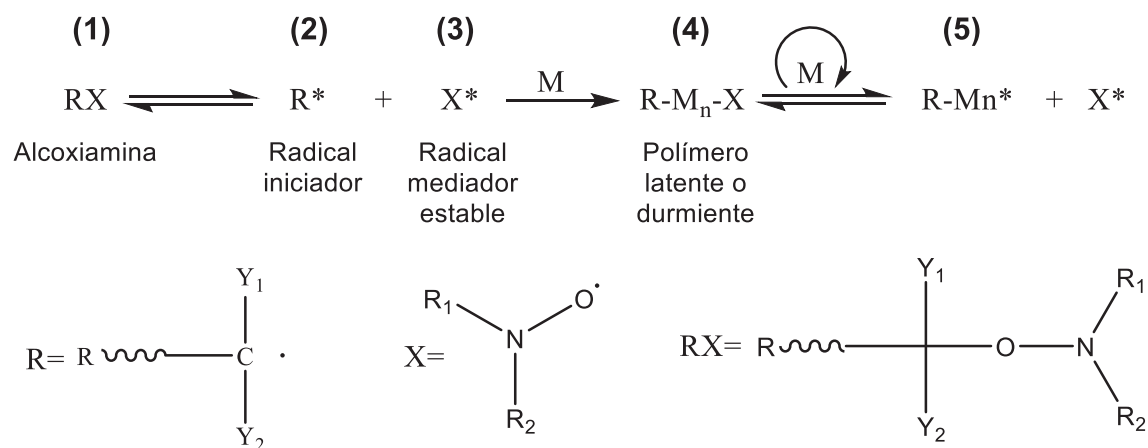


Figura 2.4. Mecanismo general de las NMP y el efecto del radical persistente.

La polimerización se inicia con el rompimiento homolítico de alcoxiaminas (1), las cuales son compuestos que se caracterizan por tener un grupo aminoxilo ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NOR}_3$) que genera un radical iniciador (2) y un radical mediador estable (3). En el punto de la disociación del compuesto iniciador, las concentraciones del radical persistente y del radical iniciador son iguales. En las etapas iniciales de la reacción, ocurre terminación irreversible entre los radicales propagadores y los iniciadores, lo que genera pequeñas cantidades de moléculas de bajo peso molecular. El radical estable, por su naturaleza, no sufre acoplamiento, lo cual lleva a un pequeño exceso en la concentración del radical estable que es persistente con respecto al radical propagador. Este proceso desplaza efectivamente el equilibrio hacia la desactivación y una reducción en el acoplamiento bimolecular irreversible. Este fenómeno se conoce como el efecto del radical persistente (PRE)^[47]. En este mecanismo, la terminación reversible es la etapa clave para reducir la concentración total de la cadena polimérica creciente^[32].

En ausencia de otras reacciones que llevan a la iniciación de nuevas cadenas poliméricas, la concentración de las cadenas poliméricas reactivas es extremadamente baja, minimizándose así las reacciones de terminación irreversibles. Los requerimientos primarios para un radical mediador son que se pueda situar al final de la cadena polimérica de propagación, que esta terminación sea reversible y que no pueda actuar como un iniciador o estar implicado en reacciones de terminación no deseadas. La identidad de este radical mediador, X, es crítica para el éxito de los procedimientos

radicálicos vivientes y se han utilizado varios radicales persistentes o estables; entre éstos, los más estudiados y más exitosos son los nitroxidos y sus derivados alquílicos asociados (alcoxiaminas). En la Figura 2.5 se muestran los principales agentes NMP ocupados en esta técnica.

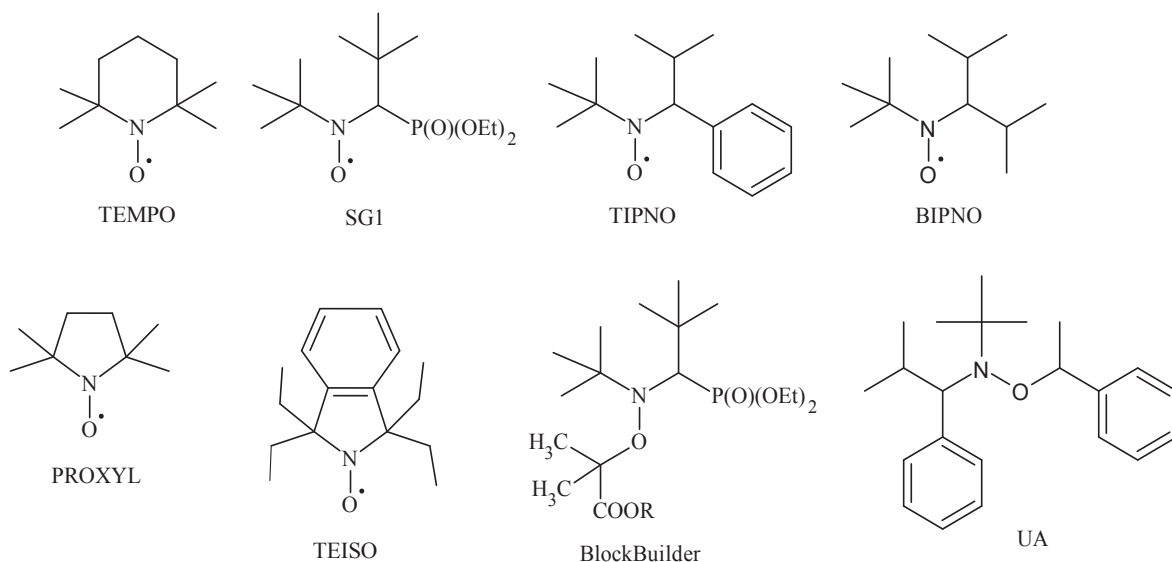


Figura 2.5. Estructura de los principales agentes nitroxidos y alcoxiaminas.

2.5.2. Polimerización por transferencia atómica (ATRP)

A pesar de que la polimerización por transferencia atómica ATRP fue descubierta unos años antes que RAFT, sigue siendo el método CLRP más investigado debido a su amplia aplicabilidad. La frase “polimerización por transferencia de átomo” fue acuñada por primera vez por Wang y Matyjaszewski en 1995 para describir la síntesis de poliestireno (PSt) en presencia de complejos de metales de transición^[48-51]. Otros investigadores como Percec et al.^[52] y Kato et al.^[53] propusieron mecanismos similares utilizando compuestos con halógenos y complejos metálicos. Esos tres procesos operan esencialmente en la misma forma y se han revisado extensivamente^[54,55]. Un mecanismo estándar, como se ve en la Figura 2.6, se puede aplicar a todos los tres procesos y se considera generalmente la parte central del mecanismo ATRP^[32].

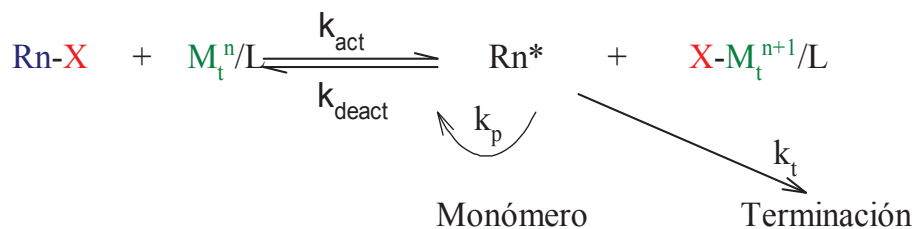


Figura 2.6. Mecanismo propuesto para la polimerización por transferencia atómica (ATRP).

Las especies se generan a través de un proceso redox reversible catalizado por un complejo de un metal de transición ($\text{M}_t^n\text{-Y}$, donde Y es un ligando o contra ión) el cual sufre una transferencia de un electrón, para dar el complejo metálico oxidado ($\text{X-M}_t^{n+1}\text{-Y}$), con una extracción simultánea del halógeno (X) desde las especies durmientes (Rn-X) dando las especies radicalarias activas ($\text{Rn}\cdot$). La propagación ocurre por la adición rápida del monómero a las especies radicalarias, a una velocidad dada por la constante k_p , en una manera similar a la polimerización radicalaria convencional. El crecimiento de cadena continúa hasta que el radical propagante terminal ($\text{Rn}\cdot$) reduce las especies oxidadas metálicas ($\text{X-M}_t^{n+1}\text{-Y}$), las cuales vuelven entonces a sus especies originales ($\text{M}_t^n\text{-Y}$), extrayendo simultáneamente las especies halogenadas con una constante de velocidad k_{desact} . Similar a la técnica SFRP, el complejo metálico oxidado ($\text{X-M}_t^{n+1}\text{-Y}$) actúa como un radical persistente, reduciendo efectivamente la concentración estacionaria de los radicales en crecimiento, minimizando los eventos de terminación por los tiempos de vida cortos de los radicales propagadores. La técnica ATRP requiere una iniciación rápida y una desactivación reversible de las especies activas para permitir el crecimiento homogéneo y uniforme a través del sistema de reacción y por consiguiente la obtención de distribuciones de pesos moleculares estrechas^[50].

Al comparar ATRP con los otros dos métodos de CLRP, se requiere un poco de cuidado debido a su sistema multicomponente: iniciador tipo haluro, catalizador de metal de transición, y el ligando solubilizante. Hay un buen número de haluros iniciadores disponibles comercialmente. Se han establecido rutas sintéticas que van desde pequeñas moléculas hasta macroiniciadores. El complejo del metal de transición utilizado en el proceso de iniciación es de vital importancia y juega un papel fundamental

en la determinación de la posición de equilibrio de la transferencia atómica y determina la dinámica del intercambio entre las especies activa y durmiente. Los complejos de metales de transición más exitosos están basados en cobre debido al bajo costo y a su gran versatilidad. Otros complejos de metales de transición han sido utilizados exitosamente para ATRP, como son Pd, Ni, Mo, Re, Fe y Ru^[32]. Algunas clases de monómeros que pueden ser polimerizados por esta técnica incluyen derivados estirénicos, metacrilatos, acrilatos, acrilonitrilos, y menos comúnmente, acrilamidas, y ácidos metacrílicos. Adicionalmente, se ha obtenido un número de materiales poliméricos asombrosos con funcionalidades novedosas, por ejemplo, copolímeros en gradientes, copolímeros en bloques, copolímeros de injerto, copolímeros dendríticos y tipo estrella, así como también esquemas de polimerización funcionales para preparar polímeros telequélidos y macromonómeros^[32].

2.5.3. Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT)

La forma más reciente de RDRP que apareció fue el proceso RAFT, que fue reportado primero por el grupo de Rizzardo, Moad, y Thang en 1998^[56]. Esta primera publicación en la técnica RAFT demostró la efectividad y versatilidad de la introducción de un proceso degenerativo (DT) con tioésteres. Esta transferencia degenerativa (DT) con tioésteres dio forma al acrónimo más común, RAFT, para muchas reacciones vivientes utilizando un agente de transferencia de cadena (CTA) que contiene grupos funcionales tioéster. Un proceso mecanísticamente idéntico basado en xantatos cumpliendo el papel como CTAs se conoce como MADIX (diseño macromolecular por intercambio de xantatos)^[57]. La polimerización RAFT se deriva de la química de adición y fragmentación reversible con base en ésteres de xantato, la cual fue reportada primero por Barton y McCombie para la desoxigenación de alcoholes^[58-60].

El mecanismo RAFT es un poco más complejo que el de NMP. Hay un proceso secundario antes del paso de propagación controlado en adición a la iniciación. El proceso que se conoce como pre-equilibrio (III) es un proceso anterior a la activación-desactivación. El paso crítico en el mecanismo RAFT es el equilibrio adición - fragmentación que se aprecia en la Figura 2.7.

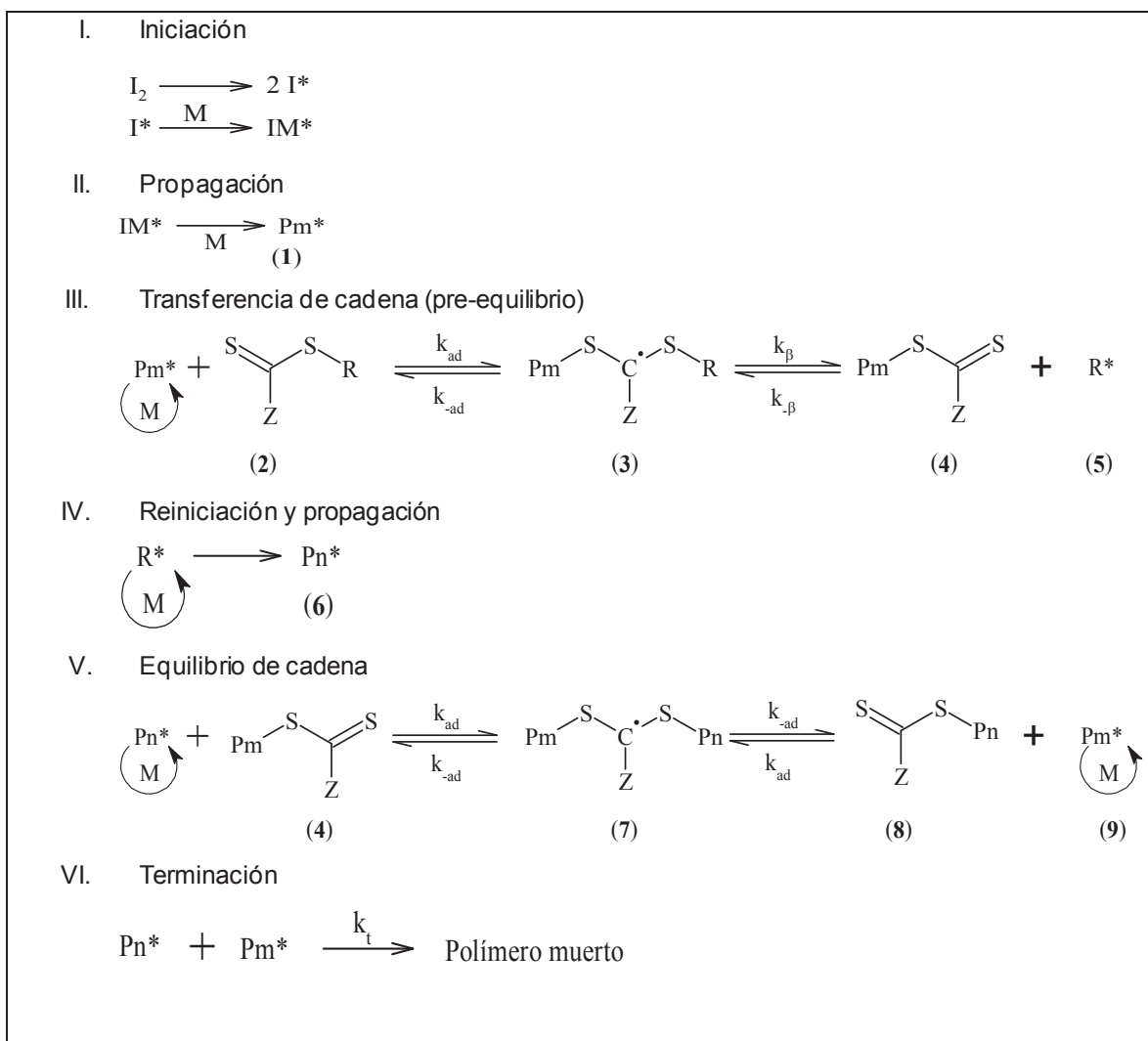


Figura 2.7 Mecanismo propuesto de RAFT.

Al igual que en la polimerización vía radicales libres tradicional, la fuente de iniciación típicamente es un compuesto azo, o un material peróxido. La adición del monómero al radical es rápida, creando cadenas oligoméricas radicalarias (1). Al principio de la polimerización, la adición de los radicales propagadores se da sobre el agente de transferencia de cadena (2) con una constante de velocidad, k_{add} generando una especie radicalaria intermedia (3). Las especies radicales intermedias se pueden fragmentar, generando bien sea los materiales iniciales por la constante de velocidad k_{-add} , o por la constante de velocidad k_{β} dando la nueva especie CTA durmiente (4) y también una nueva especie radicalaria o grupo saliente (R^{\cdot}) (5). Las nuevas especies radicalarias pueden reaccionar con el nuevo macro CTA durmiente (4) con una

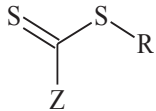
constante $k_{-\beta}$ o reiniciar la polimerización por adición de monómero formando las especies propagadoras (6).

La secuencia de reacciones descrita en la Figura 2.7 es típicamente considerada como parte del proceso de pre-equilibrio el cual continúa hasta que todos los CTAs son activados. Por ello, la probabilidad que la transferencia de cadena ocurra eficientemente, puede ser descrita por la razón entre las constantes $k_{\beta}/(k_{\beta}+k_{-add})$ y el tiempo de duración del pre-equilibrio depende de las magnitudes relativas de k_{add} , k_{-add} , k_{β} y $k_{-\beta}$. La formación de un rápido pre-equilibrio es esencial para asegurar el crecimiento de las cadenas propagadoras por un corto periodo antes de ser convertido al estado durmiente. Además, la rápida formación de los nuevos radicales ($R\cdot$) asegura que la mayoría de las cadenas sean iniciadas casi simultáneamente, permitiendo la preparación de polímeros con distribuciones de peso molecular angostas. El número de radicales iniciadores derivados es significativamente más pequeño que el número de CTAs en solución (controlado por la razón $[CTA]/[I]$), causando que muchas de las cadenas poliméricas sean iniciadas por los fragmentos $R\cdot$. La propagación en la polimerización RAFT ocurre de una manera similar al mecanismo de radicales libres tradicional por adición rápida de $R\cdot$ al monómero generando las especies P_m (6). Las especies propagadoras, sin embargo, no sufren un evento de terminación sino más bien una reacción de transferencia de cadena reversible con un CTA durmiente (2) o un macro CTA (4). El tiempo de vida del radical viviente ha sido calculado por Wang y Zhu, y es del orden de $\sim 0.1\text{ms}$ ^[61–64]. Esta escala de tiempo únicamente permite la adición de un monómero por activación. Una vez que el CTA es convertido a macro CTA, el pre-equilibrio se completa, llevando al estado de equilibrio principal. Durante el equilibrio principal, un intercambio rápido de los grupos-finales ditioéster ocurre entre las especies intermediarias durmientes (2, 4) y las especies propagadoras (1, 6) impartiendo una característica viviente a la reacción de polimerización.

Por ello, bajo las condiciones de equilibrio, la fragmentación de las especies radicalarias intermedias (7) a cualquiera de los lados de la ecuación, resulta en la producción de especies poliméricas idénticas. Como sucede con todas las técnicas CLRP los eventos de terminación no pueden ser enteramente suprimidos. Los dos

eventos de terminación que están presentes en mayor grado en la polimerización por radicales libres, acoplamiento radicalario y desproporción, son también parte de la polimerización RAFT. El número de cadenas poliméricas muertas está directamente relacionado al número de radicales iniciadores derivados. Si cada cadena terminada se deriva de un acoplamiento radicalario, entonces el número de cadenas muertas es igual a un medio del número de radicales iniciadores derivados^[56,65]. En la Tabla 2.1, se resumen los grupos Z y R que más se emplean y los distintos monómeros en los que se aplican para la polimerización RAFT.

Tabla 2.1. Grupos Z y R más comúnmente empleados para distintas clases de monómeros en la polimerización RAFT^[32].

		
<i>Monómero</i>	<i>Z</i>	<i>R</i>
Estireno	Pirrol, imidazol, lactamas	Bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 2-(alcoxicarbonil)prop-2-ilo
	Imidas,ftalimidas, fenilo	2-cianoprop-2-ilo, 2-cianobut-2-ilo
Metacrilatos	Fenilo, tiometilo, pirrol, imidazol,	2-fenilpropilo, 2-cianoprop-2-ilo,
	imidazol, lactamas, imidas	2-cianobut-2-ilo
Vinil acetato	o N-aril, N-alquil, alcoxi	2-(alcoxicarbonil)prop-2-ilo, cianometilo, 2-cianoprop-2-ilo, 1-ciano ciclohexilo
Acrilatos	Fenilo, pirrol, tiometilo	Bencilo, 2-cianopropil-2-il
Acrilamidas	Fenilo	2-fenilpropilo

2.5.4. Comparación de los métodos más representativos de la RDRP

A fin de resumen, y dado que cada uno de los métodos de RDRP antes mencionados presenta ventajas y desventajas, en la Tabla 2.2 se comparan cuatro características típicas que incluyen: tipo de monómeros a polimerizar, condiciones de

reacción (esto es, temperatura, sensibilidad a impurezas, etc.), la naturaleza de los grupos funcionales y la existencia de aditivos tales como catalizadores y/o aceleradores.

Tabla 2.2. Comparativo de las técnicas de polimerización NMP, ATRP y RAFT.

	NMP	ATRP	RAFT
Monómeros	Estireno con TEMPO y derivados. Acrilatos y acrilamidas en combinación. TEMPO y derivados con aditivos acelerantes, nitróxidos de 2 ^{da} generación.	Casi todos los monómeros vinílicos con grupos activadores. No existe para el acetato de vinilo	Casi todos los monómeros vinílicos.
Condiciones de reacción	T elevadas (> 120 para TEMPO). Sensible a la presencia de O ₂	Amplio intervalo de T (-30 a 150 °C). Relativa tolerancia a O ₂ y a los inhibidores con Mt _n	Amplio intervalo de T (T _{amb} a 200 °C) Sensible al O ₂
Iniciadores/grupos terminales	Alcoxiaminas, térmicamente inestables. Relativamente caros salvo los derivados de TEMPO	Térmica y fotoquímicamente estables. Barata y disponible.	Ditioésteres, yoduros poco estables térmica y fotoquímicamente. Relativamente caro. El polímero adquiere color y olor.
Aditivos	No son necesarios. La NMP puede acelerarse con compuestos acilos.	Los catalizadores deben removerse y reciclarse. Puede o no usar aditivos.	Iniciadores de RL convencionales.

2. 6. Terpenos

Como ya se ha mencionado anteriormente, la obtención de polímeros a partir de monómeros biobasados se ha convertido en una estrategia para reducir la dependencia de recursos no renovables.^[66] Como ejemplo de monómeros biobasados se puede mencionar a los terpenos, los cuales constituyen a un gran

grupo de compuestos que existen principalmente en plantas (por ejemplo, coníferas, cítricos, tomillo) y son particularmente importantes para la industria de las fragancias. Estos compuestos también pueden ser extraídos de residuos de la industria maderera, desechos agrícolas y otras fuentes renovables. A continuación, se presenta un resumen de las investigaciones que han demostrado la viabilidad de utilizar terpenos para sintetizar polímeros con propiedades mecánicas y térmicas adecuadas para diversas aplicaciones.^[67]

La estructura química de los terpenos corresponde a diferentes arreglos de una o varias unidades de isopreno (Is). Los compuestos terpénicos que tienen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 y n unidades de Is (2-metil-1,4-butadieno) se clasifican como hemi, mono, sesqui, di, ses, tri, tetra, y politerpenos, respectivamente.^[67] En la Figura 2.1 se presentan las estructuras químicas de algunos terpenos.

Debido a que contienen enlaces dobles, la mayoría de los monoterpenos pueden ser utilizados como monómeros para la obtención de polímeros. En particular, el β -pineno, el limoneno y el mirceno (Myr) han recibido especial atención por diferentes grupos de investigación en los últimos años.

El Myr es un aceite incoloro con un olor agradable afrutado parecido al almizcle que recuerda mucho al clavo y es casi insoluble en agua a temperatura ambiente. Como se puede observar en la Fig. 2.8, la estructura química del Myr corresponde a la de un monoterpeno acíclico que contiene tres dobles enlaces, dos de los cuales forman un dieno conjugado. Existen dos formas isoméricas de Myr, siendo el β -mirceno la que se encuentra más comúnmente en la naturaleza (aceites esenciales de plantas como el lúpulo, cannabis, limoncillo, verbena y laurel, así como en cítricos y jugos de cítricos). Sin embargo, la producción industrial del Myr es a través de un proceso de pirólisis del β -pineno.^[68]

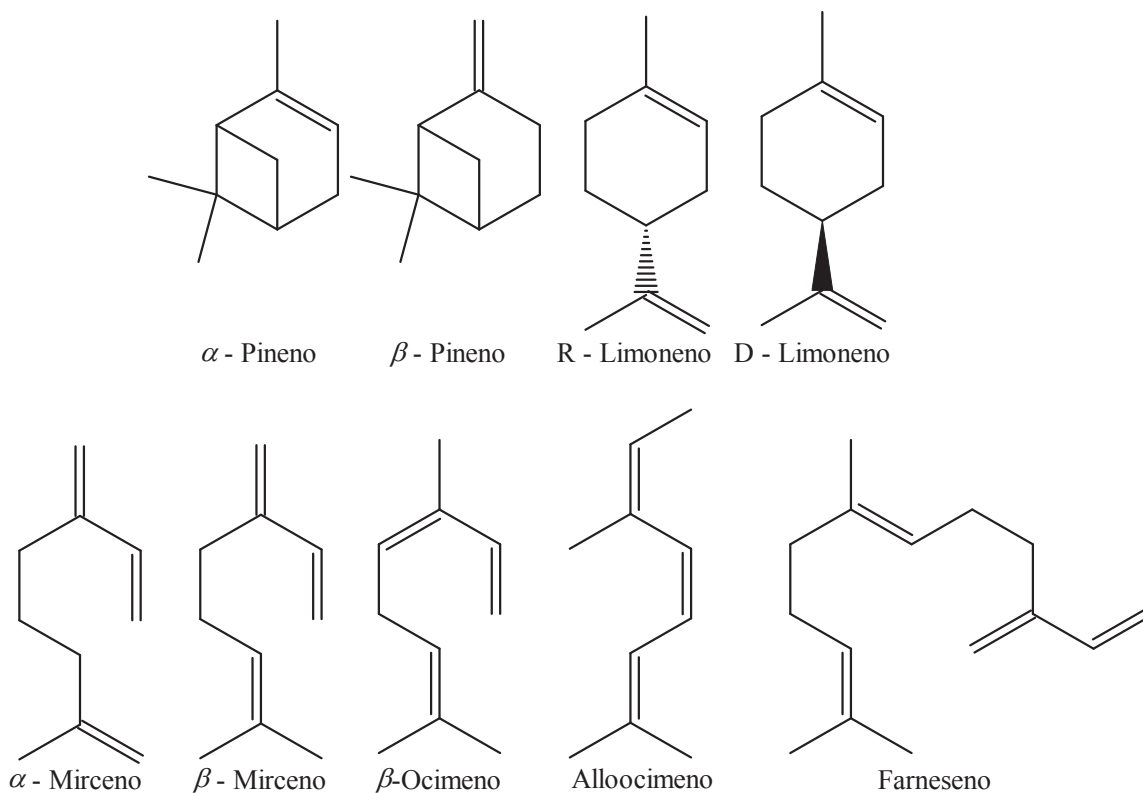


Figura 2.8. Terpenos cíclicos y acíclicos estudiados en reacciones de polimerización.

El polimirceno (PMyr) puede obtenerse a través de mecanismos de polimerización radicalica, aniónica, catiónica y de coordinación. No obstante, se sabe que el mecanismo de polimerización, así como las condiciones de polimerización, tienen una gran influencia sobre la microestructura del PMyr, la cual es responsable en gran medida de las propiedades finales del material polimérico.^[69]

La síntesis de PMyr, así como de los copolímeros de Myr, se ha logrado con éxito mediante polimerización por radicales libres. Existe un informe muy antiguo (1948) sobre la homopolimerización de Myr, copolimerización de Myr con estireno (St), y terpolimerización de Myr con St y butadieno (Bd), mediante la técnica de polimerización en emulsión.^[5] Después de 18 a 24 h de reacción, se obtuvieron conversiones entre 80 y 90 %. Los látex de ~30 % de sólidos se coagularon y los polímeros se combinaron, molieron y vulcanizaron para constatar que sus propiedades mecánicas corresponden a la de materiales elastoméricos. El primer estudio sobre la copolimerización en masa de Myr con St, metacrilato de metilo (MMA) y p-fluoroestireno (FSt) se publicó 45 años después.^[7] El objetivo de este

estudio fue la estimación de las relaciones de reactividad (RR), lo cual se hizo mediante un método de error en variables de mínimos cuadrados no lineal, tomando como datos la composición de copolímeros obtenidos a 65 °C y a bajas conversiones. Los valores obtenidos para el sistema Myr-St ($r_{\text{Myr}} = 1.36$; $r_{\text{St}} = 0.27$) indican que Myr tiene una fuerte preferencia por agregarse a la cadena de polímero en crecimiento. Este comportamiento difiere del observado para las copolimerizaciones Myr-MMA y Myr-FSt ($r_{\text{Myr}} = 0.44$; $r_{\text{MMA}} = 0.27$ y $r_{\text{Myr}} = 0.79$; $r_{\text{FS}} = 0.35$) donde el Myr aún tiene una ligera preferencia para su adición a la cadena de polímero en crecimiento, pero hay una tendencia a la propagación cruzada que conduce a estructuras alternas.

Más recientemente, se publicó un nuevo informe sobre la homopolimerización de Myr mediante un proceso de emulsión por lotes.^[6] Se estudiaron los efectos del tipo de iniciador (térmico o redox), la temperatura y el tiempo de reacción sobre la conversión, el peso molecular (M_n) y el tamaño de partícula (D_p). Se encontró que las propiedades de los polímeros obtenidos eran similares a la de los materiales elastoméricos. En un estudio posterior, se copolimerizó Myr con itaconato de dibutilo (DBI) con el propósito de impartir polaridad al PMyr para su posterior aplicación como agente compatibilizante.^[10] A pesar de las diferencias en la reactividad de los monómeros, los copolímeros obtenidos exhibieron un valor único de temperatura de transición vítrea (T_g), el cual aumentó con el contenido de DBI. Finalmente, se estudió la copolimerización de Myr con St.^[8] El copolímero con composición 70/30 (St/Myr) fue vulcanizado (curado convencional con azufre) y se obtuvo un material con propiedades mecánicas promisorias para su aplicación en la fabricación de llantas.

También se ha informado del uso de técnicas como la polimerización por radicales de desactivación reversible (RDRP) para la síntesis de copolímeros de Myr con microestructura y longitud de cadena controladas. Bauer et al.,^[15] llevaron a cabo la polimerización de Myr utilizando diferentes iniciadores térmicos (peróxido de dibenzoilo (BPO), azobis(isobutironitrilo), AIBN y dos tipos de agentes de transferencia de cadena de fragmentación por adición reversible (RAFT)

(tritiocarbonatos). Hilschmann et al.^[70] preparó un copolímero dibloque de Myr-St utilizando éster etílico del ácido 2-etilsulfaniltiocarbonilsulfanil-propiónico como agente RAFT. Metafiot et al.^[12] estudió la copolimerización en masa de Myr con GMA a 120 °C usando una alcoxiamina basada en SG1 (SG1 es N-terc-butil-N-(1 - dietilfosfeno-2,2-dimetilpropil)-N - oxilo) que contiene un grupo éster de N-succinimidilo como iniciador. Las RR determinadas por el método de Fineman-Ross (FR) ($r_{\text{Myr}} = 0.80 \pm 0.31$ y $r_{\text{GMA}} = 0.71 \pm 0.15$) y el método de Kelen-Tudos (KT) ($r_{\text{Myr}} = 0.48 \pm 0.12$ y $r_{\text{GMA}} = 0.53 \pm 0.18$), indican que se obtiene un copolímero aleatorio con una ligera preferencia por la adición de Myr. Posteriormente, llevaron a cabo la copolimerización de Myr con metacrilato de isobornilo (IBOMA) utilizando el mismo iniciador, pero a 100 °C.^[14] Las RR determinadas ($r_{\text{Myr}} = 1.90-2.16$ y $r_{\text{IBOMA}} = 0.02-0.07$) indican que el Myr tiene una marcada preferencia por la adición a las cadenas en crecimiento. Más recientemente, Kalita et al.,^[16] reportaron la preparación del copolímero tribloque P (St-Myr-St), utilizando S,S-tritiocarbonato de dibencilo como agente RAFT bifuncional.

El Myr tiene un gran potencial para ser utilizado como reemplazo de los monómeros tradicionalmente utilizados para la producción de elastómeros, como los monómeros de Is o butadieno (Bd) que tienen un origen fósil. En realidad, PMyr tiene propiedades similares al poliisopreno (PIs), incluido su valor de T_g ($<-60^\circ\text{C}$) y sus propiedades mecánicas.^[69] Además, Myr tiene como ventaja el hecho de que puede ser polimerizado por un mecanismo de radicales libres usando polimerización en emulsión. En este contexto, el objetivo es desarrollar copolímeros con funcionalidades específicas mediante emulsión que puedan emplearse en aplicaciones diversas. Un ejemplo sería la síntesis de un elastómero que, tras ser hidrogenado, se transforme en una poliolefina funcionalizada con potencial uso como agente compatibilizante.

Capítulo 3. Objetivos

3.1 General

Estudiar la síntesis de copolímeros con estructura de bloque de Myr con monómeros polares como GMA y MMA, mediante la técnica de polimerización en emulsión vía RAFT o nitroxidos, con la generación de semilla *in situ* y la adición de monómero en semicontinuo.

3.2 Específicos

1. Determinar las relaciones de reactividad de los sistemas Myr-GMA mediante experimentos de polimerización en masa a bajas conversiones.
2. Determinar las relaciones de reactividad de los sistemas Myr-MMA mediante experimentos de polimerización en masa a bajas conversiones.
3. Generar semilla a partir de St o MMA, mediante la técnica de polimerización en emulsión por lotes.
4. Sintetizar copolímeros de Myr-GMA mediante la técnica de polimerización en emulsión con la adición del monómero en semicontinuo utilizando un agente de control de tipo RAFT.
5. Sintetizar copolímeros de Myr-MMA mediante la técnica de polimerización en emulsión con la adición del monómero en semicontinuo utilizando un agente de control de tipo RAFT y un agente de tipo nitroxido.

Capítulo 4. Hipótesis

Es posible la obtención de elastómeros de PMyr modificados con una cantidad adecuada de monómeros polares, como el GMA o el MMA, logrando una estructura controlada que los haga apropiados para aplicaciones que demanden compatibilidad con sustratos polares, sin perder el carácter elastomérico del polímero, mediante la técnica de polimerización en emulsión utilizando un agente de control de tipo RAFT o de tipo nitróxido.

Capítulo 5. Contribución Científica

Trabajar en un tema de investigación que ofrece la posibilidad de sustituir monómeros de origen fósil, como el isopreno y el butadieno, por monómeros biobasados como el Myr, es de gran relevancia porque contribuirá en la generación de conocimiento relacionado con el desarrollo de materiales sostenibles. Por otra parte, el estudio de la copolimerización del Myr con monómeros polares mediante la técnica de polimerización en emulsión con el uso de un agente de control de tipo RAFT o de tipo nitroxidos, constituye una contribución novedosa que da continuidad a un método de polimerización que se ha desarrollado en el grupo de trabajo con el propósito de controlar la composición de los copolímeros generados. Este estudio propone la síntesis de elastómeros de origen biológico funcionalizados con grupos polares. Estos elastómeros pueden ser sometidos a hidrogenación para producir poliolefinas biobasadas, las cuales tienen aplicaciones potenciales como agentes compatibilizantes.

Capítulo 6. Parte experimental

6.1. Reactivos

La mayoría de los reactivos fueron adquiridos de Sigma – Aldrich (salvo que se indique lo contrario). El inhibidor de los monómeros de metacrilato de metilo (MMA; pureza $\geq 99\%$), metacrilato de glicidilo (GMA; pureza $\geq 97\%$) y estireno (St; pureza $\geq 97\%$), se eliminó al pasarlos a través de una columna empacada con resina removedora de inhibidor. Mientras que el mirceno (Myr; pureza $\geq 96\%$), se purificó mediante una destilación a presión reducida. El peróxido de benzoilo (BPO; AkzoNobel, pureza $\geq 75\%$), se purificó por disolución en cloroformo (CHCl_3 ; pureza $\geq 99.8\%$) y precipitación en metanol (Fermont; pureza $\geq 99.9\%$) a temperatura ambiente. El resto de los reactivos se usaron tal como se recibieron. Para las polimerizaciones en solución se utilizó tolueno anhidro (pureza $\geq 99.8\%$). Para las polimerizaciones en emulsión, se emplearon sulfonato sódico de dodecibenceno (SDBS; grado técnico), bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , JT Baker; grado técnico) y persulfato de potasio (KPS; pureza $\geq 99\%$). El agua desionizada (DI) se obtuvo de una unidad de intercambio iónico Milli-Q modelo Advantage A10. Para la caracterización del polímero se utilizó cloroformo deuterado (CDCl_3 ; pureza $\geq 99.8\%$) y tetrahidrofurano (THF, grado HPLC $\geq 99.9\%$) como disolventes. Como antioxidante se utilizó Irganox 1076R (BASF, pureza $\geq 99\%$). En las polimerizaciones mediadas por nitróxidos se utilizó 2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxilo, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO; pureza $\geq 98\%$) o un macroiniciador de alcoxiamina universal tipo TIPNO, N-*tert*-Butil-N-(2-metil-1-fenilpropil)-O-(1-feniletil) hidroxilamina (UA; pureza $\geq 98\%$). También se utilizó al ácido 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] pentanoico (CDSPA; pureza $\geq 97\%$) como agente de transferencia de cadena tipo RAFT. En la Figura 6.1 se presentan las estructuras químicas de estos últimos compuestos.

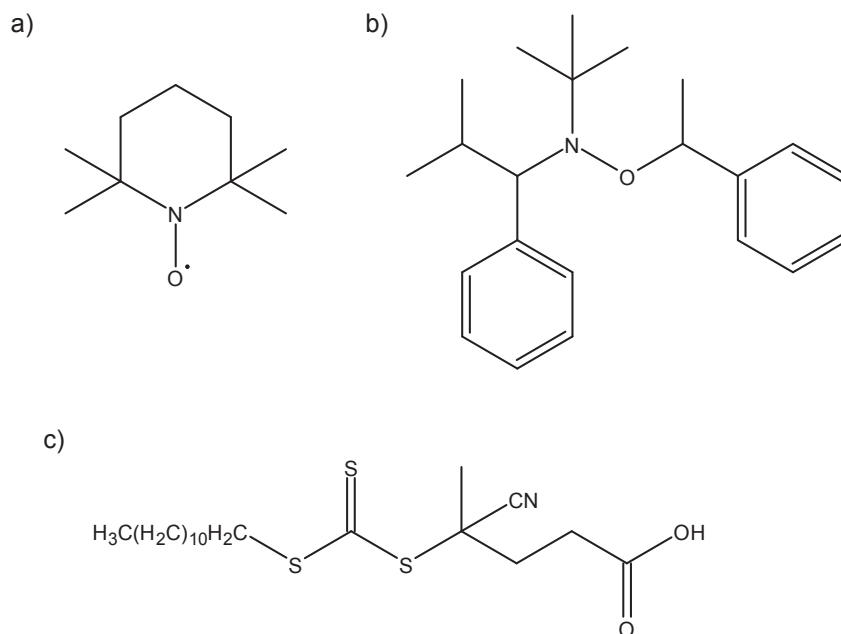


Figura 6.1. a) TEMPO, b) Alcoxiamina universal tipo TIPNO (UA) y c) CDSPA.

6.2. Metodología

6.2.1. Polimerización en masa

Para un experimento típico, se añadieron 5 g de la mezcla de monómeros (variando la composición de alimentación, f_{Myr} , de 0.1 a 0.9), junto con 0.05 g de BPO y una barra de agitación magnética a cada uno de una serie de tubos tipo Schlenk (ver Figura 6.2a). Los tubos se desgasificaron mediante al menos seis ciclos de congelación-vacío-descongelación con nitrógeno líquido (5 min de congelación y 2 min de vacío), hasta que no se observaron burbujas en la mezcla de monómeros. Después de la desgasificación, los tubos se sumergieron en un baño de agua a temperatura controlada a 70 ± 1 °C. Las reacciones en diferentes tubos se detuvieron a diferentes momentos para alcanzar conversiones bajas (<10% en peso). Después de sacar los tubos del baño, se sumergieron en un baño de agua con hielo para detener la reacción. Los polímeros se precipitaron en un vaso de precipitados que contenía una solución de Irganox/metanol (1 mg/20 mL). Los vasos de precipitados se mantuvieron en el refrigerador a 4 °C durante 48 h;

luego, el metanol se decantó y el polímero recuperado se secó en una campana extractora a temperatura ambiente hasta peso constante.

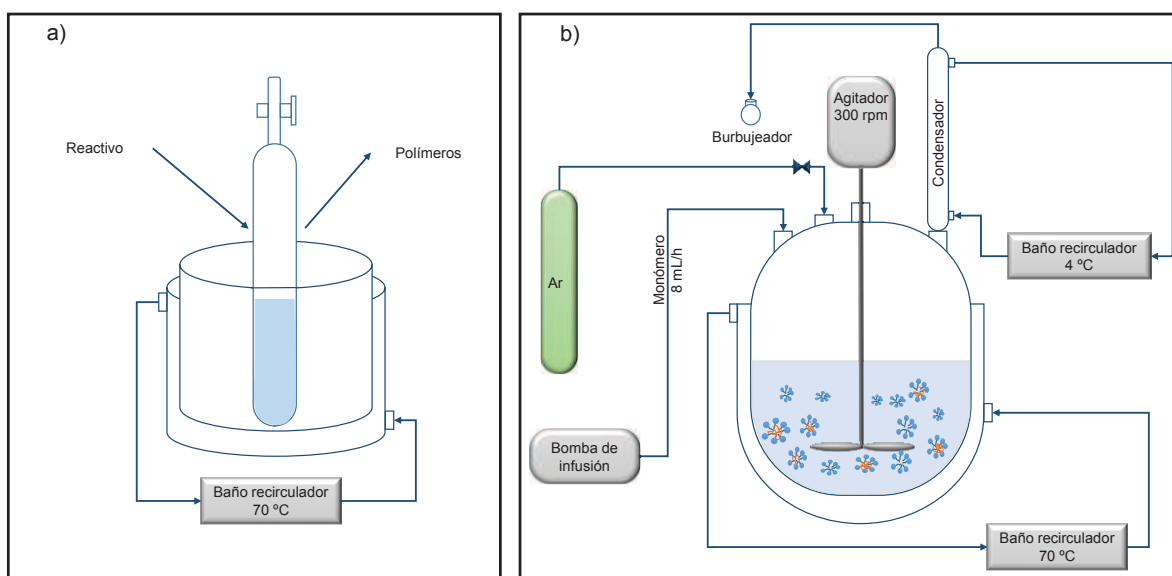


Figura 6.2. Esquema de los sistemas utilizados para llevar a cabo las polimerizaciones: a) masa o solución y b) emulsión en semicontinuo.

Para las polimerizaciones realizadas a altas conversiones, se pesó en un vaso de precipitados 21 g de mezcla de monómeros (variando la composición de la mezcla de monómeros) junto con 0.21 g de BPO. Posteriormente, la mezcla de monómeros con iniciador se dividió en diferentes tubos tipo Schlenk, pesando ~5 g de la mezcla junto con una barra de agitación magnética. El resto del procedimiento se realizó de acuerdo con lo descrito anteriormente. La reacción en cada tubo se detuvo a diferentes tiempos, con el objetivo de obtener polímeros a diferentes conversiones.

6.2.2. Polimerización en solución

Se pesaron 2.4 g de la mezcla de monómeros y 5.6 g de tolueno (30/70; p/p) y se añadieron a un tubo tipo Schlenk (ver Figura 6.2a). Luego, también se introdujeron en el tubo 0.003 g de BPO y un agitador magnético. Para las reacciones RAFT se añadieron 0.02 g del agente RAFT junto con el BPO. El resto del procedimiento fue el mismo que se utilizó en las polimerizaciones en masa.

6.2.3. Polimerización radicalica, convencional y controlada vía RAFT, en emulsión

Para las polimerizaciones en emulsión se usó un reactor de vidrio enchaquetado de 100 mL con cuatro entradas en la parte superior (Figura 6.2b). El reactor estaba provisto de un sistema de agitación mecánico con una propela de acero inoxidable de 4 álabes de 45° de inclinación, así un sistema de reflujo y un dispositivo para muestreo. Para mantener la temperatura de reacción, se pasó agua de un baño de circulación de PolyScience mantenido a 70 ± 1 °C a través de la chaqueta del reactor. Asimismo, se bombeó agua fría (~ 4 °C) a la camisa del condensador desde un baño de circulación Cole-Parmer. Para alimentar los monómeros se utilizó una bomba de infusión KD Scientific modelo 200.

A continuación, se describe el procedimiento típico de una copolimerización en emulsión utilizando el agente RAFT. Como ejemplo se toma la receta utilizada para una copolimerización de Myr – GMA (reacción 1 de la Tabla 7.3). Primeramente, se preparó una solución micelar en un vaso de precipitados, adicionando 70 g de agua, 2.05 g de surfactante (SDBS) y 0.085 g de NaHCO_3 . En un vial de 10 mL se disolvieron 0.07 g del agente RAFT (CDSPA) en 0.37 g de St. En otro vial de 20 mL se preparó una solución acuosa de iniciador con 15 g de agua y 0.064 g de iniciador (KPS). Las tres soluciones se cargaron en el reactor y se pasó un flujo de Ar a través del reactor durante 1 h para eliminar el oxígeno, a temperatura ambiente; después, el reactor se calentó a 70 °C. Se dejó reaccionar durante 30 min para la formación de la semilla y se inició a la alimentación del monómero en semicontinuo a un flujo de 2.3 g/h; primero se alimentaron 11.6 g de Myr e inmediatamente después, se alimentaron 0.75 g de GMA en una hora. El flujo de Ar se mantuvo durante todo el tiempo de reacción para evitar cualquier acumulación de oxígeno y la agitación se mantuvo a 300 rpm. Se tomaron muestras de látex a ciertos intervalos para determinar la evolución de la conversión y D_p durante la polimerización (24 h de reacción).

6.2.4. Polimerización mediada por nitróxidos (NMP)

Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor con cinco entradas enchaquetado de acero inoxidable con capacidad de 1 L marca Parr® serie 5100, acoplado a una bomba de HPLC Cole-Parmer® serie II con una capacidad de dosificación de (0,1-10 mL/min). El sistema de agitación consta de una propela con 6 álabes de 45° de inclinación y con un sello magnético activado por un motor eléctrico conectado a un controlador Parr® modelo 4835. El calentamiento del reactor se realiza mediante la recirculación de aceite de silicón a través del enchaquetado del reactor con la ayuda de un sistema recirculador (Cole-Parmer Polystat®), conectado al controlador. Para regular la temperatura dentro del reactor, se usó un termopar tipo K conectado al controlador. Al sistema también se encuentra acoplado un condensador de acero inoxidable (donde se hace recircular agua a 4 °C con la ayuda de un recirculador, Polystat®) y una válvula de alivio de presión. La alimentación del nitrógeno y la toma de muestra del seno de la reacción se realiza mediante el tubo buzo.

A continuación, se describe un experimento típico para el sistema de iniciación bimolecular TEMPO/KPS (N/I), tomando como ejemplo la receta de la reacción NME1 de la Tabla 7.12. En un vaso de precipitados se pesaron 5.27 g de SDBS, 212.70 g de agua, 0.22 g de NaHCO₃ y 0.19 g de KPS. En un vial de 10 mL se pesaron 0.07 g de TEMPO junto con la 6 g de la mezcla de monómeros y se disolvió con la ayuda de un agitador magnético. Las dos soluciones se cargaron al reactor. La mezcla de reacción fue agitada a 300 rpm mientras se purgó con un flujo de nitrógeno durante 1 h a temperatura ambiente; única operación en la cual el condensador fue utilizado, ya que no se trabajó con reflujo, posteriormente se presurizó con nitrógeno hasta 30 psi. Se inició la rampa de calentamiento hasta 120 °C en ~30 min, posteriormente, la presión dentro del reactor se incrementó hasta 80 psi. Se dejó reaccionar durante 4 h para la formación de la semilla. Posteriormente, se adicionaron 21.6 g de Myr a un flujo de 5.3 g/h e, inmediatamente después, se adicionaron 5.3 g de GMA a un flujo de 5.3 g/h. Terminada la alimentación, se mantuvo la post-polimerización durante 9 h. Se tomaron muestras de látex a ciertos

intervalos para determinar la evolución de la conversión y D_p durante la polimerización. Las polimerizaciones iniciadas con UA se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones recién descritas, pero sin la adición del KPS.

6.3. Caracterización

6.3.1. Resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN)

Las muestras de polímero se disolvieron en CDCl_3 (30 mg/mL) y luego se transfirieron a tubos de RMN de 5 mm de diámetro. Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Avance III HD 400 MHz a 25 °C y los espectros se analizaron con el software TopSpin 4.0.8.

6.3.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR)

Los espectros FTIR de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un equipo Thermo SCIENTIFIC NICOLET iS10 (resolución 4 cm^{-1}) con 30 barridos en el intervalo espectral de 4500-400 cm^{-1} .

6.3.3. Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)

La distribución de peso moleculares de los copolímeros de Myr-GMA se determinó mediante SEC en un sistema de cromatografía de permeación en gel Hewlett Packard serie 1100. El eluyente utilizado fue THF grado HPLC a un flujo de 1 mL/min. Las muestras de polímero se disolvieron en THF a una concentración de 1 mg/mL y se filtraron utilizando filtros de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) de 25 mm de diámetro y 0.2 μm de tamaño de poro. Los pesos moleculares se determinaron utilizando una curva de calibración universal realizada con 12 estándares de PS con pesos moleculares entre 162 y 6300000 g/mol y se consideró los parámetros de Mark-Houwink-Sakurada (MHS). Para el caso de los copolímeros de Myr-MMA se utilizó un equipo de cromatografía de permeación en gel Marca Waters modelo Alliance 2695 con dos columnas lineales (PLgel 5m MIXED-C 300 x 7.5 mm) acoplado a un índice de refracción Waters 2414 y la curva de calibración universal se hizo con 10 estándares de PSt con pesos moleculares entre 580 y 3,250,000 g/mol.

6.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico de los copolímeros se realizó en un equipo de la serie DSC 250 Discovery de TA Instruments utilizando una atmósfera de nitrógeno con un flujo de N₂ de ultra alta pureza de 50 mL/min. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de -90 a 150 °C. Se hicieron 2 calentamientos y el valor de la T_g se tomó del segundo. Las muestras fueron preparadas pesando 10 mg del polímero.

6.3.5. Dispersión dinámica de luz (DLS)

El D_p de los látex se determinó por DLS a 25 °C en un analizador de tamaño de partículas Nanotrak Wave II Q. Para eliminar la dispersión múltiple y las interacciones entre partículas, las muestras de látex se diluyeron con agua desionizada ~100 veces.

6.3.6. Extracción de fracción de polímero soluble y determinación de índice de hinchamiento

Para determinar la relación sol/gel se prepararon películas vertiendo en charolas de aluminio de 4,5 cm de diámetro, la cantidad de látex suficiente para obtener películas de ~1 mm de espesor. Las charolas se mantuvieron en una campana extractora durante 24 h, a temperatura ambiente, para que se evaporara el agua y se formara la película. Posteriormente, se mantuvieron en una estufa de vacío a 30 °C hasta alcanzar un peso constante. Una muestra de ~1 cm² se colocó en un vial de 20 mL y se agregaron 10 g de THF. La película se dejó hinchar durante 48 h a temperatura ambiente, posteriormente, se eliminó con una pipeta el solvente que contenía la fracción polimérica soluble y se tomó el peso de la película hinchada; después de eso, la película se secó primero a temperatura ambiente en una campana extractora durante 24 h y luego en un horno de vacío a 30 °C hasta peso constante. El contenido de gel y el índice de hinchamiento, brindan información sobre la densidad de reticulación, un índice de hinchamiento alto generalmente tiene un porcentaje de gel mas bajo debido a un menor grado de reticulación, lo que hace

que la red de entrecruzamiento sea mas accesible para el solvente. El contenido de gel y el índice de hinchamiento se determinaron con las siguientes ecuaciones:

$$S_I = \frac{W_s}{W_d} \times 100 \quad (6.1)$$

$$Gel = \frac{W_d}{W_i} \times 100 \quad (6.2)$$

Donde donde W_s , W_d y W_i representan el peso de los geles hinchados, secos y el peso inicial de la película, respectivamente.

Capítulo 7. Resultados y discusión

7.1. Copolimerización de mirceno con metacrilato de glicidilo en masa y en solución

7.1.1. Composición y microestructura del copolímero

Con el propósito de determinar los valores de RR para el sistema Myr con GMA, se llevaron a cabo una serie de copolimerizaciones en masa iniciadas con BPO a 70 °C, variando la fracción molar del Myr en la alimentación. Para evitar efectos significativos de variación en la composición en la mezcla de monómeros sobre la composición de los copolímeros, las reacciones se detuvieron cuando la conversión era < 10 % en peso; de modo que la composición del copolímero pudiera considerarse como una aproximación a la composición instantánea.^[22] En la Figura 7.1 se representan las diferentes opciones para la adición del Myr a la cadena de copolímero en crecimiento. Por otra parte, en la Tabla 7.1 se detalla la composición de las copolimerizaciones realizadas y las características de los copolímeros obtenidos (R1-1 a R1-9). Para efectos de comparación se estudiaron las homopolimerizaciones de ambos monómeros (R1-0 y R1-10). Con el objetivo de explorar diferentes sistemas de polimerización y verificar que los monómeros empleados sean capaces de polimerizar utilizando el método RAFT, se incluyen los resultados obtenidos para la copolimerización en solución de mezclas de monómero con una concentración de Myr de 0.8 y 0.9, R2-1 y R2-2, respectivamente, y los resultados obtenidos para estas copolimerizaciones en solución utilizando un agente de control tipo RAFT, R2-3 y R2-4, respectivamente. Las composiciones de Myr se seleccionaron como base inicial para utilizarlas en procesos de polimerización en emulsión, con el objetivo de maximizar la integración del monómero polar en la estructura de la cadena polimérica.

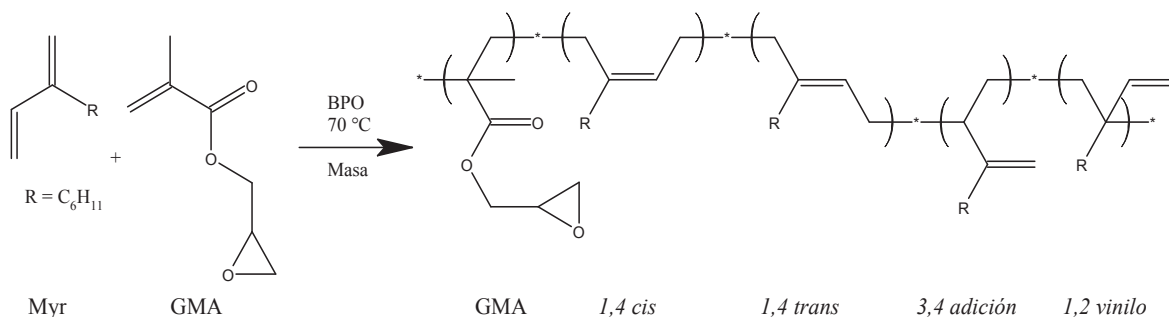


Figura 7.1. Esquema que representa la reacción de copolimerización del Myr con GMA.

Tabla 7.1. Propiedades de los copolímeros obtenidos en la copolimerización en masa, a 70 °C y utilizando BPO como iniciador, del Myr con GMA.

Rxn	f_{Myr}	Tiempo (h)	Conv. (% p)	F_{Myr}	Microestructura (%mol)			M_n (kDa)	PDI ^a
					1,4	3,4	1,2		
R1-0	1.00	8.00	5.2	1.00	0.00	0.00	0.00	33.53	2.07
R1-1	0.90	1.00	5.7	0.84	94.38	4.18	1.44	42.01	1.49
R1-2	0.80	1.00	6.7	0.73	94.67	3.91	1.42	67.84	1.57
R1-3	0.70	1.00	6.6	0.65	94.81	3.79	1.40	77.77	1.55
R1-4	0.60	1.00	8.8	0.59	95.27	3.38	1.35	104.25	1.59
R1-5	0.50	0.75	9.1	0.53	95.63	3.12	1.25	124.75	1.61
R1-6	0.40	0.75	9.5	0.47	96.15	2.76	1.10	179.41	1.72
R1-7	0.30	0.75	9.2	0.41	96.55	2.37	1.08	228.09	1.69
R1-8	0.20	0.50	8.1	0.34	96.91	2.09	1.00	324.35	1.70
R1-9	0.10	0.25	7.4	0.22	97.03	1.92	1.04	674.48	1.90
R1-10	0.00	0.08	18.2	0.00	---	---	---	1569.78	1.70
R2-1 ^b	0.90	24.00	18.7	0.83	94.87	3.49	1.64	26.73	1.64
R2-2 ^b	0.80	24.00	22.7	0.75	95.99	1.75	2.25	30.38	1.66
R2-3 ^c	0.90	24.00	13.4	0.88	94.53	2.82	2.64	3.40	1.40
R2-4 ^c	0.80	24.00	19.6	0.75	93.85	4.29	1.86	4.46	1.52

a) PDI = Polidispersidad del peso molecular

b) Polimerización en solución en tolueno anhidro con 30% de sólidos;

c) Ídem b pero utilizando CDSPA como agente RAFT y BPO como iniciador en una relación molar de RAFT:iniciador = 5:1.

La composición de los copolímeros expresada como fracción molar de Myr (F_{Myr}) se estimó con base en el espectro de ¹H-NMR que se presenta en la Figura 7.2; el cual corresponde al copolímero Myr-GMA obtenido del experimento R1-2. Las señales en los espectros se asignaron de acuerdo a lo reportado en la literatura para el Myr.^[6,71] De acuerdo con esto, los protones del metileno del doble enlace (=CH-) de las unidades de 1,2, para el Myr, exhiben un desplazamiento químico (δ) a 5.55 ppm (i''') y 4.7 ppm (h'''), mientras que las señales características de los

grupos vinílicos 3,4, aparecen a 4.7 ppm (f''); el enlace olefínico =CH- en la cadena principal para la adición 1,4 *cis* (a), la adición 1,4 *trans* (a'), así como la cadena lateral de las estructuras 3,4 (a'') y 1,2 (a''') aparecen como una sola señal en $\delta = 5.1$ ppm. Por último, el grupo metino C-H del anillo oxirano (D) en las unidades de GMA exhibe una señal bien definida a 3.2 ppm.^[72]

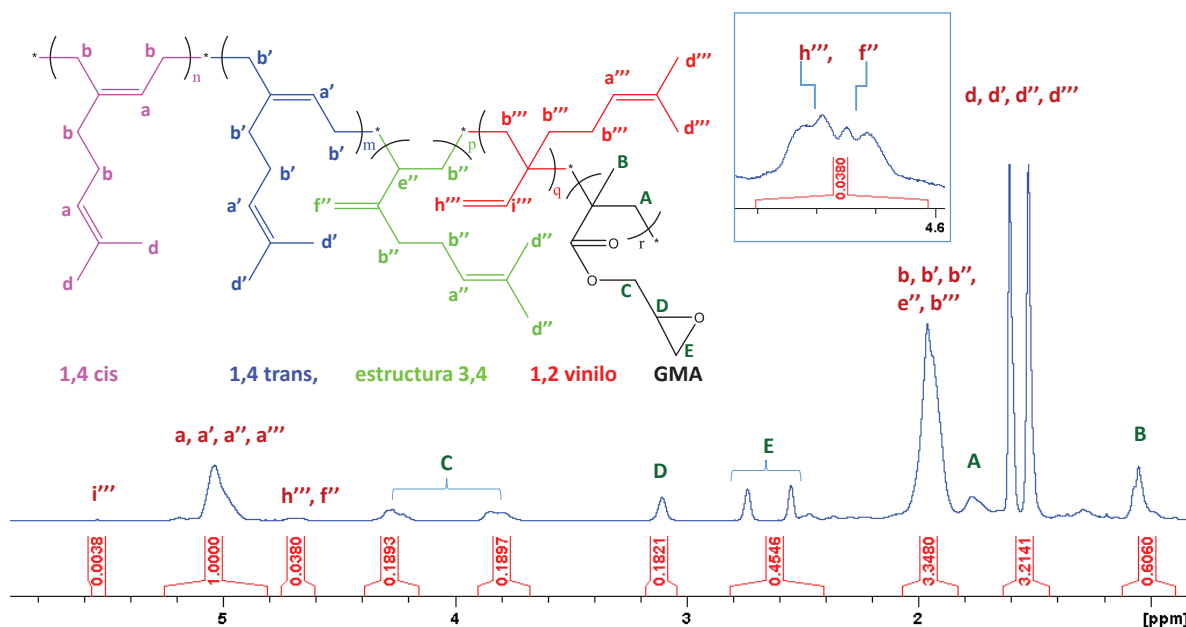


Figura 7.2. Espectros de ^1H -RMN del copolímero Myr-GMA, $f_{\text{Myr}} = 0.8$.

Se utilizaron las ecuaciones (7.1) – (7.4) para determinar la fracción molar de Myr, F_{Myr} , en el copolímero Myr-GMA. Los cálculos se hicieron tomando en cuenta todas las posibles formas de adición del Myr a la cadena de copolímero en crecimiento.

$$[1,4] = \frac{2R - T}{2R + T + 4U} \quad (7.1)$$

$$[3,4] = \frac{2T - 4S}{2R + T + 4U} \quad (7.2)$$

$$[1,2] = \frac{4S}{2R + T + 4U} \quad (7.3)$$

$$F_{\text{Myr}} = \frac{2R + T}{2R + T + 4U} \quad (7.4)$$

donde R, S, T y U son las áreas de integración de las señales en los desplazamientos químicos $\delta=5.1$, $\delta=5.6$, $\delta=4.8$ y $\delta=3.2$. La derivación de las Ecuaciones 7.1 a 7.4 se detalla en el anexo A.

El análisis cuantitativo de los espectros de $^1\text{H-NMR}$ de los copolímeros reveló que la forma de adición del Myr corresponde un 94.4 a 97.0% de unidades 1,4 *cis-trans*, 1.9 a 4.2% de unidades 3,4 y, 1.0 a 1.4% de unidades 1,2 vinilo. En la Tabla 7.1 se puede apreciar que la fracción de las unidades 1,4 *cis-trans* disminuye ligeramente al aumentar el contenido de GMA, mientras que ocurre lo contrario para las unidades 3,4. La fracción de unidades 1,2 vinilo es casi constante y relativamente baja a contenidos bajos de Myr (por debajo del 40% en la alimentación) y aumenta ligeramente hasta alcanzar una meseta a contenidos altos de Myr (por encima del 60% en la alimentación).

Otros autores han obtenido resultados similares (96% para 1,4 *cis* y *trans*; 3% para 3,4; y 1% para la adición de 1,2) para la polimerización en masa del Myr, utilizando un agente RAFT a 65 °C;^[70] este patrón de adición, con una marcada preferencia por la adición de 1,4 se ha informado en general para la polimerización por radicales libres de dieno.^[73] Por otro lado, en el caso de la homopolimerización mediada por nitróxido (NMP) de Myr en masa a 120 °C usando SG1,^[12] las proporciones reportadas fueron 80.3% para 1,4 *cis* y *trans*; 10.4% para 3,4 y 9.3% para 1,2. En este caso, la proporción algo reducida de la adición de 1,4 se atribuyó principalmente al efecto de la temperatura. En el mismo trabajo, las copolimerizaciones de Myr con contenido creciente de GMA dieron como resultado una disminución significativa de la adición 1,4, alcanzando valores tan bajos como 47.3%; este efecto se atribuyó a la presencia de GMA como unidad terminal o penúltima en la cadena, lo que provocó algún impedimento estérico o efectos electrónicos que favorecieron la adición 1,2.

Sarkar y col.^[6,8,10] realizaron una serie de estudios de homo y copolimerización de Myr en emulsión. La homopolimerización de Myr en emulsión a 70 °C produjo polímeros con 47% de adición 1,4 *cis* y *trans*, 24% de adición 3,4 y 29% 1,2.^[6] Cuando el Myr fue copolimerizado con itaconato de dibutilo (DBI),^[10] las

microestructuras de adición 1,2 y 3,4 estaban ausentes, lo cual se atribuyó al impedimento estérico ocasionado por el DBI. Para la copolimerización de Myr con St,^[8] los altos contenidos de St condujeron la adición 1,4 *cis* y *trans*, exclusivamente. A la luz de los datos disponibles en la literatura, nuestros resultados coinciden con el comportamiento anteriormente observado para las copolimerizaciones del Myr.

Los copolímeros obtenidos por polimerización en solución con solvente de tolueno y por polimerización RAFT (R2-1 a R2-4 de la Tabla 7.1) parecen mostrar resultados similares a las polimerizaciones en masa a las f_{Myr} correspondientes (R1-1 y R1-2), en cuanto a la adición de Myr del tipo 1,4 *cis-trans*. Sin embargo, no se observa una tendencia en la adición correspondiente a los tipos 3,4 y 1,2. Debido a la falta de experimentos donde se hubieran empleado otras composiciones en la alimentación, no es posible ofrecer una explicación válida, ya que no solo se trata de un medio de polimerización diferente (solución), sino que también se trata de la inclusión de un agente de control del crecimiento de las cadenas de copolímero.

7.1.2. Relaciones de reactividad

Los valores de RR se determinaron utilizando los datos de la Tabla 7.1, asumiendo el modelo terminal. Como se explicó anteriormente, los datos utilizados corresponden a reacciones que se detuvieron a conversiones relativamente bajas (< 10% p) para minimizar el efecto de la deriva de la composición en la mezcla de monómeros sobre la composición del copolímero.^[22,74]

Primeramente, se hizo una estimación de los valores de RR utilizando el método lineal simple de Kelen-Tudos (KT)^[75] y se obtuvieron los siguientes valores: $r_{Myr}=0.519$ y $r_{GMA}=0.300$. La aplicación de la ecuación KT y las gráficas correspondientes se pueden consultar en el anexo A.

Se ha discutido ampliamente que los métodos lineales no son adecuados para la estimación estadística correcta de las RR; dada la no linealidad inherente de las expresiones de Mayo-Lewis (ML).^[12] Por lo tanto, se utilizó la técnica no lineal de error en variables para re-estimar los valores de las RR, utilizando el software

RREVM.^[76] Con este método se obtuvieron los valores de $r_{Myr}=0.519\pm 0.062$ y $r_{GMA}=0.301\pm 0.014$. Estos valores denotan la disposición aleatoria de las unidades monoméricas con cierta tendencia hacia la alternancia ($r_{Myr} \times r_{GMA} = 0.1560$).^[12,22]

Los valores de RR estimados aquí para el sistema Myr-GMA son cualitativamente similares a los estimados por otros autores, en el sentido de que ambos valores son menores que 1. Métafiot et al.^[12] estudiaron la copolimerización en masa a 120 °C y determinaron valores de $r_{Myr}=0.48\pm 0.12$ y $r_{GMA}=0.53\pm 0.18$ por el método de KT, así como valores de $r_{Myr}=0.49\pm 0.13$ y $r_{GMA}=0.50\pm 0.13$, por el método de mínimos cuadrados; sin embargo, sus datos provinieron de reacciones que se detuvieron a conversiones relativamente altas (< 23%). Por otra parte, Sahu et al.^[77] estudiaron la copolimerización en emulsión a 20 °C y determinaron valores de $r_{Myr}=0.36$ y $r_{GMA}=0.12$ por el método de KT; aunque sus datos se obtuvieron de reacciones que se detuvieron a conversiones relativamente bajas (entre 10 y 15%), debe tenerse en cuenta que estas RR son aparentes ya que la proporción de monómeros en la alimentación no es la misma que en el sitio de reacción, debido las diferencias en la solubilidad en agua de los comonómeros. Es bien sabido que la conversión,^[22,24,76] en menor medida, la temperatura,^[78] y el método empleado en la determinación de las RR, afectan la estimación de los valores de las RR, lo que contribuye a la dispersión en los valores obtenidos por diferentes grupos de investigación.

Debido a la similitud estructural de Myr con el Is, resulta interesante hacer una comparación con los valores de RR reportados para la copolimerización en solución a 80 °C, utilizando cloroformo como disolvente, del Is con GMA, $r_{Is}=0.195\pm 0.005$ y $r_{GMA}=0.135\pm 0.005$; valores determinados gráficamente por Rusakova et al.^[79] Más recientemente, Contreras y col. estimaron las RR en masa a 70 °C para este mismo sistema, $r_{Is}=0.119\pm 0.048$ y $r_{GMA}=0.248\pm 0.161$.^[72] Estos valores de RR, estimados para la copolimerización de Is con GMA, indican una tendencia hacia la adición alternada de los comonómeros.

Las regiones de confianza correspondientes al 95 %, calculadas por el software RREVM, se muestran en la Figura 7.3.a. Por otra parte, en la Figura 7.3.b,

se presentan las gráficas de Mayo-Lewis (ML) que se hicieron utilizando los datos experimentales obtenidos en el presente estudio, así como datos estimados a partir de los valores de RR reportados por otros autores.^[22,80]

En todos los casos se observa la presencia de un punto azeotrópico; en el que la composición del copolímero formado es igual a la de la mezcla de monómeros en la alimentación.^[22,80] Para el sistema Myr-GMA, el punto azeotrópico se calculó como $f_{az}=0.592$ usando la Ecuación (7.5).

$$f_{az} = \frac{1 - r_{GMA}}{2 - r_{Myr} - r_{GMA}} \quad (7.5)$$

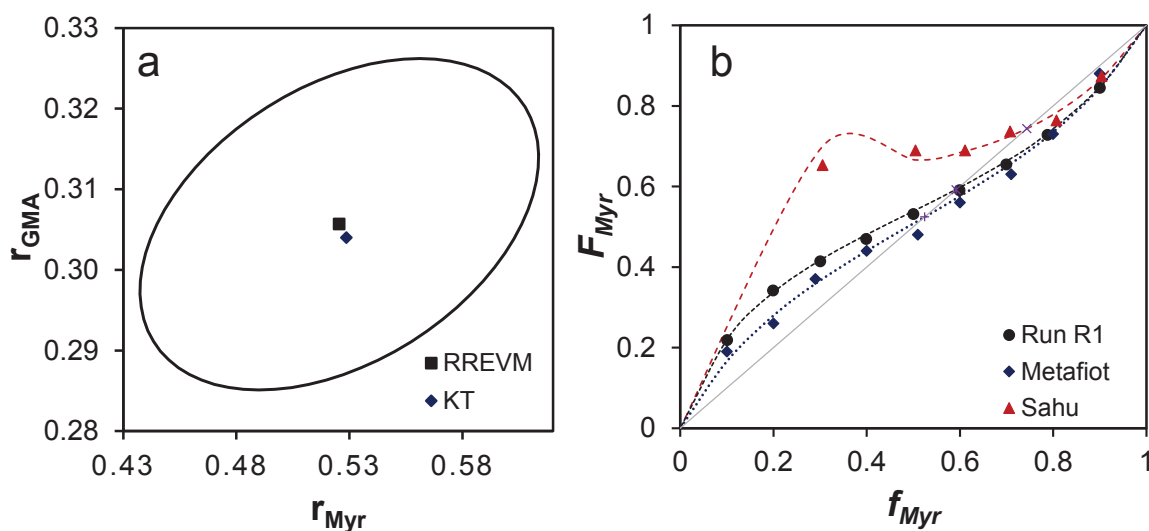


Figura 7.3. a) RR para la copolimerización del sistema Myr-GMA y regiones de confianza del 95% por el método RREVM; b) gráfica ML para esta copolimerización: (●) datos experimentales tomados de la Tabla 7.1, con $f_{az}=0.592$, comparada con datos estimados a partir de valores de RR reportados por (◆) Métafiot et al.^[12] para la copolimerización en masa a 120 °C a conversiones < 23%, con $f_{az}= 0.5243$, y por (▲) Sahu et al.^[77] para la copolimerización en emulsión a 20 °C a conversiones relativamente altas, con $f_{az}=0.7434$.

Para comprobar los valores de las RR estimados, se calculó la deriva de la composición a altas conversiones.^[22] La composición acumulada del copolímero se calculó en términos de conversión integrando la forma dependiente de la conversión de las ecuaciones del modelo terminal (7.6) y (7.7).^[81]

$$\frac{dM_1}{dx} = - \frac{M_{10} + M_{20}}{1 + \frac{M_2}{M_1} \left(\frac{M_1 + r_2 M_2}{M_2 + r_1 M_1} \right)} \quad (7.6)$$

$$\frac{dM_2}{dx} = - \frac{M_{10} + M_{20}}{1 + \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{M_2 + r_1 M_1}{M_1 + r_2 M_2} \right)} \quad (7.7)$$

donde M_1 y M_2 , representan las concentraciones molares de Myr y GMA, respectivamente, x es la conversión molar global y el subíndice 0 indica condiciones iniciales; los resultados se representan en la Figura 7.4.

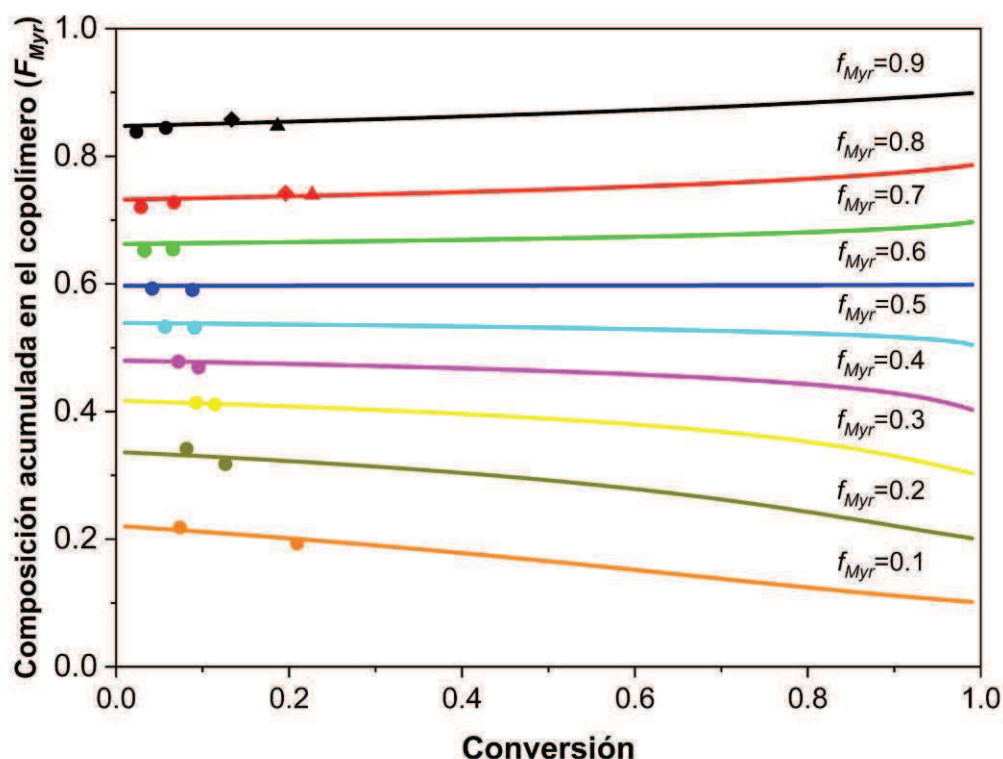


Figura 7.4. Composición acumulada de los copolímeros con el avance de la conversión para la copolimerización de Myr con GMA: líneas continuas corresponde a la composición calculada mediante la integración con conversión del modelo terminal ML y datos experimentales puntuales correspondientes a la copolimerización por radicales libres convencional en masa (●), por radicales libres convencional en solución (▲) y RAFT en solución (◆) (ver Tabla 7.1).

Aunque los datos experimentales a altas conversiones son escasos, la predicción del modelo se ajusta bien en los tres tipos de sistemas estudiados. Para

todas las composiciones iniciales estudiadas se aprecia una deriva de la composición del copolímero con la conversión. Para valores iniciales de f_{Myr} por encima del punto azeotrópico ($f_{az}=0.592$), la adición del GMA a las cadenas de copolímero tiene preferencia sobre la adición del Myr; mientras que, para valores de f_{Myr} por debajo del punto azeotrópico, la adición de Myr tiene preferencia con respecto a la adición del GMA.

7.1.3. Longitud de secuencia media

La longitud media de secuencia de las unidades de comonomero en los copolímeros, obtenidos a diferentes composiciones en la alimentación, se puede predecir utilizando los valores de RR y suponiendo una conversión baja. La longitud de secuencia media para nuestro caso de estudio se estimó, en función de las leyes de probabilidad, utilizando las ecuaciones (7.8) y (7.9). [82,83]

$$\bar{n}_1 = \frac{r_1 f_1}{f_2} + 1 \quad (7.8)$$

$$\bar{n}_2 = \frac{r_2 f_2}{f_1} + 1 \quad (7.9)$$

donde \bar{n}_1 y \bar{n}_2 , r_1 y r_2 , así como f_1 y f_2 , corresponden a las unidades estructurales, las relaciones de reactividad y las fracciones molares de los monómeros Myr y GMA, respectivamente.

La Tabla 7.2 muestra que, como se esperaba, la longitud de secuencia promedio para GMA (\bar{n}_2) aumenta con valores crecientes de f_2 , pero siempre es menor que 2, excepto para $f_2 = 0.9$. Asimismo, cuando $0.3 \leq f_2 \leq 0.6$ la secuencia predominante es GMA-Myr-Myr-GMA, mientras que para $f_2 \geq 0.7$ la secuencia es inversa (Myr-GMA-GMA-Myr).

Tabla 7.2. Longitud de secuencia media y secuencias principales en la copolimerización de Myr (1) con GMA (2) usando los valores estimados para las RR ($r_{Myr}=0.519$, $r_{GMA}=0.301$)

Run	f_{Myr}	n_1	n_2	n_1/n_2	Distribución
R1-1	0.90	3.83	1.06	3.63	211112
R1-2	0.79	2.39	1.11	2.15	21112
R1-3	0.70	1.99	1.16	1.71	2112
R1-4	0.60	1.75	1.21	1.45	2112
R1-5	0.50	1.59	1.27	1.25	2112
R1-6	0.40	1.46	1.35	1.09	2112
R1-7	0.30	1.37	1.43	0.95	1221
R1-8	0.20	1.27	1.59	0.80	1221
R1-9	0.10	1.15	2.09	0.55	1221

7.1.4. Peso molecular

Tal como se mencionó en la sección 6.3.3. del documento, los pesos moleculares absolutos de los copolímeros se estimaron de acuerdo con la ecuación de MSH,^[84] a partir de la distribución de pesos moleculares determinados por SEC. En el Anexo A se presenta información más detallada sobre el procedimiento seguido. En la Figura 7.5 se muestran las distribuciones de pesos moleculares para los copolímeros obtenidos mediante polimerización en masa utilizando BPO como iniciador (R1-1 a R1-10 en la Tabla 7.1).

Como se aprecia en la Figura 7.5, el M_n promedio disminuye al aumentar el contenido de Myr en la alimentación. Este efecto podría atribuirse a las reacciones de transferencia de cadena del monómero Myr,^[6] pero también a un valor, aparentemente más bajo, de la constante de velocidad de propagación de Myr en comparación con el valor de GMA.^[85,86]

En la Figura 7.6 se muestran las distribuciones de pesos moleculares correspondientes a las copolimerizaciones que se hicieron en solución (R2-1 a R2-4 de la Tabla 7.1). También en este caso se observa una disminución del M_n al aumentar el contenido de Myr en la alimentación. Cuando está presente el agente de control tipo RAFT, el M_n es mucho menor, pero persiste el efecto del Myr.^[21,87]

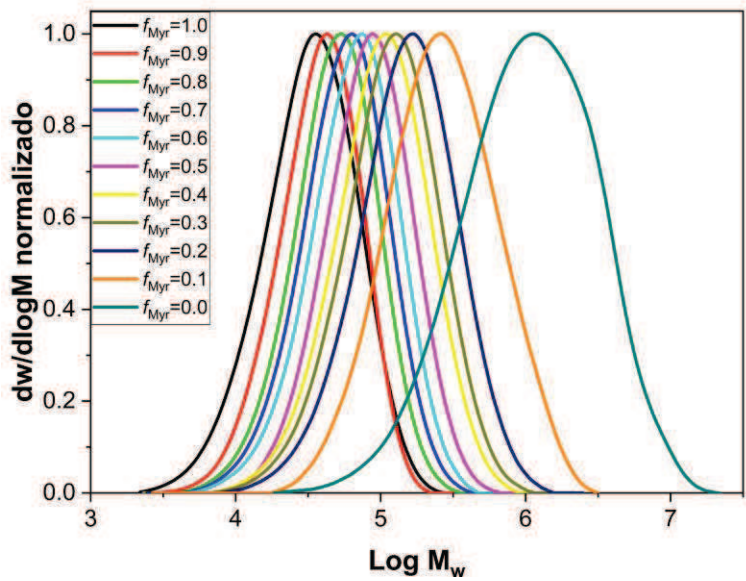


Figura 7.5. Efecto de la composición de la mezcla de polímeros en la alimentación sobre la distribución de pesos moleculares de copolímeros de Myr con GMA, obtenidos mediante polimerización en masa a 70 °C usando BPO como iniciador (R1-1 a R1-10 en Tabla 7.1).

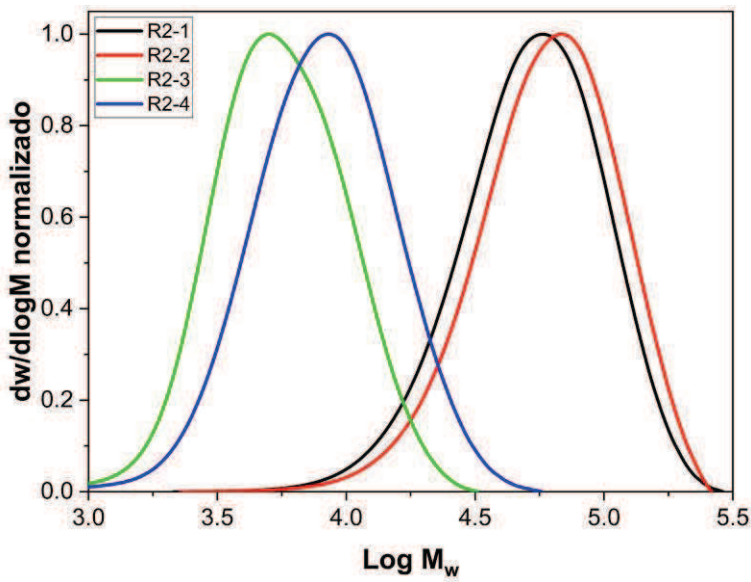


Figura 7.6. Distribuciones de peso molecular para copolímeros de Myr-GMA obtenidos mediante polimerización en solución a 70 °C usando BPO como iniciador (R2-1 y R2-2 en la Tabla 7.1) y polimerización en solución controlada usando un agente tipo RAFT (R2-3 y R2-4 en la Tabla 7.1).

7.1.5. Temperatura de transición vítrea

En la Figura 7.7 se presentan termogramas de copolímeros con diferente composición. La variación observada para los valores de T_g con el aumento del contenido de GMA corresponde con lo esperado, ya que se encuentran entre los valores correspondientes a los homopolímeros (T_g Myr = -68 °C y T_g GMA = 74 °C).^[71,88] Se obtuvo un solo valor de T_g para cada copolímero, lo que indica la ausencia de bloques bien definidos y sugiere la formación de un copolímero al azar.

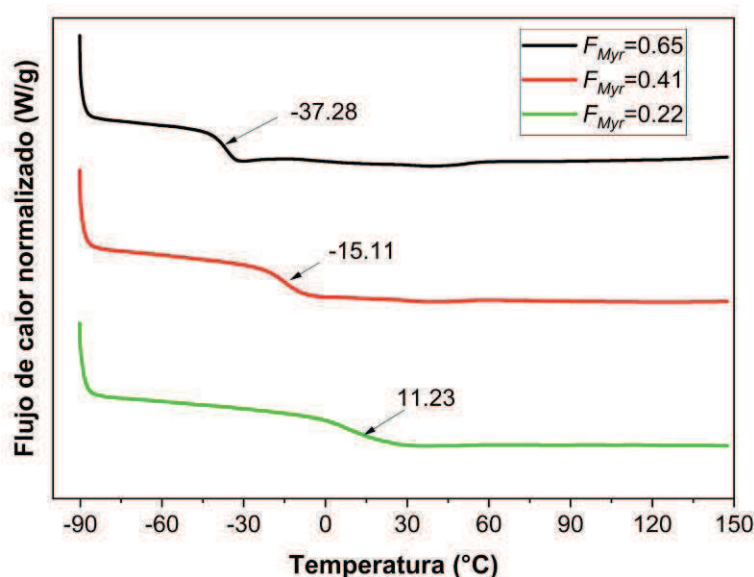


Figura 7.7. Termogramas de DSC de copolímeros de Myr-GMA con diferente composición (F_{Myr}) obtenidos mediante polimerización en masa a 70 °C y utilizando BPO como iniciador.

7.2. Copolimerización de mirceno con metacrilato de glicidilo en emulsión

7.2.1. Copolimerización en emulsión sembrada con la preparación in situ de semilla de PSt, vía RAFT, con la adición en semicontinuo del Myr y GMA

Se llevó a cabo una serie de homopolimerizaciones y copolimerizaciones en emulsión de Myr con GMA en presencia de un agente RAFT (salvo que se indique lo contrario) con 100 g de la mezcla de reacción, 15 % en peso de sólidos, a 70 °C usando KPS como agente iniciador soluble en agua. Las formulaciones utilizadas

en las reacciones se enumeran en la Tabla 7.3. El objetivo de estos experimentos fue evaluar la viabilidad de utilizar condiciones de polimerización en emulsión de tipo industrial para producir elastómeros de origen biológico que reemplacen a los elastómeros actuales que utilizan monómeros de origen fósil como Is y Bd.

Tabla 7.3. Formulaciones y resultados de la copolimerización en emulsión de Myr-GMA a 70 °C y presión atmosférica usando KPS como iniciador y SDBS como tensoactivo.

Exp	M ₁ /M ₂ /M ₃ /R/I/S ^a	Tiempo (h)	X (% p)	D _p (nm)	N _p E+16	% Gel	I _h ^b
RE1	3/97/00/0.2/0.3/6	24	74.1	358	0.22	17.4±1.9	104.4±47.0
RE2	4/91/05/0.2/0.3/6	24	84.4	397	0.18	26.8±3.2	102.2±1.5
RE3	4/87/09/0.2/0.3/6	24	85.0	371	0.23	76.3±13.1	77.0±20.4
RE4	0/73/27/0.0/0.3/6	24	86.9	177	2.13	71.6±1.1	36.8±5.1
RE5	3/77/20/0.1/0.2/6	48	92.2	298	0.47	77.6±1.4	11.3±1.2

^a M₁=St, M₂=Myr, M₃=GMA, R =agente de control RAFT, I=iniciador y S=surfactante y ^b Índice de hinchamiento. En la semilla se adicionó CTA, I, S y St, mientras que el Myr y el GMA se alimentó en semiconntrínuo. Sólido teórico de 15%.

Sahu et al.^[77] informaron recientemente sobre un esfuerzo similar para generar elastómeros de Myr-GMA en la polimerización en emulsión, pero usaron un iniciador tipo redox y polimerizaron a 20 °C para minimizar la formación de gel. Aun así, obtuvieron del 5% a 20% del contenido de gel con un contenido de material reticulado creciente cuanto mayor era el contenido de GMA (10-100%). Las conversiones logradas fueron del 65% a 84%. Como se muestra en la Tabla 3, las condiciones utilizadas en nuestro caso mostraron resultados promisorios. Las conversiones finales fueron relativamente altas (74–92 %), aun así, algunos de los materiales sintetizados a esta temperatura más alta fueron parcialmente solubles. Esto indica que se obtuvieron polímeros parcialmente reticulados; este suele ser el caso en la polimerización de dienos a temperaturas y conversiones relativamente altas debido a la presencia de dobles enlaces sin reaccionar en las cadenas poliméricas que pueden conducir a cierto grado de reticulación.

Debe recordarse que algunos de los elastómeros St – Bd producidos en la industria mediante polimerización en emulsión a temperaturas relativamente altas (60-80 °C), en el llamado proceso en caliente, tienen un contenido de gel significativo.^[89] Las formulaciones y el procedimiento utilizado en las

polimerizaciones en emulsión, incluido el uso de una semilla de St formada in situ, se basan en la experiencia previa de nuestro grupo con los procesos de emulsión NMP y RAFT,^[18-20] particularmente con la copolimerización en emulsión de Is y GMA en emulsión vía RAFT, publicado recientemente.^[20]

La Figura 7.8 muestra la evolución de la conversión global con el tiempo para las polimerizaciones. La pendiente inicial indica una velocidad de reacción relativamente rápida de hasta un 40-50 % de conversión, seguida de una reacción más lenta. Las conversiones finales están entre el 74 % y el 87 % a las 24 h y alcanzan incluso > 90 % cuando se deja que la reacción prosiga durante 50 h. Aunque las reacciones no son completamente comparables, no se detecta ningún efecto significativo del agente RAFT sobre la velocidad de polimerización (véanse, por ejemplo, las reacciones RE4(Sin RAFT) y RE5 (con RAFT), que son similares excepto por la presencia/ausencia del agente RAFT y alguna diferencia en la composición inicial del monómero).

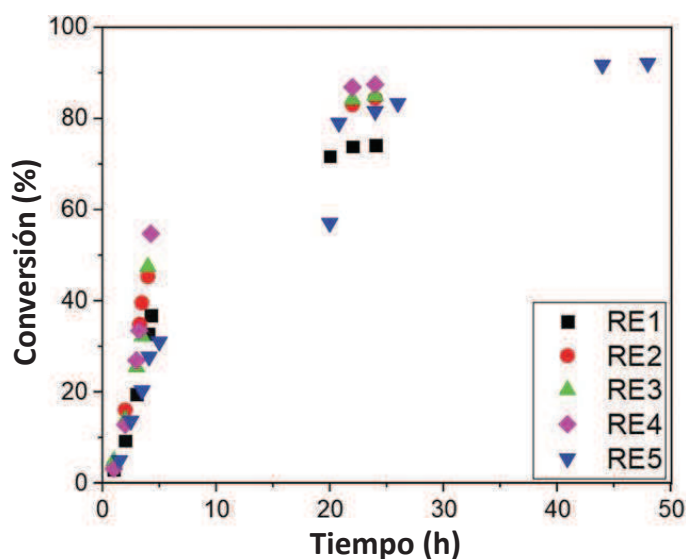


Figura 7.8. Homo y copolimerización de Myr con GMA en emulsión vía RAFT (excepto RE4) a 70 °C usando KPS como iniciador y SDBS como surfactante, 15% en peso de sólidos. Primero se añadió Myr en modo semicontinuo, seguido inmediatamente por la adición semicontinua de GMA de acuerdo con la formulación de la Tabla 7.3.

El D_p de los látex finales se determinó por DLS (ver Tabla 7.3). En este caso, la polimerización convencional (RE4) muestra una D_p significativamente menor, lo que sugiere un mayor número de partículas y la posible interferencia del agente RAFT con el proceso de nucleación en las otras reacciones que contienen dicho agente, que puede reducir la cantidad de nuevas partículas formadas durante la fase de nucleación; en consecuencia, las partículas crecen rápidamente incrementando el tamaño de los diámetros.

7.2.2. Contenido de gel

Se colocaron muestras de películas preparadas por fundición de cada látex en viales que contenían THF para extraer la fracción de polímero soluble. Ninguna de las películas se disolvió por completo después de sumergirse en el solvente durante 48 h. Además, fue notable que las películas mantuvieran su forma, lo que sugiere que el polímero se entrecruza homogéneamente. Una vez eliminado el THF que contenía la fracción polimérica soluble, se tomó el peso de la película hinchada y el peso de la película después de evaporarse el disolvente. El índice de hinchamiento (S_I) se calculó con la ecuación 6.1. El contenido de gel se calculó usando la ecuación 6.2. Los resultados para el contenido de gel y el S_I se muestran en la Tabla 7.3. El contenido de gel en las películas aumenta con el contenido de GMA por lo que la reticulación del polímero se ve favorecida por la presencia de GMA. Aparentemente, la densidad de entrecruzamiento también es mayor con el aumento en el contenido de GMA porque el S_I disminuye. Es necesario realizar estudios adicionales para determinar el M_w entre los puntos de entrecruzamiento para obtener datos más precisos.

7.2.3. Composición del copolímero por ATR-FTIR

Para confirmar la presencia de GMA en los copolímeros sintetizados por polimerización en emulsión, se realizó un análisis ATR-FTIR en muestras sólidas del polímero seco. Se utilizó esta técnica debido a que los polímeros estaban parcialmente entrecruzados y por lo tanto no eran completamente solubles para otro tipo de caracterización.

La Figura 7.9 muestra los espectros de absorción de los copolímeros Myr-GMA sintetizados con relaciones molares GMA/Myr variables. La asignación de las bandas de absorción se realizó de acuerdo con reportes previos en la literatura para los copolímeros Myr-GMA^[77] e Is-GMA^[20]. En los espectros del copolímero Myr-GMA, la presencia de una pequeña banda de absorción a 1658 cm^{-1} se asigna al doble enlace aislado en el monómero Myr, que no participó en la reacción de copolimerización. Las bandas correspondientes al estiramiento del grupo C=O y la vibración del grupo oxirano de las unidades GMA a 1728 y 908 cm^{-1} , respectivamente^[90,91] indican la incorporación del GMA en el copolímero. Las bandas de absorción en 1448 y 1376 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de flexión de los $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ en las unidades Myr. Las bandas anchas en 2857 , 2922 y 2959 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento asimétricas de los $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ del copolímero. De la figura, es evidente que la intensidad máxima de las bandas de absorción en 1728 y 909 cm^{-1} (estiramiento C=O y vibración del anillo del grupo oxirano) aumenta con el aumento del contenido de GMA.

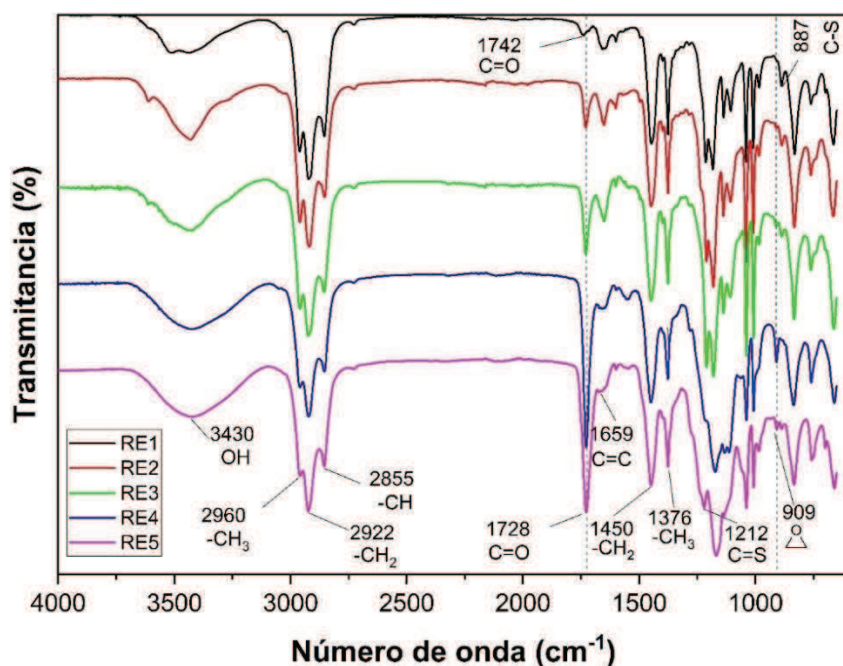


Figura 7.9. Espectros ATR-FTIR de copolímeros de Myr con GMA, para la homo y copolimerización de Myr con GMA en emulsión vía RAFT (excepto RE4) usando KPS como iniciador, 15% en peso de sólidos, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Primero se añadió Myr en modo semicontinuo, seguido inmediatamente por la adición semicontinua de GMA de acuerdo con la formulación de la Tabla 7.3.

7.3. Copolimerización de mirceno con metacrilato de metilo en masa

7.3.1. Composición y microestructura del copolímero

De la misma manera que se hizo para el sistema Myr-GMA, antes de llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión se determinaron las RR. Para esto, se llevaron a cabo una serie de copolimerizaciones en masa iniciadas con BPO a 70 °C, variando la fracción molar del Myr en la alimentación. También en este caso, para evitar efectos significativos de variación en la composición en la mezcla de monómeros sobre la composición de los copolímeros, las reacciones se detuvieron cuando la conversión era < 10 % en peso.

En la Figura 7.10 se representan los cuatro tipos de adición que podrían esperarse para las unidades de Myr a la cadena de copolímero en crecimiento. Por otra parte, en la Tabla 7.4 se detalla la composición de las copolimerizaciones realizadas y las características de los copolímeros obtenidos.

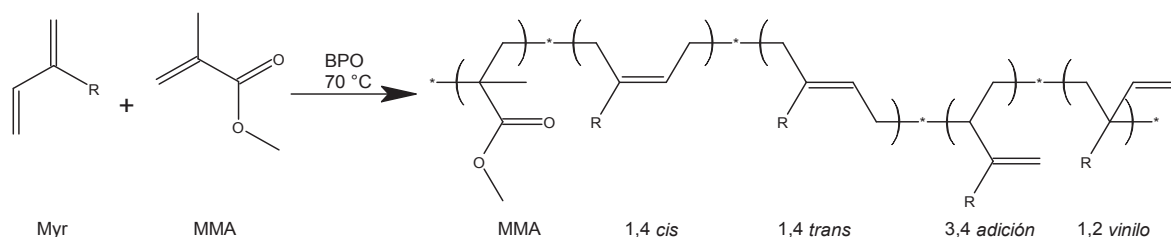


Figura 7.10. Esquema que representa la reacción de copolimerización del Myr con MMA, donde $R=C_6H_{11}$.

La composición de los copolímeros expresada como fracción molar de Myr (F_{Myr}) se estimó con base en el espectro de 1H -NMR que se presenta en la Figura 7.11; el cual corresponde al copolímero Myr-MMA obtenido con una relación molar 50/50 en la alimentación obtenido del experimento R3-5. Las señales de los espectros se asignaron de acuerdo con lo reportado en la literatura. Los protones del metino del doble enlace ($=CH-$) de las unidades de Myr 1,2 muestran un desplazamiento químico (δ) a 5.6 ppm (i) y 4.8 ppm (h), mientras que las señales

características de los grupos vinílicos 3,4 aparecen en 4.8 ppm (f). La señal de los protones para el enlace olefínico =CH– correspondiente a la estructura 1,4 *cis* y *trans* aparece en 5.1 ppm (a).^[6] Por último, el metilo adyacente al grupo éster en las unidades de MMA, asignado como **D**, exhibe una señal bien definida a 3.6 ppm.^[92]

Tabla 7.4. Propiedades de los copolímeros obtenidos en la copolimerización en masa, a 70 °C y utilizando BPO como iniciador, del Myr con MMA.

Exp	f_{Myr}	Tiempo (h)	X (%p)	F_{Myr}	Microestructura (% mol)			M_n (kDa)	PDI
					1,4	3,4	1,2		
					R3-1	0.10	1.00		
R3-2	0.20	1.00	5.1	0.37	96.06	3.84	0.10	34.69	2.76
R3-3	0.30	0.75	6.1	0.47	97.35	2.56	0.10	33.76	3.25
R3-4	0.40	0.75	5.2	0.55	96.61	3.08	0.31	27.67	4.99
R3-5	0.50	0.50	4.9	0.64	96.49	3.00	0.51	28.35	4.99
R3-6	0.60	0.50	5.0	0.70	96.13	3.54	0.33	28.24	6.95
R3-7	0.70	0.25	5.5	0.78	95.81	3.74	0.45	26.54	8.33
R3-8	0.80	0.25	5.2	0.86	94.77	4.37	0.86	25.63	8.78
R3-9	0.90	0.25	5.1	0.93	93.82	4.88	1.30	23.67	9.05

X = conversión. Polimerización en masa a 70 °C. Mezcla de monómeros (5 g), BPO (0.05 g).

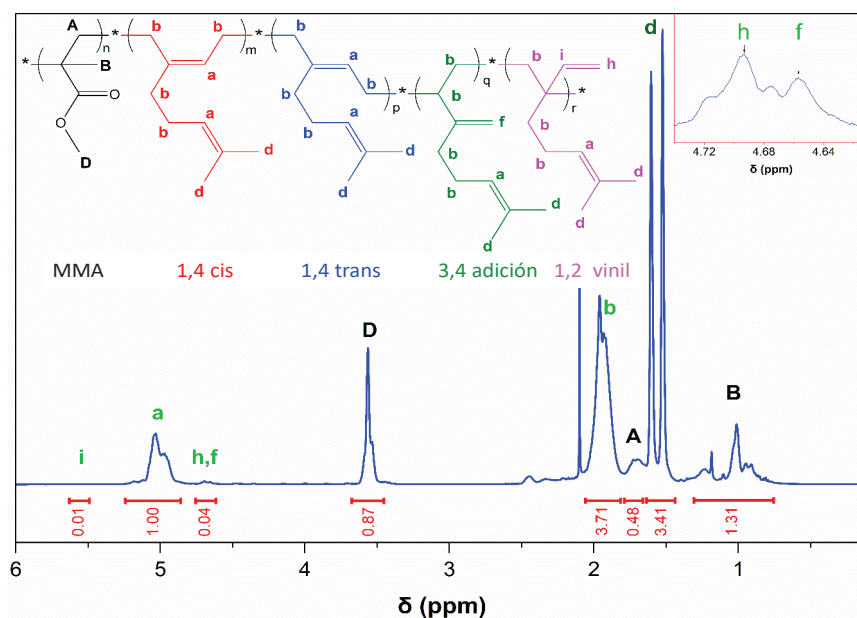


Figura 7.11. Espectro de ¹H – RMN de un copolímero de Myr-MMA con una relación molar 50/50 en la alimentación (R3-5 en la Tabla 7.4).

La composición del copolímero expresada como fracción molar de Myr, F_{Myr} , así como la forma en la que se adicionó a la cadena del copolímero, se estimó con base a los espectros de $^1\text{H-NMR}$ de los copolímeros utilizando las siguientes ecuaciones:

$$[1,4] = \frac{6R - 3T}{6R + 3T + 4U} \quad (7.10)$$

$$[3,4] = \frac{6T - 12S}{6R + 3T + 4U} \quad (7.11)$$

$$[1,2] = \frac{12S}{6R + 3T + 4U} \quad (7.12)$$

$$F_{Myr} = \frac{6R + 3T}{6R + 3T + 4U} \quad (7.13)$$

donde R , S , T y U corresponden a las áreas de integración de las señales en los desplazamientos químicos a 5.1, 5.6, 4.8 y 3.5, respectivamente. La derivación de las ecuaciones (7.10 – 7.14) se proporciona en el Anexo B.

Al analizar los datos correspondientes a la microestructura enlistados en la Tabla 7.4 se puede observar que la forma predominante de adición del Myr a las cadenas poliméricas fue del tipo 1,4 *cis* y *trans*, (93.82 % – 97.86 %), incrementándose ligeramente con el aumento del contenido de MMA en la mezcla de reacción. Las microestructuras 3,4 (2.12 % – 4.88 %) y 1,2 vinilo (0.02 % – 1.30 %) tuvieron una menor participación, incrementándose ligeramente con el incremento de Myr en la mezcla de reacción. Este comportamiento coincide con el observado en el estudio de la copolimerización del Myr con GMA.^[17]

Se ha observado que en los polímeros a base de dienos polymerizados tanto en masa como en emulsión, presentan en su microestructura las diferentes formas de adición que se observaron en el presente estudio.^[93] En una investigación realizada por Richardson,^[93] se analizó la microestructura de la polimerización del Is llevada a cabo en masa y utilizando BPO como iniciador, obteniéndose entre un 85.5 % y 87.4 % de 1,4 *cis* y *trans*, entre un 6.7 % y 7.8 % de 3,4, y entre un 5.9 % y 6.9 % de 1,2. En el mismo estudio, también se polimerizó Bd en masa con BPO,

en este caso no se observó la adición 3,4, pero sí se obtuvo entre un 82.5 % y 87 % de adición 1,4 cis y trans, así como entre un 13 % y 17.5 % de adición 1,2.

Debido a factores estéricos, en la polimerización radicalica de dienos suele predominar la adición 1,4. Por otra parte, se ha observado cierta sensibilidad a las condiciones de reacción, por ejemplo, la temperatura de reacción afecta la configuración del doble enlace en la adición 1,4, ya que a temperaturas más bajas se favorece la formación de la configuración trans-1,4.^{[73]}}

Durante la precipitación del copolímero en metanol, en algunos casos se observó que el metanol permanecía turbio, por lo que se asumió que una parte del copolímero permanecía solubilizada y no lograba su precipitación debido a su bajo peso molecular. Por esta razón, una vez que se separó el copolímero precipitado en metanol (Cop_p), se evaporó el metanol para cuantificar y caracterizar la fracción de copolímero soluble en metanol (Cop_s).

En la Figura 7.12 se grafican los resultados obtenidos. Para el gráfico de la izquierda (a) se hizo la suma del copolímero total (Copt) y se calculó la fracción en peso de los copolímeros recuperados. En este gráfico se aprecia claramente que la fracción de Cop_s aumentó con el incremento en la concentración de f_{Myr} en la alimentación. En el gráfico de la derecha (b) se compara la composición de los copolímeros recuperados y la suma de estos. Aquí se puede notar que la fracción de Cop_s es más rica en Myr, sobre todo a bajas concentraciones de Myr en la alimentación; razón por la cual se observa también una variación entre la composición del Copt y el Cop_p.

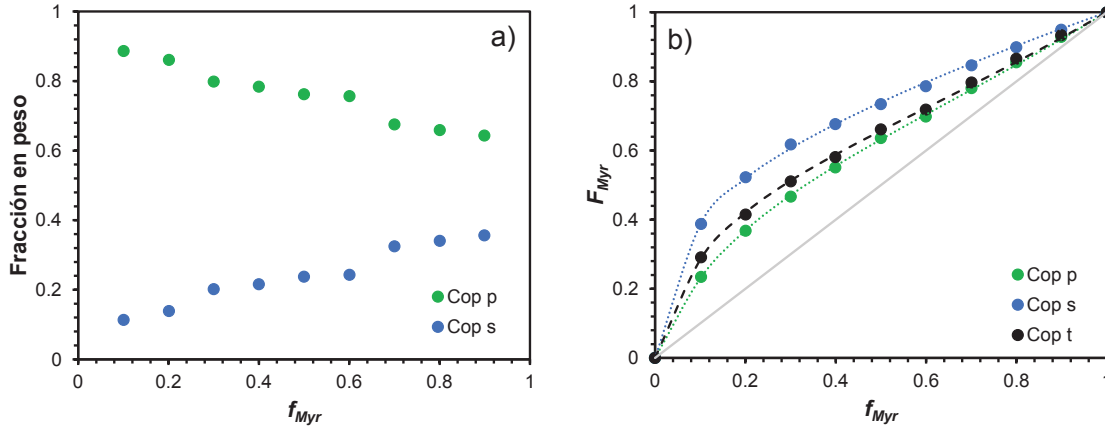


Figura 7.12. a) Fracción en peso del polímero precipitado (●) y polímero soluble (●) y b) composición en el copolímero del polímero precipitado y polímero soluble, así como la composición total (●), (calculada como, $F_{Myr} = x_{pol}F_{Myr pol} + x_{oli}F_{Myr oli}$).

7.3.2. Relaciones de reactividad

Para determinar los valores de las RR del sistema Myr-MMA se empleó el modelo terminal, utilizando los datos de composición en la alimentación y en el copolímero, obtenido a bajas conversiones (Tabla 7.4). Primeramente, se hicieron estimaciones iniciales de las RR utilizando los datos de composición del copolímero precipitado y el método lineal de Kelen–Tudös (KT)^[75], $r_{Myr} = 1.332$ y $r_{MMA} = 0.330$. Posteriormente, se utilizó la técnica no lineal RREVM para obtener las estimaciones finales de las RR, $r_{Myr} = 1.252 \pm 0.388$ y $r_{MMA} = 0.313 \pm 0.067$. El valor de r_{Myr} es significativamente mayor que el de r_{MMA} , lo cual indica que el Myr tiene preferencia para adicionarse a la cadena de copolímero en crecimiento.

La región de confianza correspondiente al 95 %, calculadas por el software RREVM, se muestra en la Figura 7.13a. Por otra parte, en la Figura 7.3b, se presentan las gráficas de Mayo-Lewis (ML) que se hicieron utilizando los datos experimentales obtenidos en el presente estudio, así como datos estimados a partir de los valores de RR reportados por Trumbo.^[7]

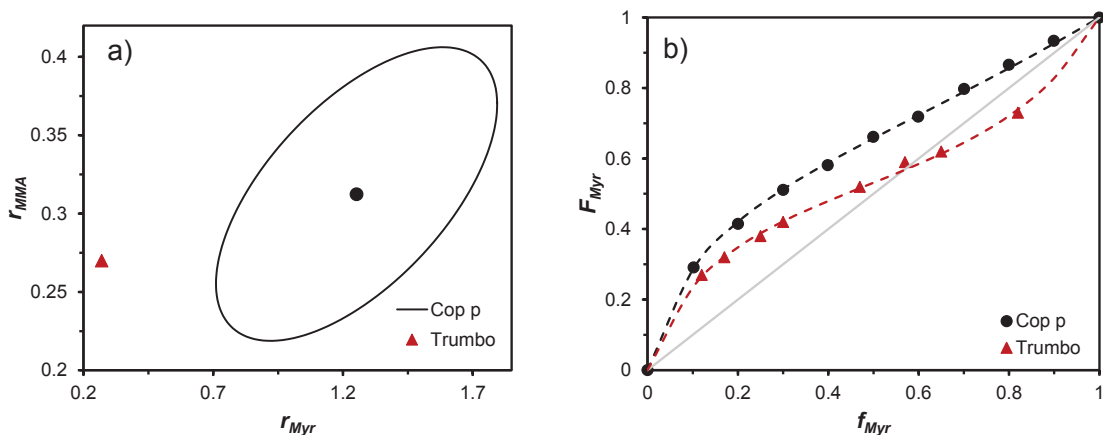


Figura 7.13 a) Relaciones de reactividad y región de confianza del 95% utilizando el método de RREVM. b) Diagrama de Mayo – Lewis (ML) para los copolímeros de Myr–MMA: datos experimentales obtenidos en masa a 70 °C a conversiones < 10% (●), comparado con los datos obtenidos por Trumbo^[7], en masa a 65 °C y conversiones relativamente bajas (▲), donde se observa un punto azeotrópico en $f_{az}=0.566$.

Los valores obtenidos en este trabajo son cualitativamente similares a los obtenidos por Trumbo^[7] ($r_{Myr} = 0.44$ y $r_{MMA} = 0.27$), quien determinó las RR utilizando el método de EVM; las copolimerizaciones se realizaron en masa a 65 °C y se detuvieron a bajas conversiones. Estos valores sugieren que la propagación cruzada es predominante durante la reacción de copolimerización.

Un comportamiento similar se ha observado en la copolimerización de dienos con MMA, donde el dieno tiene siempre preferencia sobre el MMA para adicionarse a la cadena de copolímero en crecimiento. Por ejemplo, al copolimerizar butadieno (Bd) con MMA en masa a 90 °C, Lewis y col.,^[94] reportaron valores de RR de $r_{Bd} = 0.75 \pm 0.05$ y $r_{MMA} = 0.25 \pm 0.03$. Para este mismo par de monómeros, Ebdon^[95] llevó a cabo la copolimerización en solución a 60 °C, usando benceno como solvente, obteniendo los valores de $r_{Bd} = 0.60 \pm 0.10$ y $r_{MMA} = 0.17 \pm 0.02$. Mientras que Suzuki^[96] llevó a cabo las copolimerizaciones en masa a 50 °C y obtuvo los valores de $r_{BD} = 0.62 \pm 0.10$ y $r_{MMA} = 0.18$. En este mismo estudio se reportaron los valores de $r_{Is} = 0.625$ y $r_{MMA} = 0.26$ para la copolimerización de Is con MMA. También Jiang^[97] reportó los valores RR para el sistema Is – MMA con valores de $r_{Is} = 0.64 \pm 0.02$ y $r_{MMA} = 0.25 \pm 0.02$. Como puede observarse, en la copolimerización de los diferentes dienos, los valores de RR son cualitativamente similares; la variación en

los valores de RR puede ser atribuido a la metodología y condiciones de polimerización empleadas, por ejemplo, polimerización en masa o solución, así como la temperatura a la que se llevaron a cabo las reacciones.

De la misma manera que se hizo para el sistema Myr-GMA, se calculó la deriva de la composición del copolímero a altas conversiones con el propósito de comprobar los valores de las RR estimados. Las gráficas de conversión en función del tiempo para copolimerizaciones llevadas a cabo a diferente f_{Myr} se presentan en la Figura 7.14. Como puede observarse, con el incremento de la concentración de Myr en la mezcla de reacción, la tasa de polimerización global disminuye, lo cual podría ser atribuido a la k_p del Myr, pero también a los valores de RR. En este contexto, se sabe que la constante de velocidad de propagación del MMA es $k_p = 4.76 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, a $60.8 \text{ }^\circ\text{C}$,^[98] mientras que la constante velocidad de propagación aparente del Myr es $k_{p \text{ ap}} = 0.36 \text{ min}^{-1}$.^[85] De acuerdo con los valores de RR calculados para este sistema, el Myr tiene una marcada preferencia preferencia para adicionarse a la cadena de copolímero en crecimiento. A medida que se incrementa la concentración de Myr, la constante de propagación aparente del este monómero es la que va a definir la tasa de polimerización global para la formación del copolímero.

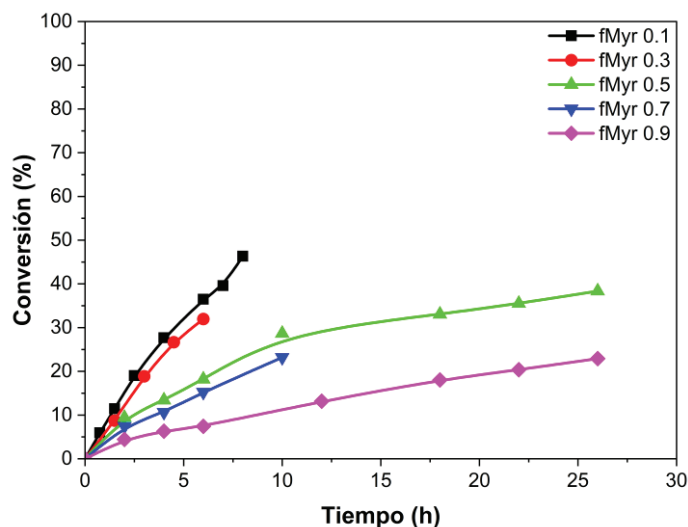


Figura 7.14. Conversión contra tiempo de las copolimerizaciones de Myr con MMA a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, usando BPO como iniciador. Las líneas continuas son ayudas visuales para la conversión.

La deriva de composición se determinó de acuerdo a la ecuación 7.6 y 7.7.^[81] Como puede observarse en la Figura 7.15, los datos experimentales se ajustan a los datos obtenidos por el modelo terminal y los valores de RR calculados para este sistema.

Se observa un ajuste razonable de los datos de composición del copolímero obtenido a altas conversiones. Por ejemplo, cuando $f_{Myr} < 0.7$, se tiene una tendencia de variación en la composición en el copolímero, favoreciéndose la adición del monómero más reactivo, con un ligero aumento en la adición del monómero menos reactivo con el avance de la reacción. Mientras que cuando $f_{Myr} > 0.8$, la variación en la composición con el avance de la reacción se mantiene casi constante.

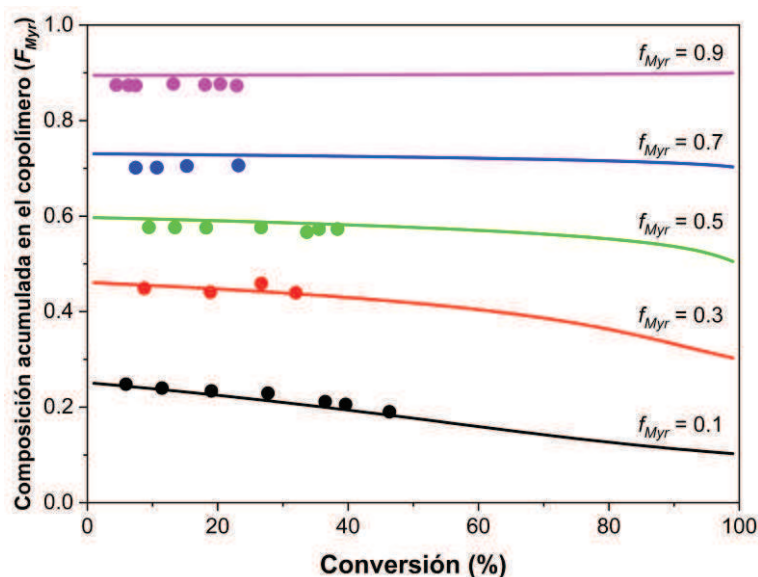


Figura 7.15. Variación en la composición del copolímero (F_{Myr}) en función de la conversión. La línea continua representa los datos obtenidos mediante modelo terminal de ML y los (●) Representan la composición en el copolímero obtenida experimentalmente (masa a 70 °C utilizando BPO como iniciador).

7.3.3. Longitud de secuencia media

Como se mencionó anteriormente, la longitud de secuencia media se refiere al número promedio de unidades de monómero, de un tipo específico, que se repiten en la cadena del copolímero antes de cambiar al otro tipo de monómero. Puede proporcionar información valiosa para establecer relaciones entre la estructura y las

propiedades del copolímero, lo que a su vez puede guiar la optimización de las propiedades deseadas para el producto final.

La longitud de secuencia media del copolímero de Myr-MMA se calculó a partir de la fracción molar de uno de los monómeros y las RR obtenidas anteriormente. Los resultados que se presentan en la Tabla 7.5 para un copolímero de Myr (n_1) y MMA (n_2) se calculó utilizando las ecuaciones 7.8 y 7.9,^[82]. Como puede observarse, a bajas concentraciones de Myr en la alimentación ($f_{Myr} \leq 0.30$) se tiene mayor preferencia de adicionar unidades de MMA, teniendo en promedio dos unidades (Myr-MMA-MMA-Myr). A mayor concentración de Myr en la alimentación ($f_{Myr} \geq 0.40$), se observa una mayor preferencia de adición de dos unidades de Myr a la cadena (MMA-Myr-Myr-MMA). A mayores concentraciones de Myr, se tiene preferencia de adicionar unidades de Myr a la cadena polimérica.

Tabla 7.5. Longitud de secuencia promedio y secuencias principales en la copolimerización de Myr (1) – MMA (2) usando los valores estimados para las RR ($r_{Myr}=1.252$, $r_{MMA}=0.313$).

f_{Myr}	F_{Myr}	n_1	n_2	n_1/n_2	Distribución
0.102	0.235	1.142	3.753	0.304	122221
0.200	0.368	1.314	2.247	0.585	1221
0.300	0.467	1.537	1.728	0.890	1221
0.399	0.551	1.831	1.471	1.245	2112
0.500	0.636	2.251	1.313	1.714	2112
0.599	0.698	2.872	1.209	2.376	21112
0.701	0.781	3.930	1.134	3.467	211112
0.800	0.856	5.999	1.078	5.563	21111112
0.899	0.929	12.163	1.035	11.751	21111111111112

7.3.4. Peso molecular

En la Tabla 7.4 se presentan los datos de M_n y polidispersidad de los copolímeros de Myr-MMA. Estos pesos moleculares se determinaron a partir de los cromatogramas de SEC, utilizando una curva de calibración universal con estándares de PS y corregidos mediante el uso de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.^[84] En la Figura 7.16 se presentan los cromatogramas para estos

copolímeros. Como puede observarse, el peso molecular disminuye al aumentar la concentración de Myr, mientras que la polidispersidad del polímero se incrementa. Esta polidispersidad es claramente bimodal por lo que se infiere que las cadenas de copolímero tuvieron un diferente mecanismo de terminación. A la más baja concentración de Myr en la alimentación ($f_{Myr}=0.1$), la distribución de pesos moleculares es unimodal, pero, empieza a formarse una segunda población a partir de la muestra de copolímero obtenido con $f_{Myr}=0.2$. A medida que se incrementa el valor de la concentración de f_{Myr} se observa un crecimiento de esta segunda población.

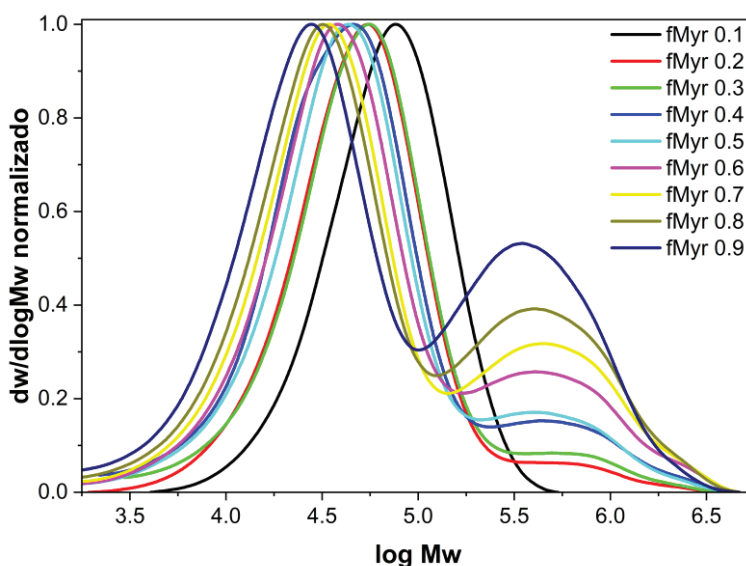


Figura 7.16 Efecto de la concentración de Myr sobre la distribución de pesos moleculares de copolímeros de Myr-MMA obtenidos por polimerización en masa a 70 °C y utilizando BPO como iniciador (Tabla 7.4).

Como se mencionó anteriormente, este comportamiento podría atribuirse a que existen dos mecanismos de terminación de las cadenas poliméricas. Por una parte, la terminación por transferencia de cadena al Myr, conduciría a la formación de cadenas de bajo peso molecular. Debido a que las reacciones de transferencia de cadena dependen de la concentración de la especie que funciona como agente de transferencia, el incremento de f_{Myr} favorecería la terminación de las cadenas por transferencia de cadena al Myr. Por otra parte, el aumento de f_{Myr} también podría relacionarse con la formación de cadenas de alto peso molecular; debido a que el

Myr tiene la estructura de un dieno, la transferencia de cadena al polímero puede dar lugar a formación de polímeros ramificados.

4.3.5. Temperatura de transición vítrea

En la Figura 7.17.a se presentan los termogramas de DSC de los copolímeros de Myr-MMA obtenidos a diferente f_{Myr} en la alimentación. A excepción del copolímero obtenido con la mayor concentración de Myr en la alimentación, se observan dos valores diferentes de T_g . El hecho de que uno de los valores de T_g sea cercano al del PMyr ($T_g = -68\text{ }^\circ\text{C}$),^[71] sugiere la formación de cadenas de copolímero con segmentos ricos en Myr. En la Figura 7.17.b se presenta el efecto de la concentración de f_{Myr} sobre la T_g de los copolímeros obtenidos. Estos resultados corresponden con lo esperado para la copolimerización de este par de monómeros ($r_{Myr}=1.252$, $r_{MMA}=0.313$), donde hay una marcada preferencia para la adición del Myr a la cadena de copolímero en crecimiento. En la Figura 7.17.b se observa que el valor de la T_{g2} disminuye a medida que aumenta la f_{Myr} . Este valor de T_g se atribuye a la formación de segmentos de copolímero con presencia de los dos tipos de monómero.

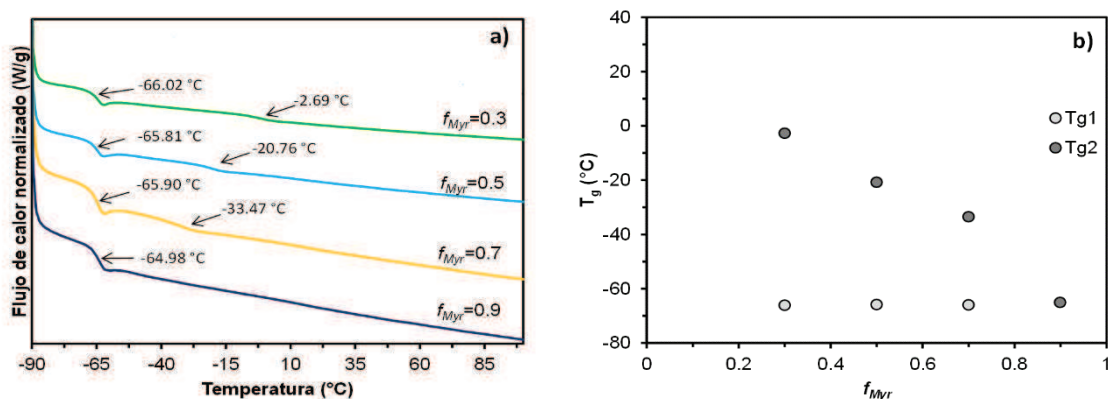


Figura 7.17. a) Termogramas de DSC de copolímeros de Myr-MMA obtenidos mediante polimerización en masa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y utilizando BPO como iniciador, a partir de mezclas de monómeros con diferente f_{Myr} (Tabla 7.4), b) Variación de los valores de T_g en función de la f_{Myr} en la mezcla de monómeros.

7.4. Copolimerización del mirceno con metacrilato de metilo en emulsión

7.4.1 Homopolimerización en emulsión por lotes, convencional y vía RAFT, de St, MMA, GMA o Myr

El uso de semilla en una polimerización en emulsión permite un control preciso sobre el tamaño y la distribución de las partículas de polímero resultantes. Las partículas poliméricas sembradas, también conocidas como semillas, pueden formarse in situ al inicio de la polimerización en emulsión y se continúa con la adición de monómero en semicontinuo que se difundirá hacia las partículas formadas para polimerizar en estos sitios, dando lugar a la formación de partículas de mayor tamaño. Por otra parte, en un proceso de semillado convencional, las semillas se introducen en la emulsión en forma de látex y, al continuar con la adición de monómero en semicontinuo, las partículas actuarán como los sitios de polimerización, para dar lugar a la formación de partículas de mayor tamaño.

Como se explicó anteriormente (sección antecedente) en una polimerización en emulsión convencional, el monómero se dispersa en una fase acuosa que contiene al menos un agente tensoactivo, y luego se emulsiona para dar lugar a la formación de gotas de monómero y micelas hinchadas con monómero. En procesos clásicos de polimerización en emulsión por lotes, se agrega un iniciador y la reacción inicia sin la presencia de partículas, mismas que se van formando en el período inicial (conocido como intervalo I o intervalo de nucleación de partículas). A este tipo de procesos se les denomina ab initio.

La metodología de polimerización en emulsión en semicontinuo que se utiliza en el presente trabajo se considera como un intermedio entre un proceso ab initio y un proceso con formación de semillas in situ. No es completamente un proceso semillado (in situ) porque no hay un control exacto del inicio y fin de la formación de partículas nuevas (nucleación), como sí ocurre cuando se busca un semillado in situ, pero se favorece un intervalo inicial en el que se forman la mayoría de las partículas (con una cantidad muy limitada de monómero) antes de iniciar el flujo semicontinuo de monómero al reactor. Tampoco es un proceso clásico ab initio

porque sólo una fracción pequeña del monómero total se carga en el reactor. Hecha esta aclaración, para simplificación de la escritura, en este documento se tratará al proceso como si fuera uno con formación in situ de semilla (aunque la nucleación no necesariamente terminará antes de que se inicie el flujo semicontinuo de monómero).

Antes de llevar a cabo las polimerizaciones donde se agrega el monómero en semicontinuo, se llevó a cabo un estudio de polimerización en emulsión por lotes con el propósito de determinar las cantidades óptimas de iniciador para lograr la mayor conversión de monómero durante la etapa de formación de la semilla in situ. En este estudio también se llevaron polimerizaciones con la adición del agente RAFT para determinar su efecto sobre la tasa de polimerización.

En la Tabla 7.6 se presentan las formulaciones utilizadas en el proceso de polimerización en emulsión por lotes del St, MMA, GMA y Myr. A continuación, se proporciona una descripción detallada del procedimiento seguido.

En un experimento típico para la polimerización en emulsión por lotes de estireno (SE1) se cargó al reactor una solución micelar preparada con 2.14 g de SDBS, 0.09 g de NaHCO₃ y 70.03 g de agua. Después, se agregaron 1.47 g de St y una solución preparada con 0.04 g de KPS y 14.66 g de agua. Se eliminó el oxígeno presente en el reactor al pasar argón durante 50 min. Después de este período, la temperatura del reactor se elevó a 70 ± 1 °C en un tiempo de ≈ 10 min. Durante la polimerización, se tomaron muestras para seguir la conversión del monómero y la evolución del Dp en el látex. La velocidad de agitación se mantuvo constante a 300 rpm y se continuó con el flujo de argón a lo largo de todo el proceso. En la polimerización controlada por RAFT, el agente RAFT fue solubilizado en el monómero.

Tabla 7.6. Receta empleada para la homopolimerización en emulsión por lotes de St, MMA, GMA y Myr, a 70 °C y 300 rpm.

Exp	Reactivo (g)								
	NaHCO ₃	KPS	Agua	SDBS	RAFT	St	MMA	GMA	Myr
SE1+	0.0855	0.0366	84.6893	2.1351		1.4690			
SE2-	0.0868	0.0098	84.7056	2.1098		1.9665			
SE3+	0.1000	0.0358	85.1573	2.1108	0.3110	1.4945			
SE4+	0.0862	0.0357	86.2571	2.1063	0.6109	1.4055			
SE5+	0.0863	0.0345	85.9219	2.1112			1.9592		
SE6-	0.0857	0.0101	84.9947	2.1122			1.9357		
SE7	0.4269	0.0179	84.9198	2.1059	0.1624		1.8131		
SE8	0.4237	0.0173	84.9028	2.1030	0.3035		1.8417		
SE9+	0.1054	0.0379	84.5697	2.1227				2.5763	
SE10-	0.0871	0.0091	84.6452	2.1128				2.5586	
SE11+	0.0851	0.0363	86.5489	2.1030					2.4709
SE12-	0.0949	0.0087	84.6925	2.1127					2.4788

Las reacciones indicadas con el símbolo “+” corresponden a aquellas en las que se ha utilizado una mayor cantidad de iniciador (e.g. SE1+). Por otro lado, las reacciones denotadas con el símbolo “-” representan aquellas en las que se ha reducido la cantidad de iniciador en la mezcla de reacción (e.g. SE2-); las no marcadas corresponden a concentraciones intermedias. En la Figura 7.18a, se puede apreciar el progreso de la reacción del monómero St. El impacto de la concentración del iniciador en la reacción es mínimo. Se ha alcanzado el punto máximo de conversión posible para este monómero después de una hora de reacción

Con el fin de estudiar el comportamiento de la polimerización de St en presencia del agente RAFT, se llevaron a cabo polimerizaciones usando concentración de iniciador denotada con “+”, y las relaciones molares de agente RAFT a iniciador (R/I), igual a 5 (SE3+) y 10 (SE4+). Tal como se ilustra en la Figura 7.18a, se nota una inhibición significativa en la velocidad de la polimerización cuando se compara con las polimerizaciones de St que no utilizan el agente RAFT. La inhibición observada en la velocidad de polimerización en reacciones mediadas por agentes RAFT puede ser atribuido a la presencia de reacciones lentas

relacionadas con la transferencia de grupos y el establecimiento de equilibrios en el proceso de polimerización del mecanismo RAFT.

El fenómeno de retardo ha sido observado en un estudio donde se llevó a cabo la copolimerización de estireno (St) con divinilbenceno^[99] en suspensión a 80 °C. Este proceso utilizó BPO como iniciador y ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico como agente RAFT, empleando relaciones molares de iniciador/RAFT de 1/0.7, 1/1 y 1/1.5. Donde el efecto de retardo es atribuido a la lenta fragmentación (lentas reacciones intermedias) y a reacciones cruzadas que resultan en la terminación de las especies intermedias del proceso de polimerización.^[100] Se menciona que, si las reacciones de fragmentación intermedia del agente RAFT fueran muy rápidas y no ocurrieran reacciones indeseables, el agente RAFT tendería a actuar como iniciador. Esto no tendría un efecto retardante en la reacción de polimerización, considerando que la polimerización RAFT ocurre a través de mecanismos de transferencia.^[100]

En la Figura 7.18b se observa que, para la formación de semilla utilizando MMA, la concentración del iniciador tiene un efecto en la tasa de polimerización y la conversión final del monómero. Este fenómeno es consistente con los principios de la polimerización en emulsión, donde la concentración de iniciador puede influir en la velocidad de reacción y la conversión de monómeros en polímeros. Una menor concentración de iniciador puede resultar en una tasa de polimerización más lenta y, debido a la generación de menor cantidad de radicales que puedan nuclear las micelas, por lo tanto, resulta en una menor conversión final.

En las reacciones de polimerización de MMA mediante RAFT, se mantuvo una concentración de iniciador en un punto intermedio cuando se compara con las cantidades de iniciador utilizadas en reacciones llevadas a cabo sin el agente RAFT. Esta cantidad de iniciador se determinó al observar el comportamiento de la polimerización de MMA sin la adición del agente RAFT y al analizar los resultados obtenidos al polimerizar St.

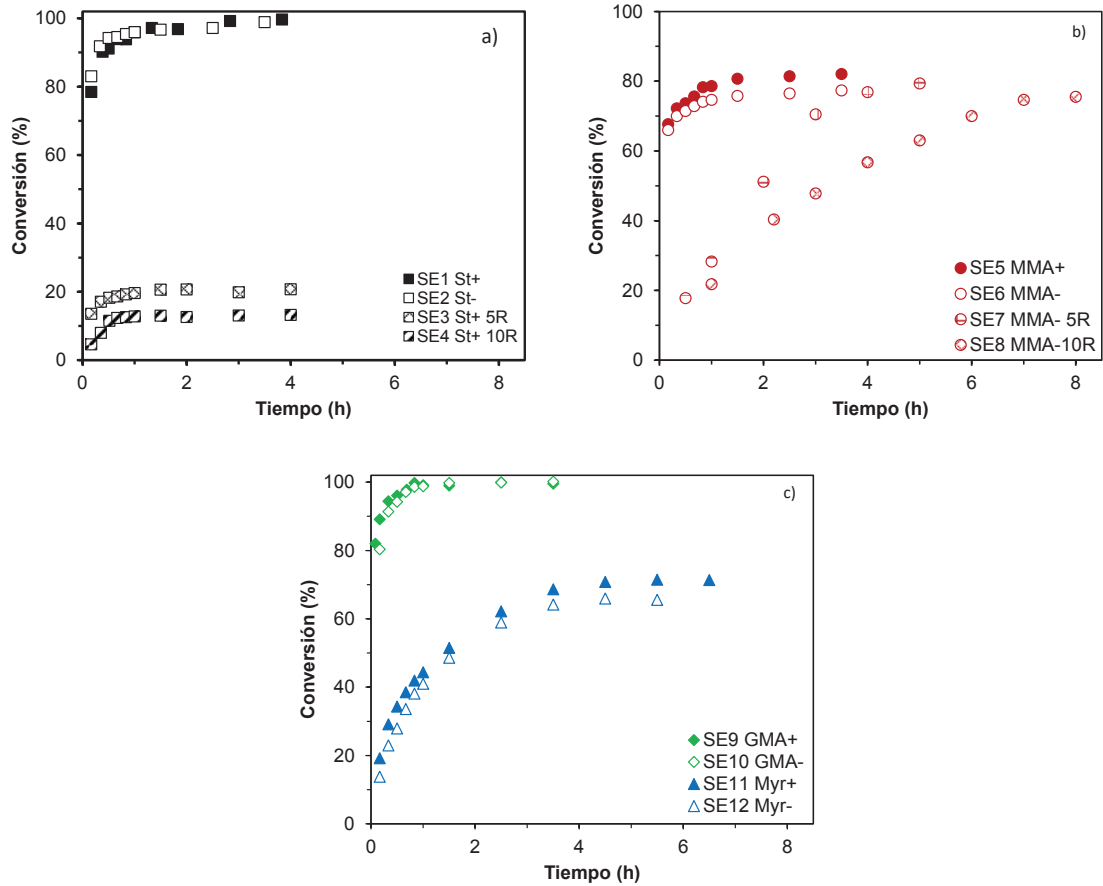


Figura 7.18. Conversión vs tiempo de la polimerización de: a) St, variando la concentración de iniciador y agente RAFT. b) MMA, variando la concentración de iniciador y agente RAFT y c) GMA y Myr, variando la cantidad de iniciador.

En las polimerizaciones de MMA con agente RAFT (SE7 y SE8), se nota un retardo en la velocidad de polimerización, pero no hay una inhibición notable, en comparación con las polimerizaciones realizadas sin utilizar la técnica RAFT. El tiempo necesario para alcanzar la conversión máxima se prolonga con el incremento de la presencia del agente RAFT en la mezcla de reacción. Esto significa que la adición de RAFT en la polimerización de MMA tiene un efecto en la velocidad de reacción, aunque no detiene significativamente el proceso y, de hecho, puede retardarlo, lo que implica que toma más tiempo para alcanzar la máxima conversión. El efecto de retraso, en comparación con las reacciones llevadas a cabo con St, donde la inhibición fue evidente, puede explicarse por la posible presencia de un

bajo número de reacciones de finalización y una velocidad intermedia de fragmentación.

Cuando se procede con la polimerización de GMA (SE9+ y SE10-), se puede notar que la variación en la concentración del iniciador en la mezcla de reacción no ejerce influencia en la velocidad de polimerización y la conversión. Esto se puede apreciar en la Figura 7.18c. Además, se logra alcanzar la máxima conversión en menos de una hora de reacción.

Y al polimerizar Myr (SE11+ y SE12-) se observa un comportamiento similar en cuanto a su efecto sobre la cinética y conversión final al variar la concentración de iniciador, Figura 7.18c. Sin embargo, se observan reacciones relativamente lentas comparadas con el caso de MMA, como se informó anteriormente en otros estudios al homopolimerizar Myr.^[6] Esta lenta velocidad de reacción puede atribuirse al hecho de que la constante de propagación de Myr es baja en comparación con los metacrilatos y los monómeros estirénicos". Cabe aclarar que, cuando se realizan las polimerizaciones de Myr en emulsión con mayor cantidad de monómero en la mezcla de reacción, se observa mayor lentitud, necesitando largos tiempos de reacción, alcanzando una conversión máxima después de 24 horas de reacción.

En cuanto al tiempo necesario para que ocurra la reacción de polimerización de la semilla, se ha determinado lo siguiente: en el caso de la polimerización de St, la etapa de iniciación, conocida como el proceso de sembrado de la semilla, requiere aproximadamente una hora. Esto significa que, en un proceso de copolimerización en modo semicontinuo, ya sea con o sin la presencia de un agente RAFT, es apropiado llevar a cabo la adición continua del comonómero después de una hora de reacción inicial de la semilla. En contraste, para la polimerización de MMA sin la intervención de un agente RAFT, el momento óptimo para iniciar la adición del comonómero en modo semicontinuo también es de una hora. Sin embargo, cuando se emplea el agente RAFT, el tiempo de reacción óptimo dependerá de la cantidad de agente RAFT presente en la mezcla de reacción, aunque como promedio se podría considerar un tiempo de aproximadamente cinco horas de reacción de la semilla antes de la subsiguiente adición de monómero en modo semicontinuo. Para

el polímero que utiliza GMA en la semilla, se toma en cuenta que una hora de reacción es el tiempo óptimo para empezar la adición del comonomero en modo semicontinuo.

En esta investigación, se agregará Myr de manera semicontinua para obtener el copolímero A-B, donde A está asociado con el monómero que reaccionó en la parte de la semilla y B corresponde al Myr agregado de manera semicontinua.

La Figura 7.19a ilustra cómo cambia el tamaño de las partículas con el tiempo. Esto se observa en polímeros producidos con diferentes concentraciones de iniciador, donde no se detecta ningún efecto significativo. También es evidente en el polímero obtenido mediante RAFT. En el último caso, está claro que el agente RAFT influye en el tamaño de partícula, ya que éste aumenta con concentraciones más altas en la reacción de polimerización. Esta observación está respaldada por la Figura 7.20a, donde se observa una disminución en la cantidad de partículas en reacciones que no utilizan el agente RAFT. Por el contrario, las reacciones que tienen lugar en presencia del agente RAFT, se tiene un número de partículas mucho menor (hasta en un orden de magnitud), comparado con las reacciones que no tienen el agente RAFT. Y muestran un aumento en la cantidad de partículas a medida que avanza la reacción, lo que indica que la presencia del agente RAFT conduce a una nucleación secundaria.^[109] La variación en el tamaño y cantidad de partículas del látex obtenido mediante la técnica RAFT, en comparación con las producidas sin la presencia del agente RAFT, se atribuye a la existencia de especies inactivas. A medida que avanza la reacción, estas especies latentes se activan, lo que lleva a la formación de radicales que posteriormente nuclean micelas que contienen monómeros. Esto da como resultado una reducción del diámetro de las partículas y un aumento en su número.

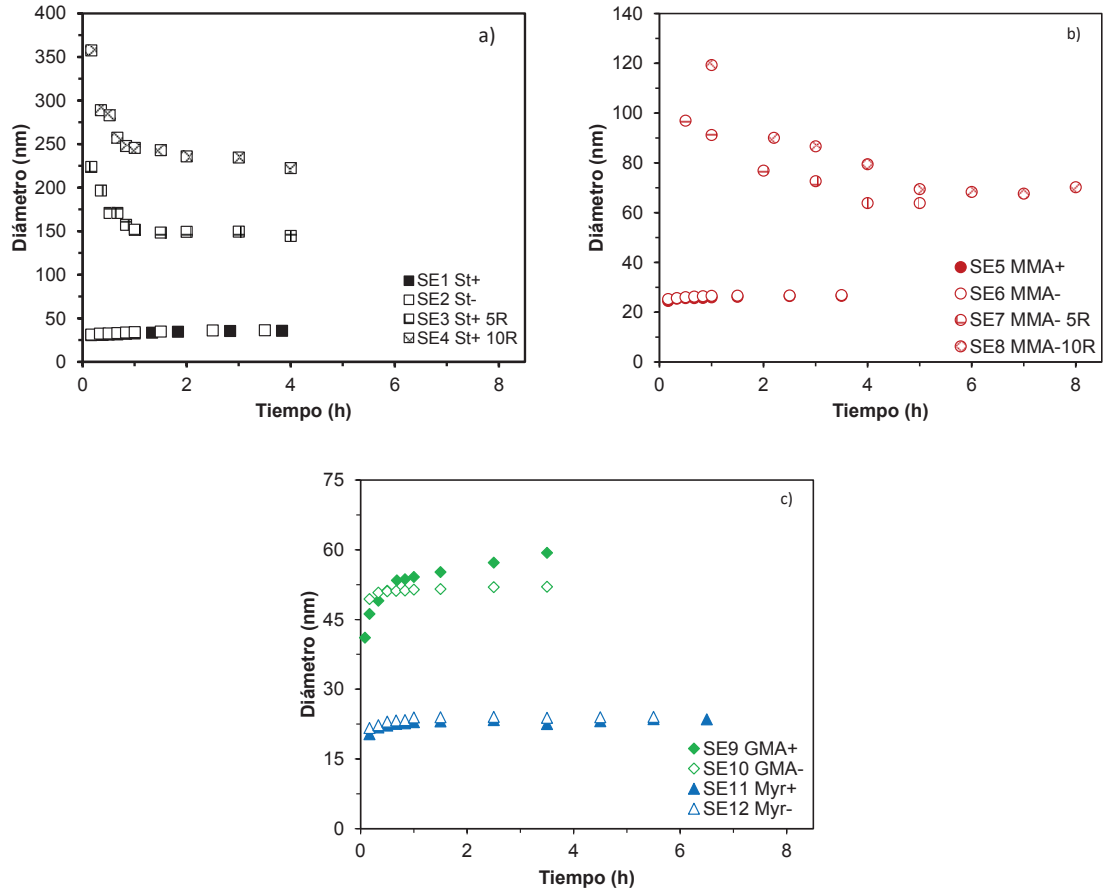


Figura 7.19. Diámetro de partícula (D_p) vs tiempo de la polimerización de: a) St, variando la concentración de iniciador y agente RAFT. b) MMA, variando la concentración de iniciador y agente RAFT y c) GMA y Myr, variando la cantidad de iniciador.

El látex obtenido sin la adición del agente RAFT demostró una buena estabilidad tanto durante la reacción como en el almacenamiento. Por otro lado, aquellos obtenidos mediante el uso del agente RAFT mostraron estabilidad al finalizar la reacción, pero durante el almacenamiento, se formó una capa espesa en la superficie, conocida como "natilla".

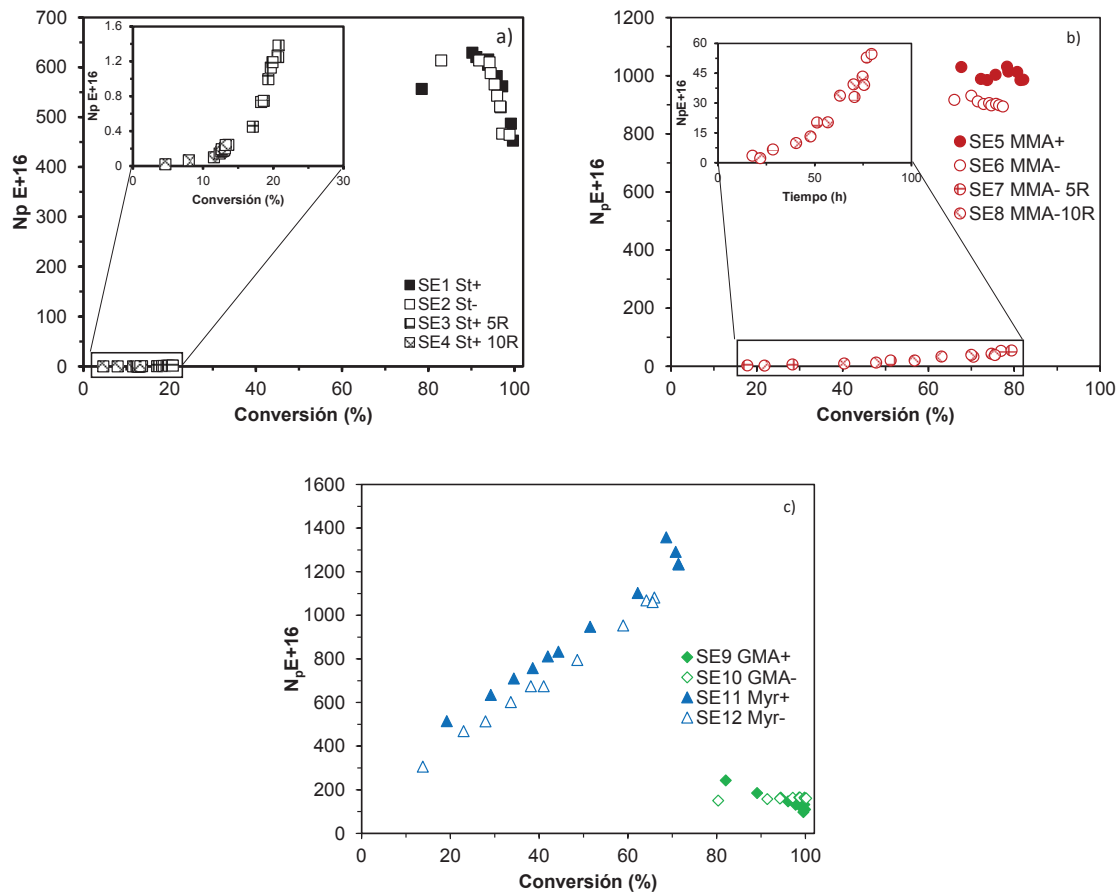


Figura 7.20. Número de partículas contra conversión de la polimerización de: a) St, variando la concentración de iniciador y agente RAFT. b) MMA, variando la concentración de iniciador y agente RAFT y c) GMA y Myr, variando la cantidad de iniciador.

En la polimerización de MMA, el aumento de la concentración del iniciador apenas afecta el tamaño de las partículas a lo largo de la reacción, como se ilustra en la Figura 7.19b. Por otro lado, la introducción del agente RAFT provoca un aumento en los diámetros de las partículas, en comparación con las reacciones donde no se utiliza este agente. Este comportamiento es consistente con las reacciones realizadas con St, lo que sugiere una influencia significativa del agente RAFT en el proceso de polimerización por radicales libres con impacto en el diámetro de las partículas, debido a que en la etapa de nucleación se forma un reducido número de partículas, lo cual se debe a la escasa cantidad de radicales iniciadores presentes en el sistema, lo que contribuye a un crecimiento rápido en el tamaño de las partículas. A medida que la reacción avanza, se observa una disminución en el tamaño de las partículas, lo que indica un posible proceso de

nucleación secundaria con el avance de la reacción. Este fenómeno se evidencia hasta las 5 horas de reacción, momento a partir del cual los diámetros de las partículas se mantienen prácticamente constantes en alrededor de 65 nm. El incremento en el diámetro de las partículas de los látex que contienen el agente RAFT, comparado con los latex sin agente RAFT es consistente con estudios ya reportados.^[101]

En la Figura 7.20b, se confirma que cuando no se añade el agente RAFT a la mezcla de reacción, no se observa una generación significativa de nuevas partículas a partir de los números de partículas obtenidos inicialmente. Sin embargo, al incluir el agente RAFT, se tiene un proceso de nucleación secundaria durante reacción, lo cual es un comportamiento que ha sido documentado en un estudio anterior sobre polimerización controlada mediante RAFT.^[102]

En lo que respecta a la estabilidad de los látex de polímeros de MMA, tanto aquellos obtenidos con y sin el uso del agente RAFT demostraron mantener su estabilidad tanto durante la reacción como en el almacenamiento. Esto implica que los látex obtenidos mantuvieron su integridad y características deseadas a lo largo de todo el proceso de producción y almacenamiento, independientemente de la presencia del agente RAFT en la síntesis de los mismos.

Se observó un pequeño efecto del iniciador sobre el tamaño de partícula del polímero GMA, Figura 7.19c, y se pudo observar un efecto de coagulación durante la reacción, Figura 7.20c. Ahora bien, en la reacción de Myr, el efecto del iniciador sobre el tamaño de las partículas es apenas perceptible (Figura 7.19c), con un efecto de nucleación secundario durante toda la reacción (Figura 7.20c).

En la Tabla 7.7 se presenta un resumen de las polimerizaciones realizadas en la parte de sembrado de semilla, utilizando diferentes monómeros.

Tabla 7.7. Resultados de la homopolimerización en emulsión por lotes de St, MMA, GMA y Myr, a 70 °C y 300 rpm.

Rxn	Monómero	R/I* (mol/mol)	Tiempo (h)	X (%p)	D _p (nm)	NpE+16	T _g (°C)
SE1+	St	0	4.80	99.3	31	445.90	
SE2-	St	0	3.50	98.9	34	464.55	
SE3-	St	5	4.00	20.7	142	1.38	
SE4-	St	10	4.00	13.2	322	0.24	
SE5+	MMA	0	3.50	82.1	27	985.95	
SE6-	MMA	0	3.50	73.9	27	893.90	
SE7	MMA	5	5.00	79.4	64	54.67	78.33
SE8	MMA	10	8.00	75.5	70	74.49	78.54
SE9+	GMA	0	3.50	99.6	65	97.58	
SE10-	GMA	0	3.50	99.9	52	160.22	
SE11+	Myr	0	6.50	71.4	22	1235.76	
SE12-	Myr	0	5.50	65.6	23	1061.24	

7.4.2. Copolimerización en emulsión sembrada con la preparación *in situ* de semilla de PSt, vía RAFT, con la adición en semicontinuo del Myr y el monómero polar (GMA o MMA)

Se realizaron polimerizaciones en emulsión de Myr utilizando una semilla de St, siguiendo los métodos previamente descritos en trabajos en el grupo de investigación, mediante la polimerización vía RAFT [20] y polimerización mediada por nitróxidos. [10,114] Donde, en un proceso inicial, se creó una semilla utilizando St como base, y luego se introdujo un monómero adicional en semicontinuo.

Siguiendo estas premisas, se realizó una serie de polimerizaciones utilizando St como generador de semilla, la cual reaccionó durante una hora, tiempo necesario donde se alcanza la mayor conversión, de acuerdo a lo observado en las reacciones SE3 y SE4, de la Tabla 7.6 y 7.7. Luego, se añadió Myr de manera semicontinua durante dos horas. Finalmente, después de 24 horas de reacción, se llevó a cabo la adición de un monómero polar durante una hora. A continuación, se presentan las recetas empleadas en cada una de las polimerizaciones realizadas.

Tabla 7.8. Receta empleada para llevar a cabo las polimerizaciones en emulsión de Myr con GMA o MMA, usando St en la semilla, mediada por RAFT e iniciada con KPS.

Exp	Reactivo (g)									M1/M2/M3/I/R/S ^a
	NaHCO ₃	KPS	Agua	SDBS	RAFT	St	GMA	MMA	Myr	
RES1	0.85	0.017	84.01	2.09	0.13	1.29	2.58		9.82	12/70/18/0.06/0.31/6
RES2	0.84	0.017	84.17	2.09	0.25	1.24	2.50		9.75	12/71/17/0.06/0.62/6
RES3	0.87	0.017	84.91	2.11	0.11	1.35		1.27	10.75	12/76/12/0.06/0.27/6
RES4	0.85	0.017	85.13	2.10	0.25	1.24		1.29	9.93	12/75/13/0.06/0.64/6

^a M1 = St, M2 = Myr, M3 = GMA o MMA, R = agente RAFT y S = surfactante

En la Figura 7.21 se presentan las curvas de conversión vs tiempo para las copolimerizaciones realizadas. En los experimentos donde se preparó la semilla de PSt (RES1-RES4), se observó un importante retardo de la polimerización con un ligero incremento en la conversión al momento de la adición del monómero polar. La conversión final fue menor que 30 % en peso. La utilización de St en la siembra de semillas, junto con la adición del agente RAFT, exhibe un efecto de retraso/inhibición significativa, como se destaca en el estudio de siembra de semillas. La conversión instantánea de St es comparable a la conversión general de St obtenida en el estudio de sembrado. Por lo tanto, las reacciones de terminación pueden dominar durante la formación de semillas y persistir durante todo el proceso de polimerización global.

En la Figura 7.21a se observan las reacciones donde se adicionó Myr después de la hora de reacción de la semilla, y a las 24 horas se adicionó GMA como monómero polar. Mientras que en la Figura 7.21b se muestran las reacciones hechas con la adición de MMA después de 24 horas de reacción. En ambos experimentos, la relación molar de RAFT/iniciador se varió en 5 y 10. Cuando se empleó GMA, se observó un contenido de gel significativo, que permanecía casi constante a medida que se alteraba el contenido del agente RAFT. Por el contrario, en el copolímero de Myr con MMA, el contenido de gel disminuyó, disminuyendo aún más con el aumento de la concentración del agente RAFT, mientras que el índice de hinchamiento obtenido con el MMA resultó ser superior al observado con el GMA, lo que indica que los polímeros formados a partir de MMA podrían presentar una menor densidad de entrecruzamiento. Esto apoya la teoría del

entrecruzamiento provocado por la apertura del anillo oxirano del GMA,^[20] mientras que el entrecruzamiento presente en los copolímeros de Myr-MMA, podría deberse a la presencia de los dobles enlaces remanentes de las unidades de Myr en la cadena polimérica y las reacciones secundarias de equilibrio llevadas a cabo entre el St y el agente RAFT.

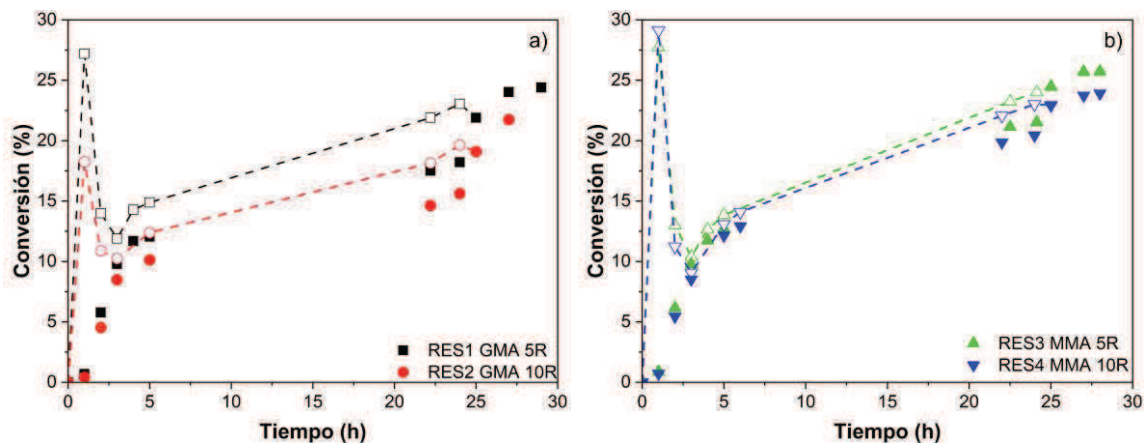


Figura 7.21. Conversión contra tiempo, de la polimerización en emulsión de Myr con un monómero polar, utilizando semillas de St vía RAFT, iniciada mediante el uso de persulfato de potasio (KPS), seguida por la incorporación de a) GMA y b) MMA después de un periodo de reacción de 24 horas. Las líneas punteadas son guías visuales para la conversión instantánea.

Como se puede observar en la Figura 7.22, los diámetros de las partículas experimentan crecimiento durante el transcurso de la reacción. En el caso de las reacciones con GMA, se obtiene un diámetro promedio de 150 a 180 nm. Por otro lado, en las reacciones que incorporan MMA, se registra un ligero aumento en el diámetro de las partículas, pasando a un promedio de 200 a 310 nm. Este fenómeno se alinea de manera coherente con los datos previamente presentados para la semilla de St,^[20] lo cual indica que el agente RAFT ejerce una cierta influencia en el tamaño de las partículas, relacionado con la formación de una cantidad menor de partículas durante la etapa de nucleación, lo cual permite que éstas experimenten un crecimiento acelerado, como puede observarse en la Figura 7.22 y en la Tabla 7.9. En el caso del MMA (RES3), es posible que se estén generando más unidades oligoméricas que dieron origen a partículas durante la etapa de nucleación. Sin embargo, no se aprecia un patrón definido al comparar con las concentraciones del

agente RAFT/I (5 para RES3 y 10 para RES4). En la Tabla 7.9, se presenta un resumen de los resultados obtenidos.

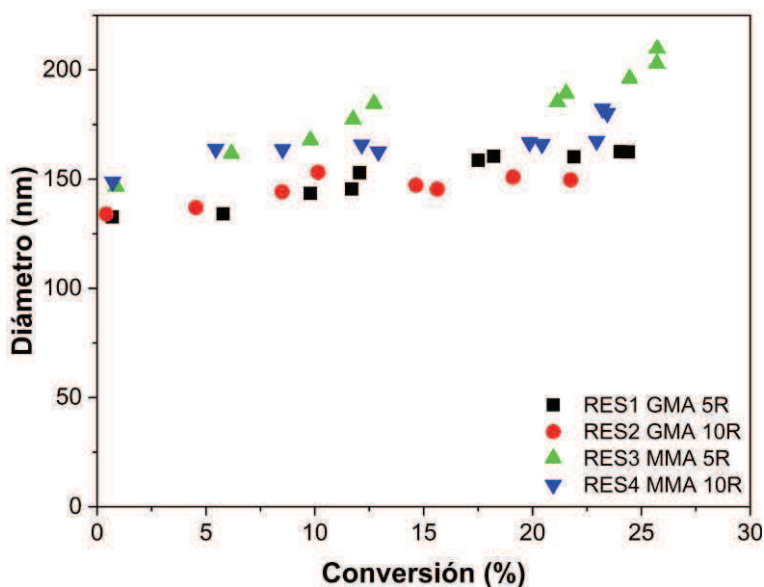


Figura 7.22. Relación entre el diámetro de las partículas (D_p) y la conversión. Polimerización utilizando semilla de St, con adición de Myr y la incorporación del monómero polar después de 24 horas de reacción.

Tabla 7.9. Resultados de la polimerización en emulsión de Myr con GMA o MMA, mediada por RAFT e iniciada con KPS.

Exp	$M_1/M_2/M_3/I/R/S^a$	Conversión (% peso)	D_p (nm)	$N_p \text{ E}+16$	% Gel	I_h^b
RES1	12/70/18/0.06/0.31/6	24.3	163	0.91	43	598
RES2	12/71/17/0.06/0.62/6	21.6	150	0.62	47	512
RES3	12/76/12/0.06/0.27/6	25.7	210	0.15	33	656
RES4	12/75/13/0.06/0.64/6	23.4	182	0.35	12	803

^a $M_1 = \text{St}$, $M_2 = \text{Myr}$, $M_3 = \text{GMA o MMA}$, $R = \text{agente RAFT}$ y $S = \text{surfactante}$. ^b $I_h = \text{índice de hinchamiento}$.

7.4.3. Copolimerización en emulsión con la preparación *in situ* de semilla de PMMA, vía RAFT, y la adición de Myr en semicontinuo

En la Tabla 7.10 se presenta la receta para la polimerización en emulsión de Myr usando semillas de MMA o GMA o mezcla de MMA/GMA. El procedimiento general de reacción se describe en el *Capítulo 6*, apartado 6.2.3 *Polimerización radicalica convencional y vía RAFT en emulsión*. La formulación se calculó para la obtención de látex con un contenido de sólidos del 15 % en peso al adicionarle Myr en semicontinuo (RME1-RME6). Mientras que el aumento del contenido de sólidos

(RME7-RME9) se realizó agregando Myr adicional de manera semicontinua manteniendo constante el contenido de semillas (~4.5 g).

Tabla 7.10. Formulaciones de la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr–GMA y Myr–MMA.

Exp	Reactivo (g)								M ₁ /M ₂ /M ₃ /I/R/S ^b	Semillado (h)
	NaHCO ₃	KPS	Agua	SDBS	RAFT	MMA	GMA	Myr ^a		
RME1	0.42	0.02	85.02	2.12	0.14		2.39	9.41	00/20/80/0.08/0.4//7	2
RME2	0.43	0.02	85.41	2.11	0.14	1.81		10.00	20/00/80/0.07/0.4/7	2
RME3	0.43	0.02	84.83	2.11	0.28	1.83		9.13	21/00/79/0.08/0.8/7	2
RME4	0.43	0.02	84.93	2.11	0.14	1.88		10.26	20/00/80/0.07/0.4/6	7
RME5	0.45	0.02	84.93	2.19	0.25	1.90		10.24	20/00/80/0.07/0.7/7	7
RME6	0.42	0.02	84.99	2.11	0.26	1.55	0.28	8.62	19/02/79/0.08/0.8/7	6
RME7	0.42	0.02	84.73	2.10	0.26	1.85		16.27	13/00/87/0.05/0.5/4	7
RME8	0.42	0.02	84.95	2.12	0.14	1.38	0.49	30.77	06/01/93/0.03/0.1/2	4
RME9	0.43	0.02	84.99	2.12	0.26	1.56	0.29	31.46	06/01/93/0.03/0.1/2	4

^a Adición del Myr en semicontinuo. ^b M₁ = MMA, M₂ = GMA, M₃ = Myr, I=KPS, R = agente RAFT y S = surfactante

En el estudio previo se analizan los resultados de la polimerización de Myr con GMA o MMA, utilizando St como semilla, donde los copolímeros resultantes presentan una alta reticulación y una baja conversión. Para solucionar este problema, se llevaron a cabo una serie de reacciones, sustituyendo la semilla de St por el monómero polar. El objetivo principal era reducir la reticulación en el copolímero final e integrar el monómero polar en la cadena polimérica y obtener el mayor rendimiento posible (aumentando la conversión final obtenida).

En estas reacciones, el agente RAFT se disolvió en el monómero polar (ya sea GMA o MMA, o mezcla de MMA/GMA). El resto del procedimiento fue de acuerdo con lo descrito en el *Capítulo 6*, apartado *6.2.3 Polimerización radicalica convencional y vía RAFT en emulsión*, excepto por los tiempos de reacción de formación de semillas, que fueron establecidos en 2 horas para RME1 a RME3, 7 horas para RME4, RME5 y RME7, 6 horas para RME6, y 4 horas para RME8 y RME9. Se seleccionó un tiempo de reacción más prolongado para la semilla con el objetivo de garantizar la formación de los macroRAFT utilizando el monómero polar,

y posteriormente continuar con la polimerización al agregar Myr de manera semicontinua.

El comportamiento de las curvas de conversión vs tiempo cambió drásticamente (ver Figura 7.23), en comparación con las reacciones donde se usó St en la semilla. En RME1, donde se usó GMA para la formación de la semilla, se obtuvo una conversión cercana al 90%. El copolímero continuó presentando un alto contenido de gel, lo que confirma que el entrecruzamiento es provocado por el GMA. En las reacciones RME2 y RME3, donde se utilizó MMA para la formación de la semilla, se obtuvo también un notable incremento en la conversión del monómero y disminución del contenido de gel.

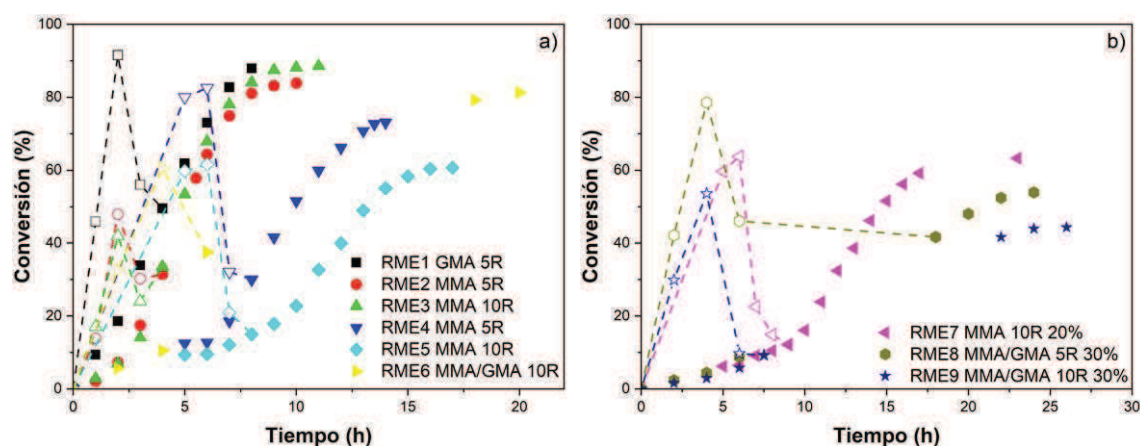


Figura 7.23. Evolución de la conversión a lo largo del tiempo en la polimerización en emulsión de Myr, empleando semillas de PMMA mediante la técnica RAFT, con KPS como iniciador. a) Contenido de sólidos teóricos (15% en peso) y b) Contenido de sólidos teórico (30% en peso). Las líneas punteadas corresponden a guías visuales para la conversión instantánea.

Al adicionar el Myr en semicontinuo, no había reaccionado todo el monómero polar presente en la semilla para RME2 y RME3, como puede observarse en la Figura 7.23a, círculo rojo y triángulo verde, respectivamente. Esto favorecería una mayor velocidad de polimerización, formando cadenas con zonas ricas con el monómero polar y zonas con disposición en gradiente. Este proceso se mantendría hasta que se agotara el monómero polar, momento en el cual la reacción continuaría con una zona rica en unidades de Myr. La velocidad de copolimerización se ve influenciada por la presencia de monómeros polares, especialmente por un alta

constante de propagación de homopolimerización. Además, esta velocidad está limitada por el Myr (mayor relación de reactividad en comparación con los monómeros polares) y la presencia del agente RAFT.

En las reacciones en las cuales se permitió un tiempo de reacción mayor para la formación de la semilla, específicamente durante 7 horas (RME4 – RME6), se puede notar una ampliación significativa en el retardo del proceso cinético. Esta desaceleración se debe a que las partículas se quedaron sin monómero después de las dos horas de reacción. Los efectos de esta ralentización están directamente relacionados con la concentración del macroRAFT generado (a mayor concentración del agente RAFT, se tiene mayor tiempo de retardo) y la presencia constante de Myr durante todo el proceso de reacción. En las reacciones con un tiempo de reacción más corto de la semilla (RME1-RME3), se lograron conversiones superiores al 80%, mientras que en las reacciones con un tiempo de reacción más largo de la semilla (RME4-RME6), se requirió un tiempo de reacción más prolongado para alcanzar conversiones finales superiores al 60% pero inferiores al 80%. Este comportamiento se puede interpretar de la siguiente manera: en los tiempos cortos de formación de semilla (2 horas), el monómero polar no había reaccionado por completo, como se observa en la conversión instantánea (líneas punteadas de la Figura 7.23a). El monómero polar restante y la baja concentración de los macroRAFT formados contribuirían a acelerar la copolimerización al agregar Myr en semicontinuo. En tiempos de reacción de semilla superiores a 6 horas, la formación completa de macroRAFT sería el principal factor que afecta la velocidad de polimerización, lo que resultaría en un mayor efecto de retardo.

En el polímero derivado de la semilla de GMA (RME1), todavía se evidencia una notable formación de entrecruzamiento (con un contenido de gel superior al 48%). En contraste, en los polímeros generados a partir de semillas de MMA (RME2-RME5), la presencia de enlaces cruzados fue inferior al 2%.

Con base en los resultados obtenidos en RME2-RME5, se llevaron a cabo una serie de reacciones con el propósito de incorporar GMA en el copolímero para aumentar su polaridad. Las condiciones utilizadas se detallan en la Tabla 7.10. Las

reacciones llevadas a cabo en emulsión a través de RAFT con MMA en la semilla se utilizaron como punto de referencia para la reacción RME6. En esta última, se agregó un 10 % mol de GMA con respecto al total de monómeros en la semilla, manteniendo un contenido teórico de sólidos totales del 15 % en peso y una relación R/I de 10. La adición de Myr en modo semicontinuo se realizó después de 7 horas de reacción de la semilla, con un tiempo de adición de 2 horas. Se obtuvo un látex estable, con una conversión superior al 60 % y un contenido de gel inferior al 4 %. Los resultados obtenidos son prometedores para la obtención de un polímero de Myr con bloques ricos en monómeros polares (MMA/GMA).

Con el propósito de aumentar el contenido de sólidos, se llevó a cabo una reacción para alcanzar un contenido teórico de sólidos del 20%, utilizando semilla de MMA (RME7, Figura 7.23b) y una relación de R/I de 10. El tiempo de adición de Myr fue de 7 horas. Se logró obtener un látex estable con una conversión superior al 60%.

Basándonos en los resultados de la reacción REM7, se llevaron a cabo experimentos para producir látex con un contenido de sólidos del 30% en peso y una relación R/I de 10. Esto incluyó la incorporación de GMA (10% en mol respecto al monómero total en la semilla), REM9, Figura 7.23b. La reacción de la semilla dura 4 horas, y la adición del Myr se hizo en un lapso de 4 horas. Durante la toma de muestras (durante y después de la adición del Myr), el látex demostró ser inestable, con acumulación de monómero en las muestras extraídas (presentando un aspecto aceitoso). A medida que la reacción avanzaba (después de la adición de Myr), también se notó un aumento en la formación de grumos en las muestras. La formación de grumos podría ser atribuida a la baja velocidad de propagación del Myr, por ende, a la acumulación de gotas de monómeros que son propensas a nuclearse y posteriormente coagularse. Con el propósito de mejorar la conversión en el látex final, la reacción se detuvo a las 26 horas, resultando en un látex con una alta concentración de monómero residual y una cantidad considerable de grumos (24 % en estado seco). Se logró una conversión final de aproximadamente el 40%. La inestabilidad que se observó en la reacción REM9 ha sido documentada en

investigaciones previas sobre la polimerización en emulsión por lotes de Myr iniciada con KPS,^[105] donde se mantiene la presencia de coágulos y monómero residual. Se encontró que la forma de mitigar esta inestabilidad fue agregar el Myr a una velocidad de adición muy baja.

Con el objetivo de reducir la acumulación de Myr en la mezcla de reacción, se llevó a cabo otra reacción con un 30 % de sólidos, a una relación R/I de 5 y una proporción de GMA/MMA de 20/80 (denominada RME8). El tiempo de reacción de la semilla fue de 4 horas, y la adición de Myr se realizó en 17 horas. La duración total de la reacción fue de 24 horas. Durante el muestreo, el látex se mantuvo estable y con un bajo contenido de grumos (menor al 4 % en estado seco). La conversión final fue de aproximadamente el 50 %. Los resultados están representados en la Figura 7.23b. Las conversiones son similares a las obtenidas en las reacciones sin la incorporación del agente RAFT (véase Figura 7.18c), aunque se observa el efecto de retardo asociado al agente macroRAFT (MMA-GMA-RAFT). Por lo tanto, los resultados logrados con contenidos de sólidos relativamente altos muestran promesas para la producción de polímeros de Myr con monómero polar.

7.4.3.1 Diámetro de partículas

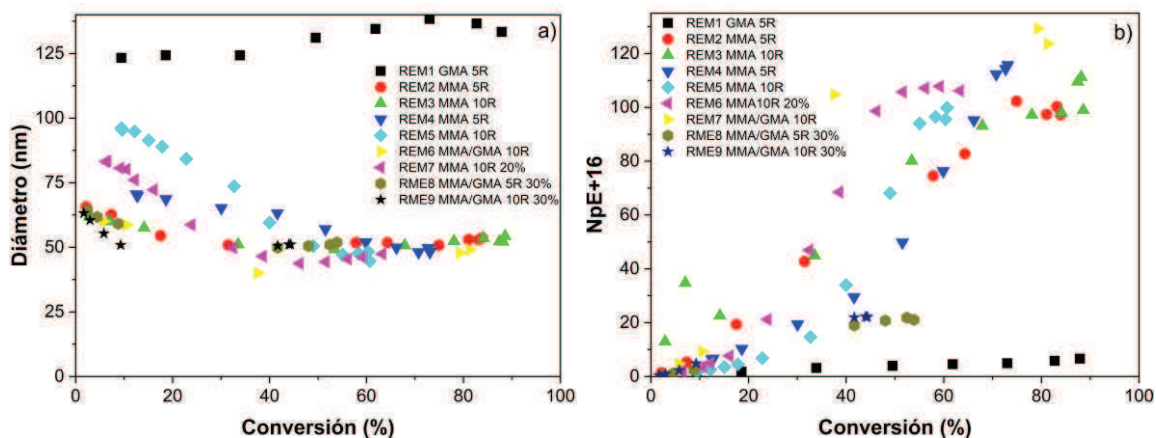


Figura 7.24. Relación entre el a) diámetro de las partículas y conversión y b) número de partículas y conversión de la polimerización utilizando semilla de monómero polar y adición de Myr en semicontinuo.

En el análisis de los diámetros de las partículas en las reacciones, se puede notar que, a medida que la reacción avanza, en general el diámetro disminuye. Esto continúa hasta alcanzar una conversión aproximada del 50%, momento en el que se produce un leve incremento, como se ilustra en la Figura 7.24a. Este comportamiento se atribuye a la presencia de micelas hinchadas con monómero; al aumentar la nucleación de estas partículas (Figura 7.24b, crecimiento del número de las partículas), la distribución de las partículas se desplaza hacia tamaños más pequeños. Luego, el crecimiento de las mismas persiste mientras la nucleación de las partículas disminuye, observando el número de partículas constante; aunque estos resultados son inusuales, ya que parecería que hay una nucleación rápida y de corta duración (los diámetros crecen rápido) y otra más lenta y persistente que explicaría que luego descende el tamaño promedio. También puede notarse que el efecto de la velocidad de adición normalmente no afecta significativamente el tamaño de partículas en la polimerización. Esto puede ser atribuido a la baja constante de velocidad de reacción del Myr, como se ha discutido previamente en capítulos anteriores, lo que provocaría un efecto retardante en la polimerización debido al efecto de inundación. Por tanto, una disminución en la estabilidad da como resultado la coalescencia de las partículas en relaciones molares altas y una disminución en N_p .

Sin embargo, las muestras analizadas aquí fueron diluidas en una proporción de 1 a 500, con el propósito de garantizar que las partículas no estén hinchadas con monómeros.

7.4.3.2. Composición y microestructura

El propósito primordial es introducir el monómero polar en la estructura de la cadena polimérica, como se muestra en la Figura 7.26. Mediante el análisis de RMN de protón (Figura 7.25), se verifica la incorporación del MMA en la cadena. Es evidente que la señal con desplazamiento (δ) a 3.6, que corresponde al grupo metilo del MMA, disminuye su intensidad al incrementar la presencia del agente RAFT. Esta disminución en la intensidad está vinculada a la formación de cadenas poliméricas más cortas al aumentar la concentración del agente RAFT durante la

etapa de iniciación, por la lenta formación del macroRAFT. En esta fase inicial se genera un bloque de MMA, pero al agregar el Myr de forma semicontinua, se produce una distribución asimétrica del Myr en conjunto con el MMA restante. Esto continúa hasta que el MMA se consume por completo, dando lugar al bloque de Myr al final. Así, al concluir la reacción, se aumenta la incorporación de Myr en la cadena polimérica.

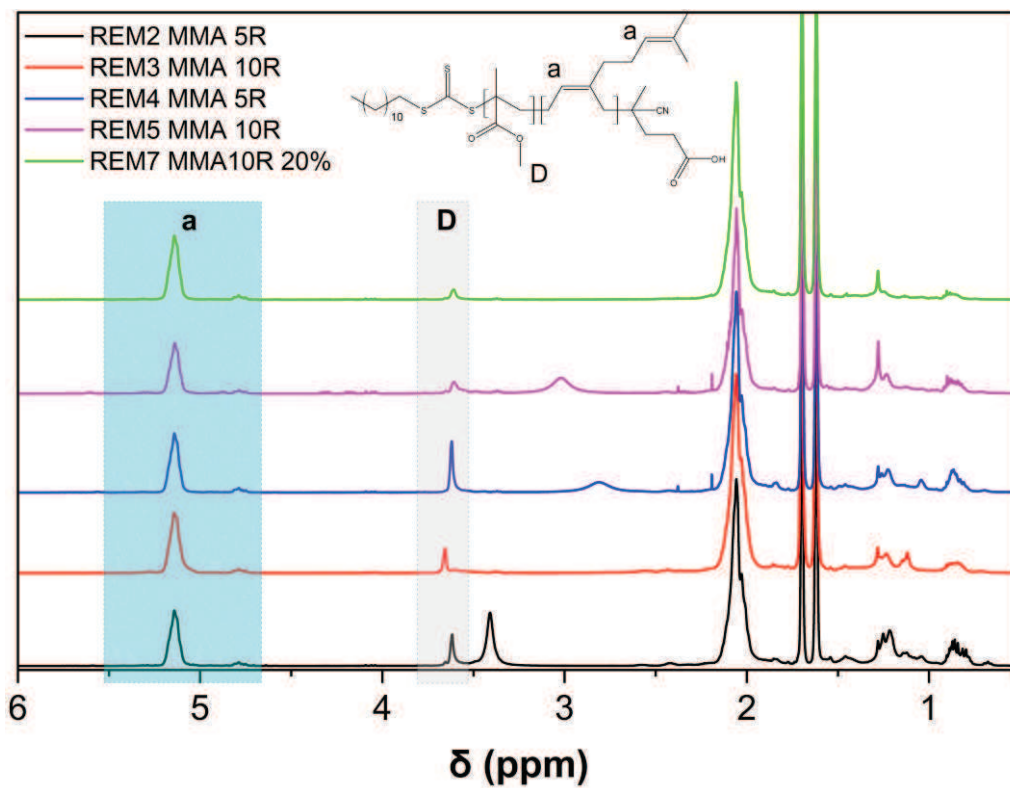


Figura 7.25. Espectro de ^1H – RMN de copolímero de Myr-MMA, obtenidos en emulsión mediados por RAFT.

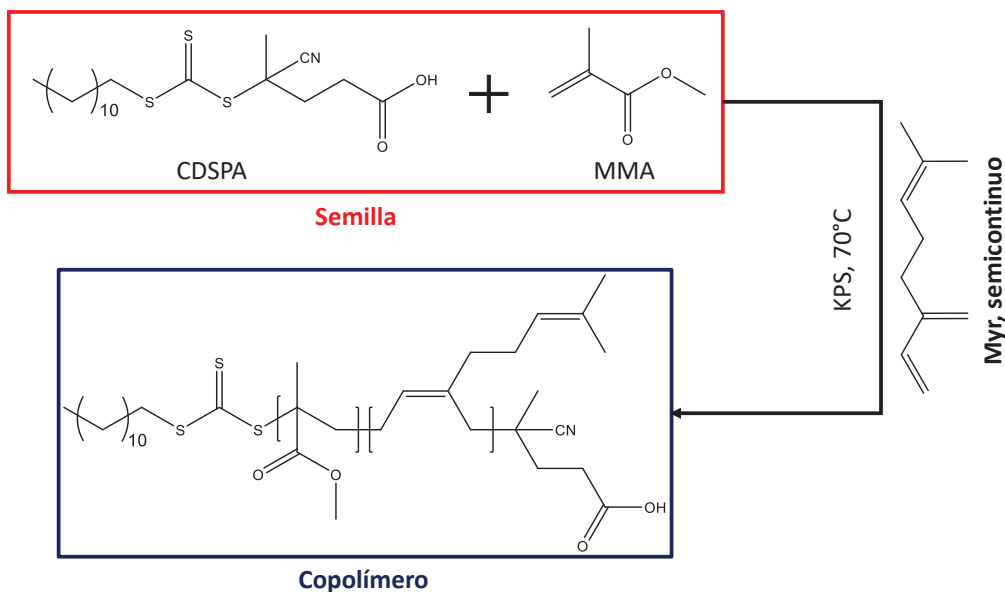


Figura 7.26. Mecanismo de reacción propuesto para el copolímero obtenido en emulsión y mediada por RAFT, usando MMA como semilla y adición de Myr en semicontinuo.

Como se ha mencionado, el agente RAFT no debería tener influencia en la velocidad de polimerización, siempre y cuando las reacciones de equilibrio se llevaran a cabo de manera casi instantánea. Por lo tanto, la microestructura final debería ser idéntica a la obtenida en la polimerización por radicales convencionales. Sin embargo, en este estudio, es evidente que el agente RAFT sí influye en la velocidad de polimerización. A pesar de ello, al analizar las microestructuras, se observa un comportamiento similar al de las obtenidas mediante la polimerización por radicales convencionales. Para llevar a cabo este análisis de las microestructuras, se emplearon las ecuaciones 7.10-7.12. Los resultados muestran microestructuras de aproximadamente 93.04 % para 1,4 cis y trans, 4.94 % para la adición 3,4 y 2.02 % para 1,2 vinilo.

7.4.3.3 Peso molecular

En la Figura 7.27a, se representa la relación entre el peso molecular promedio (M_n) y la conversión de las polimerizaciones seleccionadas, donde se visualiza la influencia reguladora del agente RAFT. Asimismo, se puede observar la relación entre los pesos moleculares obtenidos experimentalmente y aquellos calculados teóricamente mediante la aplicación de la ecuación 7.14.

$$M_{n,th} = \frac{\sum[M]_{0,i}MW_i}{[RAFT]_0}X + MW_{RAFT} \quad (7.14)$$

En la ecuación, $[M]_{0,i}$ indica la concentración molar inicial del i -ésimo monómero, MW_i representa el peso molecular del monómero i , X denota la conversión del monómero, $[RAFT]_0$ es la concentración molar inicial del agente RAFT y MW_{RAFT} es el peso molecular del agente RAFT.

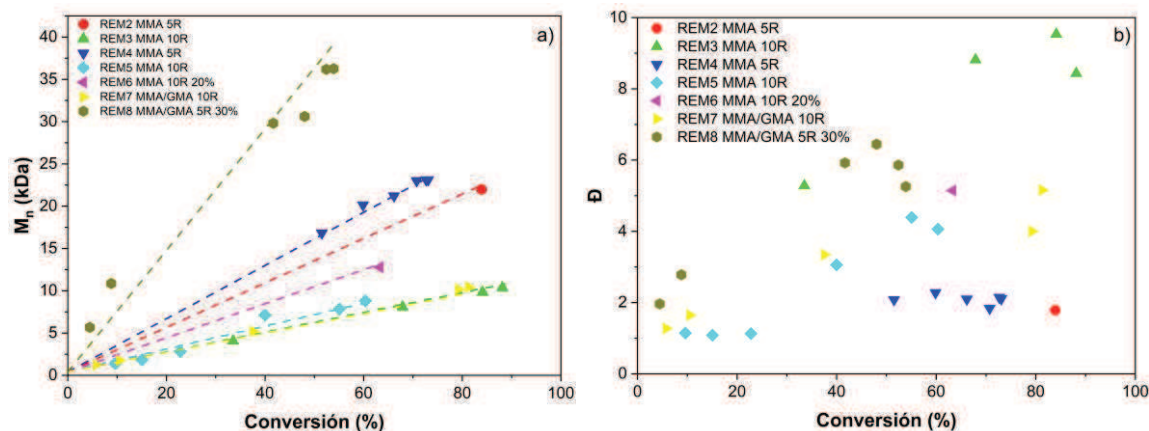


Figura 7.27. a) Peso molecular promedio en número vs. conversión y b) Dispersidad de la distribución de pesos moleculares (\bar{D}) vs. conversión de la copolimerización de Myr con MMA. Las líneas punteadas indican pesos moleculares calculados teóricamente.

El aumento gradual del M_n durante la reacción indica que está ocurriendo una influencia reguladora del agente RAFT en el crecimiento de las cadenas dentro de estas polimerizaciones.

En la Figura 7.27b también se puede notar cómo varía el peso molecular en la semilla. Por ejemplo, en la reacción REM5, Figura 7.31, donde se emplea MMA como semilla, se logra un control efectivo sobre el peso molecular, con dispersidades que oscilan entre 1.08 y 1.14. Cuando se utiliza una mezcla de MMA/GMA, Figura 7.32, las dispersidades varían entre 1.27 y 1.65. Este ligero aumento puede ser atribuido a reacciones relacionadas con la apertura del anillo epoxi.^[20] Estos resultados son coherentes con una polimerización controlada o RDRP,^[103–105] lo cual queda corroborado por los cromatogramas de la Figura 7.31 (representados por las líneas negra, roja y verde) y la Figura 7.32 (líneas negra y

roja). Por otro lado, al introducir el Myr de manera semicontinua, la dispersidad del peso molecular aumenta. Este incremento puede ser atribuido a reacciones de transferencia hacia el Myr. En la Figura 7.28 a Figura 7.30, las muestras analizadas son las que se obtuvieron cuando el Myr ya se había adicionado, por lo que la amplia dispersidad es atribuida al efecto del Myr.

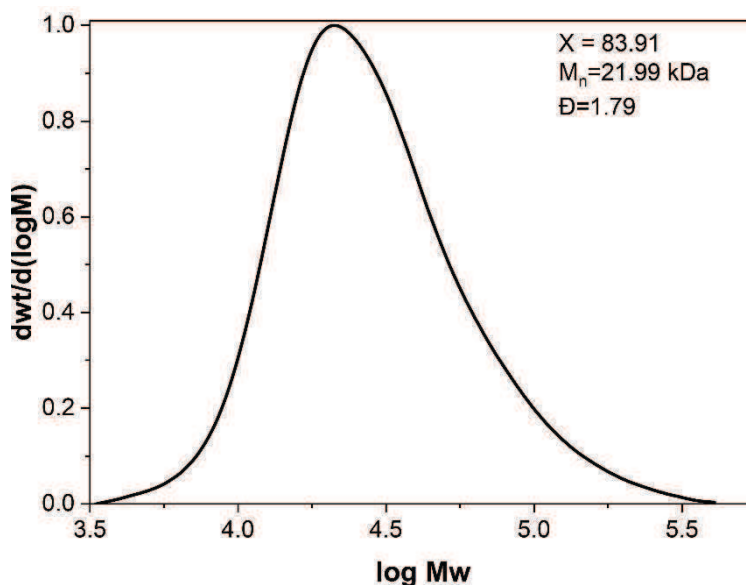


Figura 7.28. Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM2).

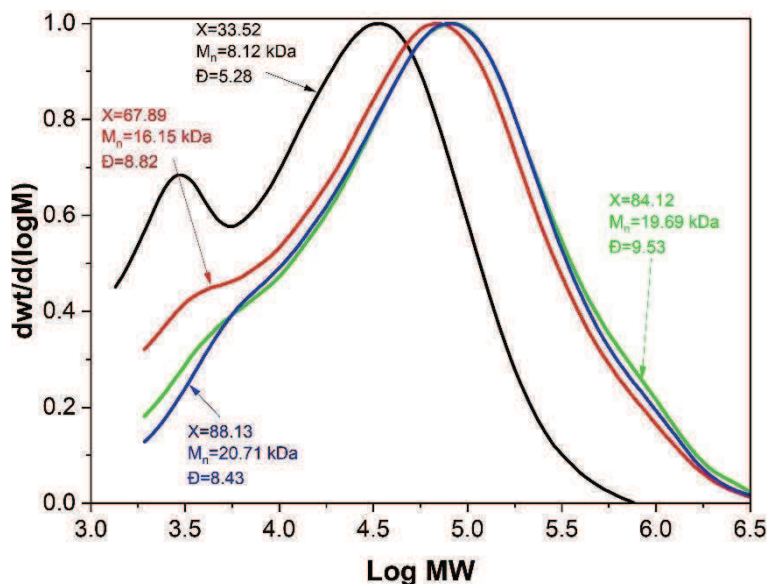


Figura 7.29. Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM3).

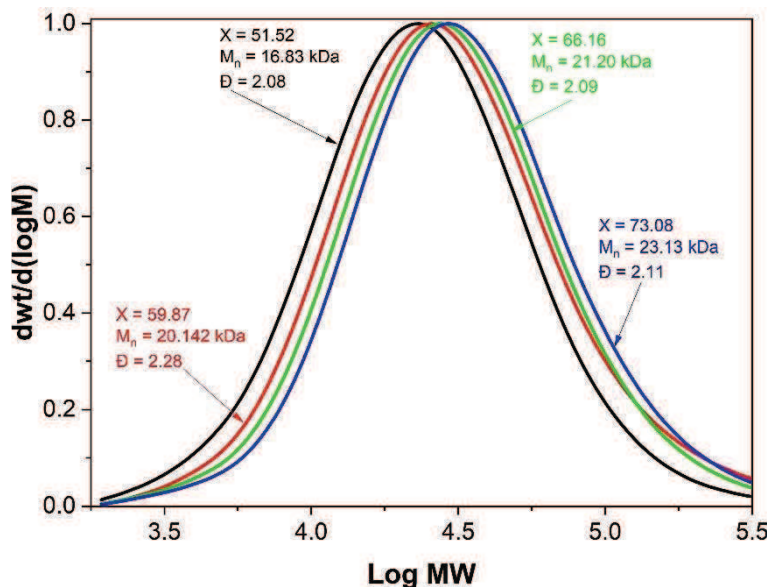


Figura 7.30. Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM4).

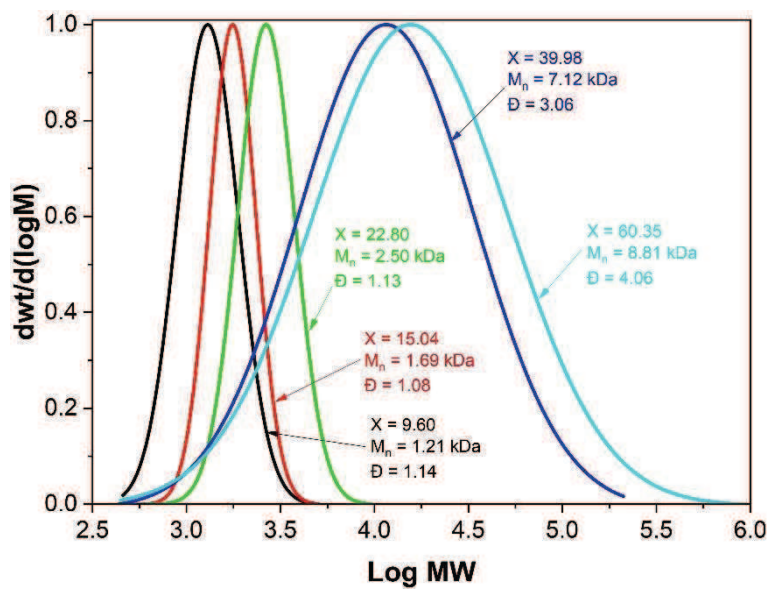


Figura 7.31. Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA (REM5).

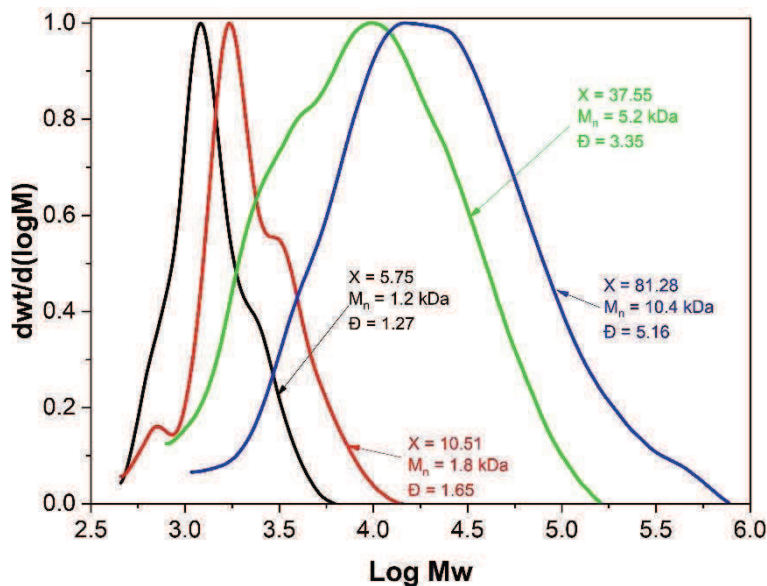


Figura 7.32. Distribución de pesos moleculares del polímero de Myr con MMA/GMA (REM7).

7.4.3.4 Temperatura de transición vítrea

El análisis térmico mediante DSC (Figura 7.33) confirma la formación de copolímeros en bloques, con regiones ricas en Myr (T_g cercanas al PMyr, $T_g = -68$ °C) y bloques con MMA (T_g cercanas al PMMA, $T_g = 78$ °C). El mayor tiempo de formación de la semilla, favoreció la presencia de la T_g del bloque cercano al PMMA. En la Figura 7.34 se muestran los termogramas de DSC del seguimiento de la obtención del copolímero Myr-MMA con R/I de 10 (REM5). Se puede notar que a medida que avanza la reacción, hay un cambio en la temperatura de transición vítrea (T_g) del PMyr, mientras que la T_g del bloque de PMMA se mantiene constante, indicio de la incorporación del Myr con el avance de la reacción.

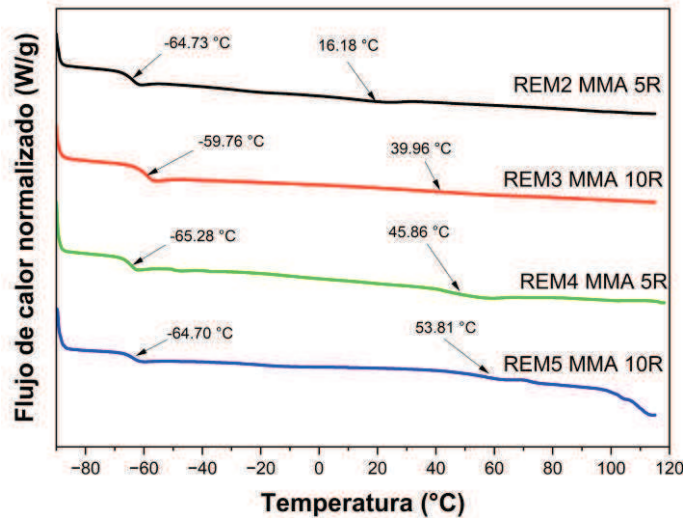


Figura 7.33. Termogramas de DSC de los copolímeros de Myr–MMA obtenidos en las polimerizaciones en emulsión vía RAFT, utilizando MMA como semilla.

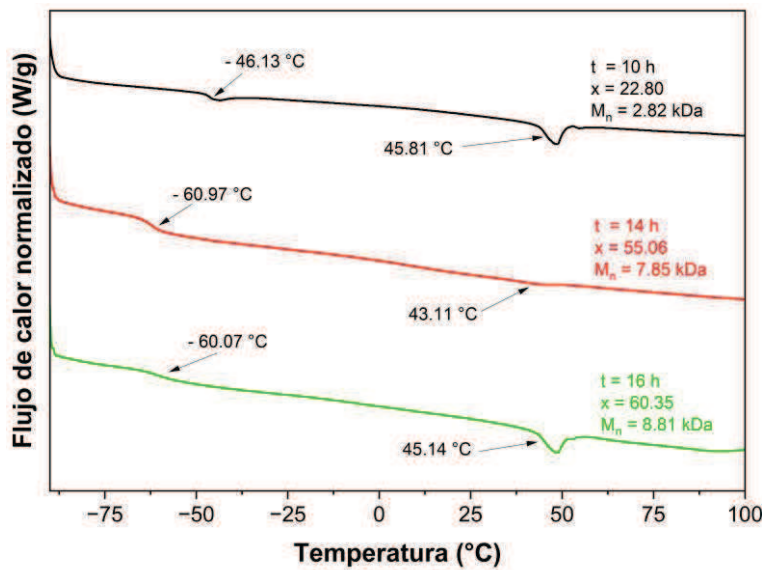


Figura 7.34. Termograma del polímero de Myr con MMA (REM5).

En la Tabla 7.11 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en la copolimerización de Myr con MMA. Se logró sintetizar un copolímero con conversiones que oscilaron entre el 44 y el 88 % en peso, incorporando el monómero polar en proporciones de entre 11 y 18 % mol. El contenido de gel resultó ser bajo. Además, se identificaron dos temperaturas de transición vítrea (T_g), una próxima a la T_g del PMyr y otra cercana a la T_g del PMMA.

Tabla 7.11. Resultados de la copolimerización en emulsión vía RAFT de Myr–GMA y Myr–MMA.

Exp	M ₁ /M ₂ /M ₃ /I/R/S ^a	t (h)	X (%p)	Dp (nm)	I _h ^b	Gel (%p)	F _{Myr}	M _n (kDa)	Đ	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)
RME1	00/20/80/0.08/0.4/7	8	87.9	133	1144	48.1					
RME2	20/00/80/0.07/0.4/7	10	83.9	54	33	0.9	0.82	22	1.79	-64.7	16.2
RME3	21/00/79/0.08/0.8/7	11	88.6	54	10	1.9	0.87	10	8.43	-59.7	54.4
RME4	20/00/80/0.07/0.4/6	14	73.1	48	13	1.5	0.83	23	2.11	-65.3	45.9
RME5	20/00/80/0.07/0.7/7	17	60.7	48	13	1.5	0.82	9	4.06	-64.7	53.8
RME6	19/02/79/0.08/0.8/7	23	63.3	47	12	3.9	0.89	13	5.14		
RME7	13/00/87/0.05/0.5/4	20	81.3	49	14	0.9	0.85	12	5.16		
RME8	06/01/93/0.03/0.1/2	26	44.4	51	17	2.3	0.84				
RME9	06/01/93/0.03/0.1/2	24	53.9	52	17	3.9	0.87				

^a Adición del Myr en semicontinuo. ^b M₁ = MMA, M₂ = GMA, M₃ = Myr, R = agente RAFT y S = surfactante. ^b I_h = índice de hinchamiento.

7.4.4. Copolimerización en emulsión con la preparación in situ de semilla de PSt, mediada por TEMPO, con la adición de Myr y el monómero polar en semicontinuo (GMA o MMA)

Basándose en los resultados anteriores, que demostraron la factibilidad de copolimerizar Myr con un monómero polar utilizando un agente RAFT, se decidió investigar si también fuera posible realizar la copolimerización de Myr con un monómero polar empleando un agente de tipo nitróxido. Es por lo que se llevó a cabo la polimerización en emulsión de Myr con monómero polar mediada por nitróxidos utilizando TEMPO y KPS. Se establecieron las condiciones para obtener un peso molecular teórico de 60,000 g/mol para las reacciones NME1 y NME2, y de 22,538 g/mol para la muestra NME3. Los detalles de la formulación se detallan en la Tabla 7.12. y la metodología se expone en el *Capítulo 2*.

Tabla 7.12. Receta empleada de la copolimerización en emulsión de Myr con GMA o MMA, usando TEMPO y KPS.

Rxn	Reactivo (g)								Sólido (%p)	
	NaHCO ₃	KPS	Agua	SDBS	Tempo	St	MMA	GMA		Myr
NME1	0.22	0.19	212.70	5.27	0.07	0.73		5.27	21.59	13.55
NME2	0.21	0.12	212.35	5.28	0.08	0.78	6.83		27.11	15.99
NME3	0.22	0.50	212.46	5.23	0.21	2.10	5.68		25.00	15.49

En todas las reacciones en las que se utilizó TEMPO como agente mediador, se utilizó el estireno (St) como monómero en la semilla, siguiendo el enfoque metodológico propuesto en estudios previos.^[18,106] La incorporación de estireno en la semilla es de vital importancia para agilizar la generación de alcoxiaminas in situ a través de la iniciación bimolecular TEMPO/KPS, eliminando la necesidad de llevar a cabo reacciones preliminares para este proceso. Este procedimiento facilita el aumento del tamaño de peso molecular en etapas posteriores, todo dentro del mismo reactor. Este enfoque innovador ha sido respaldado por investigaciones anteriores^[18,20,106] y representa un avance significativo en el campo de la polimerización mediada por TEMPO, abriendo nuevas posibilidades para el diseño y la síntesis de materiales poliméricos con propiedades y aplicaciones específicas.

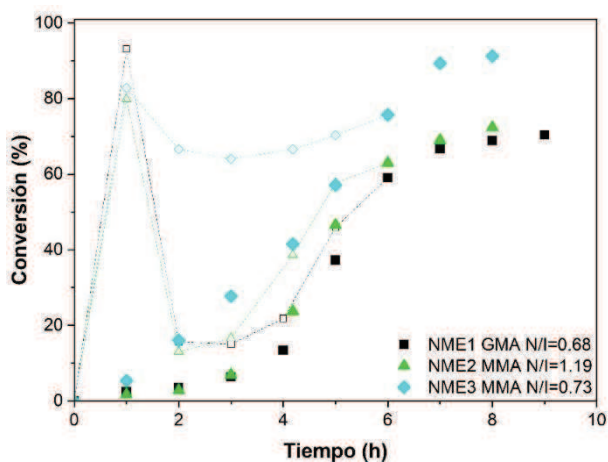


Figura 7.35. Conversión contra tiempo de la copolimerización en emulsión de Myr con GMA o MMA (80/20) con St como semilla, por NMP (se usó TEMPO). Temperatura de reacción de 115 °C y presión de reactor de 80 psi. Las líneas punteadas corresponden a conversión instantánea y las líneas continuas a conversión global.

En las tres reacciones que se llevaron a cabo, el periodo de reacción de la semilla dura una hora, lo que resultó ser tiempo suficiente para la generación de cadenas durmientes y el agotamiento del TEMPO libre (conocido como tiempo de inducción).^[107,108] Esto posibilita la continuación del proceso de polimerización, con la adición de monómero adicional de manera semicontinua. Los resultados de las reacciones llevadas a cabo en emulsión, mediadas por TEMPO, se presentan en la Figura 7.35. En la reacción NME1, después de la formación de la semilla, se prosiguió con la adición semicontinua de Myr durante un lapso de cuatro horas. Posteriormente, se incorporó GMA durante una hora adicional. Se logró una conversión final de aproximadamente el 70%. No obstante, se detectó la presencia de grumos en el látex final y, tras unos días de almacenamiento, se evidenció una separación de fases. El polímero precipitado y secado fue insoluble, solo se hinchó con THF y presentó un contenido de gel del 89.65 %. Por tanto, la fracción soluble fue analizada por GPC, el cual se presenta en la Figura 7.38 obteniéndose un peso molecular de 70.67 kDa pero con una dispersidad amplia de 7.44. La evaluación de los tamaños de partículas se realizó mediante la dilución de las muestras de látex en una proporción de 1 a 500. Los resultados relativos a los diámetros de partículas se exhiben en la Figura 7.36a, mientras que el número de partículas se presenta en la Figura 7.36b. Se lograron diámetros de partículas de 93.5 nm, sin embargo, se presenta nucleación adicional durante el proceso de reacción.

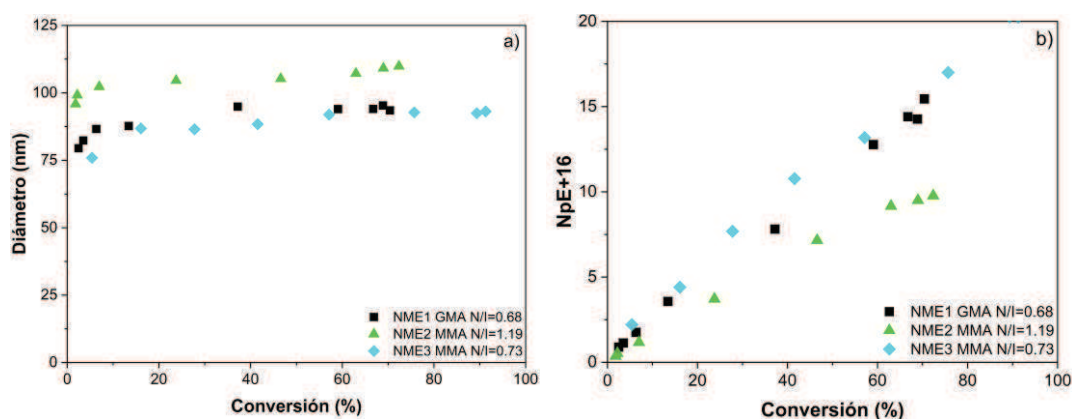


Figura 7.36. a) D_p contra conversión y b) N_p contra conversión de la copolimerización en emulsión de Myr con GMA y MMA con St como semilla, por NMP. Temperatura de reacción de 115 °C y presión de reactor de 80 psi.

En la reacción NME2, después de la formación de la semilla, se continuó con la adición gradual de Myr durante 4 horas y posteriormente una adición de MMA durante 1 hora más. Se logró obtener un látex con una notable estabilidad al concluir la reacción, la cual se mantuvo durante el almacenamiento. Solo presentó una leve formación de capa superficial de forma de nata después de una semana. Esto concuerda con la acumulación de gotas de monómeros en la mezcla de reacción, principalmente de Myr. Se debe a que el Myr tiene una baja velocidad de polimerización, lo que impide su reacción durante el tiempo en que se lleva a cabo el proceso. La conversión final alcanzó el 72.36%, con un diámetro de partículas de 109.9 nm. A pesar de ello, el polímero obtenido aún exhibió una fracción no soluble del 39 % en peso.

En la reacción NME3, se agregó MMA una hora después de la formación de la semilla, seguido de la incorporación de Myr durante un período de cuatro horas. No se observaron grumos al finalizar la reacción. La relación N/I se mantuvo en 0.77, similar a NME1, pero con un aumento en las cantidades de iniciador y TEMPO a más del doble (consultar Tabla 7.12). Por lo tanto, se anticipa una mayor generación de especies latentes y nucleación de partículas, lo que resultaría en un tiempo de inducción más corto. Esto significa que al continuar con la polimerización y añadir más monómero, se experimentaría un menor efecto de retardo debido a la mayor cantidad de partículas nucleadas en crecimiento. El látex final obtuvo una conversión final del 91.26 %. Los diámetros de partículas fueron de 93.1 nm. Los diámetros de las partículas obtenidos son consistentes con los resultados obtenidos en otros estudios.^[109,110] El polímero seco resultó ser soluble, por lo que se caracterizó mediante GPC (Figura 7.38, en color rojo), presentando un peso molecular de 12.36 kDa, aunque la dispersión fue amplia, de 16.52. Esto se debe al impacto de la transferencia al polímero de los radicales propagantes, al crecimiento desorganizado de las cadenas causado por la terminación irreversible de las cadenas y la posible formación de ramas por transferencia al polímero.^[20,107] La inclusión del MMA en la cadena polimérica se confirma mediante ¹H-RMN, Figura 7.38. De acuerdo con el espectro previo y utilizando las ecuaciones propuestas por el grupo, se determinan la composición del copolímero, encontrando que $F_{Myr}= 0.98$

y una microestructura de 90.14 % de 1,4 cis y trans, 3.55 % de 3,4 y 6.31 % de 1,2 vinilo.

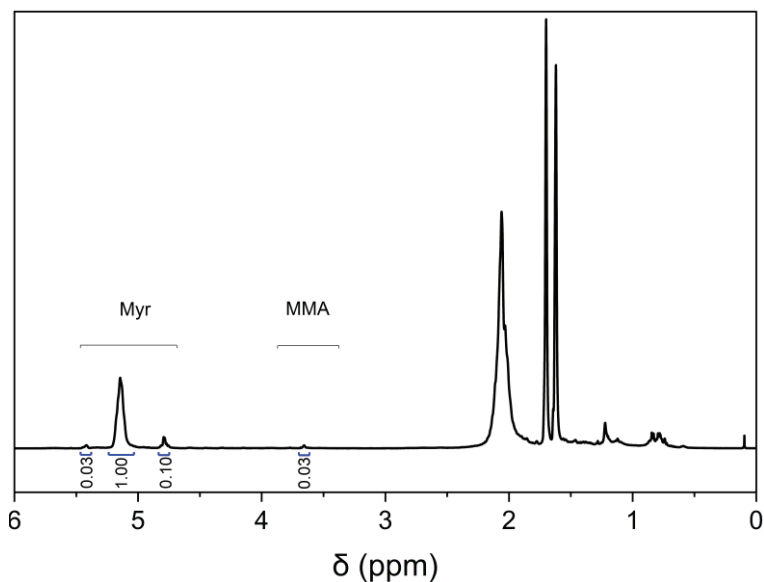


Figure 7.37. Espectro de ¹H – RMN para el copolímero de Myr – MMA, NME3 ($f_{Myr}=0.78$, $F_{Myr}=0.98$).

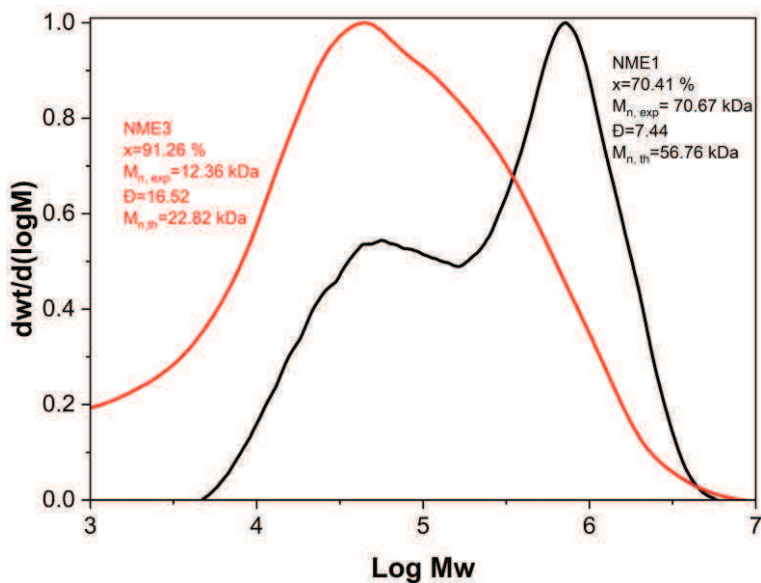


Figura 7.38. GPC de los copolímeros de Myr con GMA(NME1) o MMA(NME3).

7.4.5. Copolimerización en emulsión con la preparación in situ de semilla de polímero polar (PMMA o PGMA), mediada por UA, y la adición de Myr en semicontinuo

Hawker^[111] informó sobre la utilización de diversas alcoxiaminas en la polimerización de St y acrilato de n-butilo (BA). Pone especial énfasis en el exitoso empleo de la alcoxiamina tipo TIPNO (Figura 2.1b) para regular los pesos moleculares. Esto sugiere un posible uso en el control de la polimerización controlada de una amplia variedad de familias de monómeros, lo que permite la ampliación de las macroalcoxiaminas con monómeros adicionales, especialmente dienos, para la producción de elastómeros destinados a aplicaciones particulares.^[20]

Por tanto, se realizaron polimerizaciones utilizando como guía la receta de la polimerización mediada por RAFT, donde se usa el monómero polar en la semilla y posterior adición de Myr en semicontinuo. Estas polimerizaciones se llevaron a cabo con alcoxiamina universal (UA, ver Figura 6.1b) al 15% de sólidos teóricos, y sin la adición de KPS. Se pueden encontrar detalles sobre las condiciones utilizadas en la Tabla 7.13. El diseño del peso molecular teórico en NME4 fue de 50,400 Da con una conversión del 100%. En el caso de NME5, se esperaba un peso molecular teórico de 40,750 Da al 100% de conversión. En el primer paso, se añade el monómero polar (MMA/GMA) a la fase acuosa junto con el tensioactivo y el iniciador de alcoxiamina para crear partículas en la primera etapa. Después de esto, el resto del monómero se añade en un proceso semicontinuo.

Durante el proceso de muestreo en la reacción NME4, se observaron grumos en el látex. En el látex final obtenido, la presencia de partículas suspendidas persistió, lo que resultó en la obtención de un 15% de grumos después de filtrarlo. La conversión final obtenida fue del 37 %. Los diámetros de las partículas demostraron un aumento constante a medida que la reacción avanzaba, alcanzando un tamaño de D_p de 146 nm.

Tabla 7.13. Recetas y condiciones de reacción empleada para la polimerización de Myr con GMA y MMA mediada por UA, a 130 °C y 80 psi.

Condición	Reactivo (g)	NME4	NME5
Semilla	NaHCO ₃	1.0631	2.2487
	Agua	212.7310	449.7306
	SDBS	5.3165	10.5337
	UA	0.2302	0.2956
	St	---	1.6512
	MMA	3.4296	4.3548
	GMA	1.2254	1.0887
Semicontinuo	Myr	30.7685	29.6244
Sólido teórico (% peso)		16.4989	9.96
Tiempo de adición de Myr (h)		4.7	4
M ₁ /M ₂ /M ₃ /M ₄ /N/S ^a		0/13/3/84/0.26/6	6/15/3/76/0.32/11

^a Relaciones molares de M₁=St, M₂=MMA, M₃=GMA, M₄=Myr, N=UA y S=surfactante.

Aunque la polimerización mediada por nitróxido (NMP) ha demostrado tener éxito con estirénicos y acrilatos, la polimerización de monómeros de metacrilato ha sido difícil debido a su alta constante de equilibrio de activación/desactivación de los extremos de la cadena de carbono terciario, favoreciendo la terminación irreversible. Esto conduce a una abundancia de terminaciones irreversibles al inicio de la polimerización, resultando en la acumulación de nitróxido y la inhibición de la polimerización posterior.^[112] Lo que conlleva a la acumulación de monómero dentro de las partículas (superhinchamiento de las partículas^[113]). La generación de oligómeros muertos en el medio acuoso, que no alcanzaron la longitud crítica para ingresar a las micelas hinchadas de monómeros o en las partículas de polímero,^[114] podría dar lugar a la formación de coágulos, debido a que estos oligómeros generados en el agua serían atrapados por las gotas de monómero presente. Por tanto, la formación de coágulos podría ser atribuida al superhinchamiento y a mecanismos de coalescencia de las partículas.

Se ha demostrado que la incorporación de cantidades pequeñas de St mejora el control del peso molecular del polímero en una polimerización mediada por nitróxidos, esto es particularmente notable en el caso del MMA.^[115] De acuerdo a lo anterior, se realizó una reacción con la adición de St en la semilla, junto con GMA y

MMA, con su posterior adición de Myr (NME5). Esto se hizo con el fin de incrementar el peso molecular de los radicales en crecimiento en el medio acuoso y permitir nuclear las micelas hinchadas con monómero. Esto se debe a que se sabe que la presencia de macrorradicales con terminación en St promueven la reacción de desactivación, la cual no ocurriría eficazmente con una unidad terminal de MMA,^[115] lo que generaría oligómeros muertos.

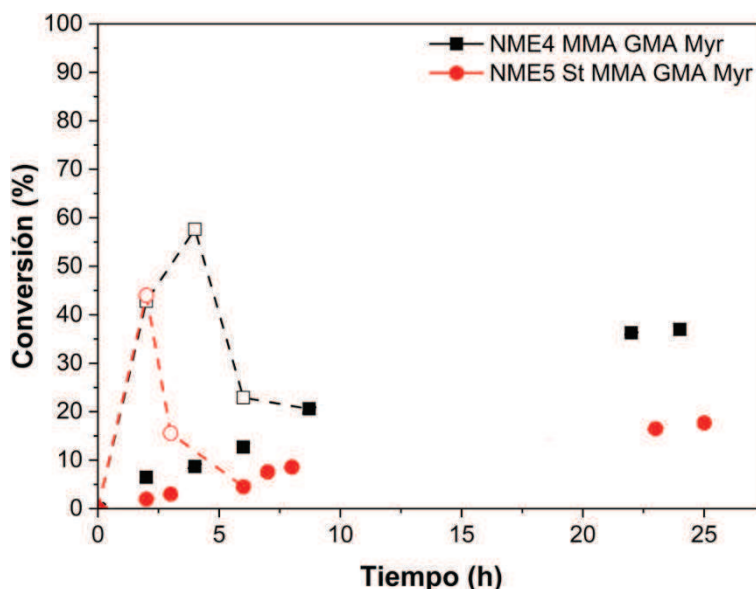


Figura 7.39. Conversión vs tiempo de los copolímeros de Myr vía UA en emulsión a 130 °C y 80 psi. Las líneas punteadas y continuas son ayudas visuales para la conversión instantánea y global, respectivamente.

Cuando se añade St en la etapa inicial (NME5), se observa un mayor retraso e inhibición, como se muestra en la Figura 7.39, lo que lleva a una disminución en la rapidez de reacción. Sin embargo, la estabilidad del látex mejoró considerablemente, ya que no se detectaron grumos durante y al finalizar la reacción. En el diámetro de las partículas, se tiene un efecto de crecimiento con el avance de la reacción, como puede observarse en la Figura 7.40a, pero aún se evidencian nucleaciones adicionales, como puede verse en la Figura 7.40b.

El efecto de control se observa en la Figura 7.41a, que muestra los cromatogramas de GPC de muestras recolectadas durante la reacción. En la etapa de siembra de la semilla, se aprecia claramente el efecto de control de la UA, ya

que se observa una baja dispersión. Sin embargo, al agregar Myr de manera semicontinua, se observa un crecimiento en las cadenas, pero con una dispersión mayor. Este patrón se ha observado en las polimerizaciones realizadas con el agente RAFT. Por lo tanto, esta variación puede atribuirse a los mecanismos de transferencia asociados al monómero de Myr. Aunque el efecto controlador del agente RAFT puede observarse al comparar el M_n teórico con el M_n obtenido experimentalmente, como puede observarse en la Figura 7.41b.

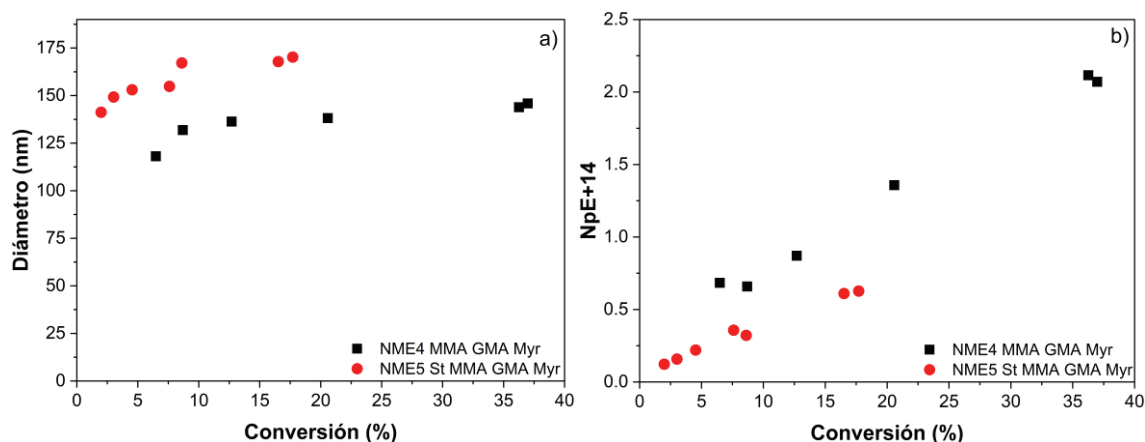


Figura 7.40. b) Conversión vs diámetro y b) conversión vs número de partículas de los copolímeros de Myr vía UA en emulsión a 130 °C y 80 psi.

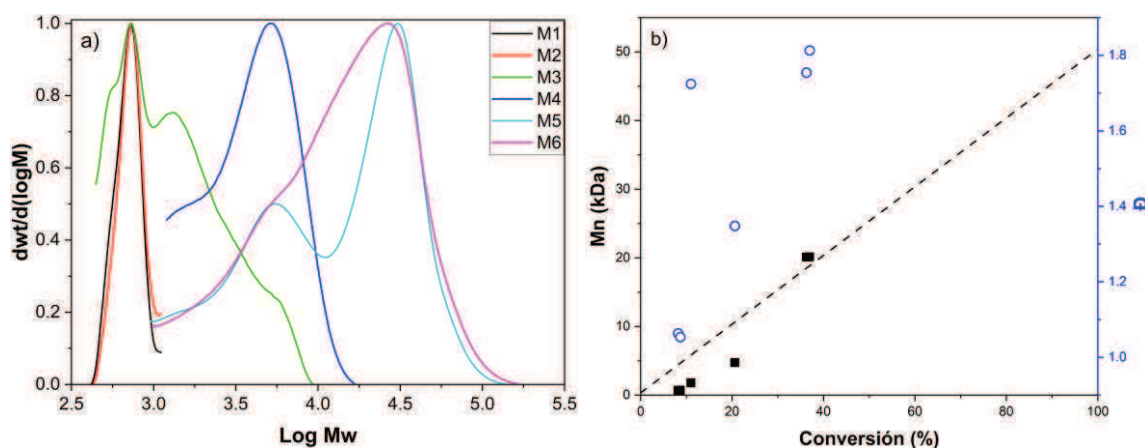


Figura 7.41. NME4, a) Cromatograma de GPC y b) peso molecular en número experimental y teórico y polidispersidades del copolímero de Myr con MMA y GMA en emulsión, vía UA. Donde M1-M6, corresponden a las muestras tomadas a lo largo del tiempo de polimerización. (■) corresponden a datos experimentales de GPC. (○) Corresponden a dispersidades obtenidos por GPC. Las líneas punteadas corresponden a datos teóricos.

Capítulo 8. Conclusiones

Se determinaron las RR de los copolímeros de Myr con GMA mediante experimentos de baja conversión y se estimaron utilizando el método de error en variables, lo que resultó en valores de $r_{Myr} = 0.519 \pm 0.062$ y $r_{GMA} = 0.301 \pm 0.014$, que indican una tendencia del sistema a la alternancia. Los copolímeros obtenidos presentan un M_n que aumentan fuertemente con el contenido de GMA (de 10% a 90%), pasando de 42 a 674 kDa, con dispersidades que varían de 1.49 a 1.90 mostrando una tendencia moderadamente creciente con el aumento del contenido de GMA, aunque teniendo más dispersión en los datos. La adición de unidades Myr al copolímero es predominantemente 1,4 cis (94% a 97%) y, en mucha menor medida, 3,4 (1.9%-4.2%) y 1,2 de vinilo (1.0-1.4%); la adición de 1,4 cis aumenta con mayores contenidos de GMA.

Mediante el método EVM, se calcularon los parámetros de RR de $r_{Myr} = 1.252 \pm 0.388$ y $r_{MMA} = 0.313 \pm 0.067$ para la copolimerización de Myr con MMA en condiciones de baja conversión. Estos resultados sugieren que el Myr se incorpora preferentemente a la cadena polimérica. El análisis de la microestructura del copolímero por RMN mostró una predominancia de la adición de Myr en configuraciones 1,4 cis y trans en un 94% a 98%, mientras que las estructuras 3,4 y 1,2 vinilo fueron menores (2% -5% y 0%-1%, respectivamente). La evaluación del peso molecular de los copolímeros reveló que el M_n aumenta proporcionalmente con el contenido de MMA, de 24 kDa a 50 kDa, junto con la aparición de una nueva población. Esto fue corroborado mediante el estudio de la longitud promedio de las secuencias y el análisis DSC, que identificó dos valores de T_g : uno cercano al del polímero de Myr y otro que se incrementa conforme aumenta la concentración de MMA en la mezcla de reacción.

Se confirma la viabilidad de utilizar la polimerización en emulsión semicontinua controlada por RAFT (CDSPA) para copolimerizar Myr con monómeros polares

como GMA y MMA, bajo condiciones amigables con el medio ambiente y que puedan escalarse a nivel industrial. Los resultados principales incluyen:

- **Rendimiento:** El agente RAFT permite lograr copolímeros con conversiones de 74-85%, cuando se usa PSt en la semilla y se adiciona Myr y GMA de manera semicontinua. Mientras que cuando se usa PGMA, PMMA o mezcla de P(MMA/GMA) en la semilla, las conversiones alcanzadas están entre un 60% y 90%.
- **Influencia de la Semilla:** Usando PGMA como semilla y posterior adición de Myr, el contenido de gel supera el 48%, al usar PMMA como semilla, el contenido de gel es menor al 2%, mientras que al usar P(MMA/GMA) en la semilla, se obtuvo un contenido de gel menor al 4%. Esto sugiere que el MMA favorece la formación de copolímeros más solubles, demostrando la estabilidad del producto final y su potencial para aplicaciones industriales.
- **Control de los pesos moleculares:** Las dispersidades de los pesos moleculares se mantienen bajas (1.14-1.65) al usar PMMA en la semilla en condiciones RAFT, confirmando un control efectivo. Sin embargo, al añadir Myr en modo semicontinuo, la dispersidad aumenta debido a posibles reacciones de transferencia.

En conjunto, estos resultados evidencian que la técnica RAFT permite el ajuste preciso de las propiedades del copolímero en función de los monómeros y condiciones de reacción, siendo prometedora para la fabricación de materiales para aplicaciones específicas.

El usar TEMPO o alcoxiamina universal tipo TIPNO (UA) como agentes controladores en la polimerización en emulsión de mirceno (Myr) junto con monómeros polares como MMA y GMA influye significativamente en la conversión y estabilidad del polímero, de lo cual se observa lo siguiente:

- El uso de TEMPO y St durante la etapa inicial de semillado y la adición secuencial de Myr y el monómero polar afectó el contenido de gel y la

distribución de pesos moleculares, con conversiones hasta un 70% y geles superiores al 89 % al agregar GMA tras el Myr. Sin embargo, al usar MMA como semilla, se logró una conversión final del 91 % y un polímero soluble, aunque la distribución molecular fue amplia, lo cual indica limitaciones en el control de TEMPO.

- Al emplear UA como agente controlador y MMA en la etapa de semillado y posterior adición de Myr de forma semicontinua, se alcanzó una conversión final del 37%. Sin embargo, el látex obtenido contenía muchos grumos. Para eliminar estos grumos, en otro experimento, se incorporó St en la semilla junto a una mezcla de MMA/GMA, seguida de la adición de Myr, logrando una conversión final inferior al 20% sin formación de grumos en el látex. El polímero resultante fue soluble y se analizó por SEC, mostrando un efecto controlador en la etapa de semillado, con una dispersión en el peso molecular menor a 1.2, aunque se observó un ligero aumento en la dispersión (menor a 1.9) al agregar Myr en modo semicontinuo, este fenómeno podría deberse a reacciones de transferencia, principalmente relacionadas con el Myr, un efecto que se ha observado en las polimerizaciones en las que se emplea un agente RAFT como controlador.

Capítulo 9. Bibliografía

1. M. A. Dubé, S. Salehpour, *Macromol React Eng* **2014**, *8*, 7.
2. M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem Soc Rev* **2007**, *36*, 1788.
3. P. A. Wilbon, F. Chu, C. Tang, *Macromol Rapid Commun* **2013**, *34*, 8.
4. Marta. E. G. Mosquera *et al.*, *Sustainable Chemistry* **2021**, *2*, 467.
5. A. J. Johanson, F. L. McKennon, L. A. Goldblatt, *Ind Eng Chem* **1948**, *40*, 500.
6. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *RSC Adv* **2014**, *4*, 61343.
7. D. L. Trumbo, *Polym Bull (Berl)* **1993**, *31*, 629.
8. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *ACS Sustain Chem Eng* **2016**, *4*, 5462.
9. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *J Polym Sci A Polym Chem* **2017**, *55*, 2639.
10. P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *ACS Sustain Chem Eng* **2016**, *4*, 2129.
11. P. Sahu, A. K. Bhowmick, *Ind Eng Chem Res* **2019**, *58*, 20946.
12. A. Métafiot, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, *J Polym Sci A Polym Chem* **2018**, *56*, 860.
13. A. Métafiot, Y. Kanawati, J. F. Gérard, B. Defoort, M. Marić, *Macromolecules* **2017**, *50*, 3101.
14. A. Métafiot *et al.*, *RSC Adv* **2019**, *9*, 3377.
15. N. Bauer, J. Brunke, G. Kali, *ACS Sustain Chem Eng* **2017**, *5*, 10084.
16. U. Kalita, S. Samanta, S. L. Banerjee, N. C. Das, N. K. Singha, *Macromolecules* **2021**, *54*, 1478.
17. A. Pablo-Morales, M. E. Trevino, E. Saldivar-Guerra, *Macromol React Eng* **2022**, *16*, 2200007.
18. R. González-Blanco, M. F. Cunningham, E. Saldivar-Guerra, *J Polym Sci A Polym Chem* **2016**, *54*, 49.
19. R. González-Blanco, N. Jiménez-Reyes, M. F. Cunningham, E. Saldivar-Guerra, *Macromol React Eng* **2021**, *15*, 2000054.
20. T. Ledesma-González *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res* **2021**, *60*, 30.
21. R. B. Seymour, C. E. Carraher, **1995**.
22. G. Odian, *Principles of Polymerization*, **2004**.

23. Enrique. Saldivar-Guerra, Eduardo. Vivaldo-Lima, **2013**.
24. C. Hagiopol. *Copolymerization*, **1999**.
25. M. A. Dubé, E. Saldivar-Guerra, I. Zapata-González, *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing* **2013**, 105.
26. C. Hagiopol, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* **2016**.
27. J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2001**, 26, 2083.
28. C. Chern, *Prog Polym Sci*, **2006**, 443-486.
29. J. Nicolas *et al.*, *Prog Polym Sci* **2013**, 38, 63.
30. G. Odian, *Principles of Polymerization* **2004**, 58.
31. M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.
32. C. David Grande, F. Zuluaga, *Rev. Iberoam. Polim* **2010**, 11, 339.
33. O. W. Webster, *Science (1979)* **1991**, 251, 887 LP.
34. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem Rev* **2001**, 101, 3747.
35. P. Desbois *et al.*, *Macromol Chem Phys* **1999**, 200, 621.
36. M. Zsuga, T. Kelen, J. P. Kennedy, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1990**, 32, 145.
37. M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1990**, 32, 131.
38. B. Suryanarayanan, B. W. Peace, K. G. Mayhan, *J Polym Sci Part A-1 Polym Chem* **1974**, 12, 1089.
39. O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J Am Chem Soc* **1983**, 105, 5706.
40. A. D. Jenkins, R. G. Jones, G. Moad, **2010**, 82, 483.
41. K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, **2009**.
42. R. B. Grubbs, *Polymer Reviews* **2011**, 51, 104.
43. N. Ayres, *Polymer Reviews* **2011**, 51, 138.
44. M. Destarac, *Polymer Reviews* **2011**, 51, 163.
45. D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, **1986**, 581, 429.
46. G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polymer Bulletin* **1982**, 6, 589.
47. W. Tang, T. Fukuda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 4332.
48. J.-S. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.

49. J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572.
50. J.-S. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 5614.
51. K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J. S. Wang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2093.
52. V. Percec, B. Barboiu, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7970.
53. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
54. K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem Rev* **2001**, *101*, 2921.
55. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem Rev* **2001**, *101*, 3689.
56. J. Chiefari *et al.*, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
57. D. Charmot *et al.*, *Macromol Symp* **2000**, *150*, 23.
58. J. E. Forbes, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett* **1989**, *30*, 4367.
59. D. H. P. Barton, S. I. Parekh, C. L. Tse, *Tetrahedron Lett* **1993**, *34*, 2733.
60. D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J Chem Soc Perkin 1* **1975**, 1574.
61. A. R. Wang, S. Zhu, *J Polym Sci A Polym Chem* **2003**, *41*, 1553.
62. D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457.
63. A. Alberti, M. Benaglia, M. Laus, D. Macciantelli, K. Sparnacci, *Macromolecules* **2003**, *36*, 736.
64. F. S. Du *et al.*, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6739.
65. G. Moad *et al.*, *Polym Int* **2000**, *49*, 993.
66. E. Rigo, V. Ladmiral, S. Caillol, P. Lacroix-Desmazes, *RSC Sustainability* **2023**.
67. A. J. D. Silvestre, A. Gandini.
68. A. Behr, L. Johnen, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1072.
69. P. Sahu, A. K. Bhowmick, G. Kali, *Processes* **2020**, *8*, 1.
70. J. Hilschmann, G. Kali, *Eur Polym J* **2015**, *73*, 363.
71. R. E. Díaz de León Gómez *et al.*, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2016**, *94*, 823.
72. D. Contreras-Lopez, E. Saldívar-Guerra, G. Luna-Barcenas, *Eur Polym J* **2013**, *49*, 1760.
73. G. Moad, D. H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization* **2005**, 167.
74. S. K. Fierens, P. H. M. Van Steenberge, M. F. Reyniers, D. R. D'Hooge, G. B. Marin, *React Chem Eng* **2018**, *3*, 128.
75. T. Kelen, F. Tüdős, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1975**, *9*, 1.

76. M. Dube, R. A. Sanayei, A. Penlidis, K. F. O'Driscoll, P. M. Reilly, *J Polym Sci A Polym Chem* **1991**, *29*, 703.
77. P. Sahu, P. Sarkar, A. K. Bhowmick, *ACS Sustain Chem Eng* **2018**, *6*, 6599.
78. A. Wolf, F. Bandermann, C. Schwede, *Macromol Chem Phys* **2002**, *203*, 393.
79. K. A. Rusakova *et al.*, *Polymer Science U.S.S.R.* **1974**, *16*, 3279.
80. M. A. Dubé, A. Penlidis, *Polymer (Guildf)* **1995**, *36*, 587.
81. E. Saldívar-Guerra, I. Zapata-González, *Macromol Theory Simul* **2012**, *21*, 24.
82. K. I. Ekpenyong, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1985**, *23*, 125.
83. S. Sridevi, K. R. Kumar, S. K. Feroz, P. R. Rao, *Chem* **2009**, *2*, 61.
84. F. Brandl *et al.*, *Macromol Rapid Commun* **2017**, *38*, 1.
85. I. Q. A. P. Morales, **2018**.
86. M. Buback, C. H. Kurz, *Macromol. Chem. Phys* **1998**, 199.
87. W. Luo *et al.*, *Polym Chem* **2021**, *12*, 3677.
88. O. Gunaydin, F. Yilmaz, *Polym J* **2007**, *39*, 579.
89. K. S. Sisanth, M. G. Thomas, J. Abraham, S. Thomas, *Progress in Rubber Nanocomposites* **2017**, *1*
90. M. Rosales-Guzmán *et al.*, *Macromol Chem Phys* **2018**, *219*, 1.
91. W. A. Patterson, *Anal Chem* **1954**, *26*, 823.
92. X. Xu, Y. Zeng, C. Yu, F. Zhang, *Journal of Porous Materials* **2020**, *27*, 95.
93. W. S. Richardson, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE* **1954**, *XIII*.
94. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, W. J. Wenisch, *J Am Chem Soc* **1948**, *70*, 1527.
95. J. R. Ebdon, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1974**, *8*, 417.
96. T. Suzuki *et al.*, *Polym J* **1974**, *6*.
97. D. Jiang, C. Hu, G. Yuan, *Scientia Sinica (English Edition)* **1981**, *24*, 1248.
98. V. A. Gabriel, M. A. Dubé, *Macromol React Eng* **2019**, *13*.
99. S. Fletes Vázquez, **2010**.
100. A. Goto, T. Fukuda, *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2004**, *29*, 329.
101. I. H. Alshehri, D. Pahovnik, E. Žagar, D. A. Shipp, *Macromolecules* **2022**, *55*, 391.
102. S. R. George *et al.*, *Macromolecules* **2022**, *55*, 5279.

103. G. Moad, *Polym Int* **2017**, *66*, 26.
104. G. Moad, E. Rizzardo, *Polym Int* **2020**, *69*, 658.
105. G. Moad, **2016**.
106. R. González-Blanco, E. Saldívar-Guerra, J. Herrera-Ordóñez, A. Cano-Valdez, *Macromol Symp* **2013**, *325–326*, 89.
107. G. G. C. Montezuma, S. Contant, L. M. F. Lona, *Macromol React Eng* **2012**, *6*, 516.
108. M. F. Cunningham, M. Xie, K. B. McAuley, B. Keoshkerian, M. K. Georges, *Macromolecules* **2002**, *35*, 59.
109. H. Maehata, X. Liu, M. Cunningham, B. Keoshkerian, *Macromol Rapid Commun* **2008**, *29*, 479.
110. J. Jeng, W. Y. Chiu, *Polym Int* **2010**, *59*, 1639.
111. D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker, *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 3904.
112. M. E. Thomson, A. M. Manley, J. S. Ness, S. C. Schmidt, M. F. Cunningham, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7958.
113. P. A. Lovell, F. J. Schork, *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 4396.
114. Y. Luo, X. Wang, B. G. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 221.
115. B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485.

Anexo A

Determinación de microestructura y composición en el copolímero para el sistema Myr-GMA.

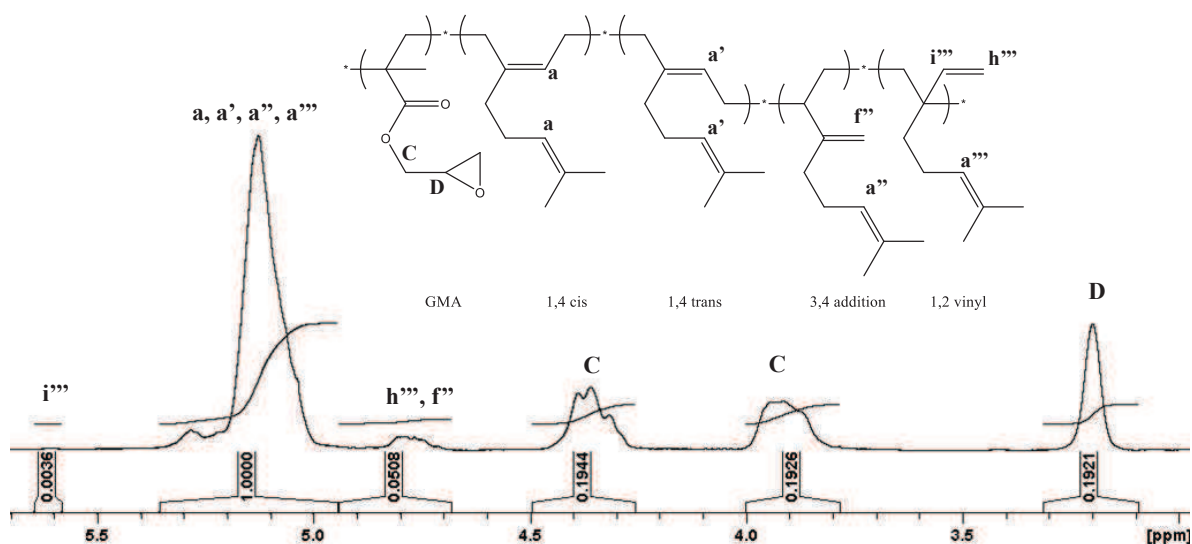


Figure A1. Espectro de ^1H – RMN del copolímero de My – GMA, $f_{\text{Myr}} = 0.8$.

Deducción de ecuaciones que ayude a cuantificar la microestructura del PMy, así como su composición en el copolímero Myr – GMA. La asignación de las incógnitas correspondientes a las microestructuras presentes en el copolímero y concentración de GMA, Figura S, se realizó de la siguiente manera:

$A = A_{5.1}, B = A_{5.6}, C = A_{4.8}$ y $D = A_{3.2}$. Las literales x, y, z y ω , pertenecen a la concentración de las microestructuras [1,4], [3,4], [1,2] y [GMA], respectivamente.

Se tiene que para el área de integración que aparece en $\delta = 5.1$, cuentan con dos protones para la mezcla de la microestructura 1,4 cis y trans, un protón para la estructura 3, 4 y un protón para la estructura 1,2 vinilo.

$$A = a, a', a'', a''' \propto 2x + y + z \quad (1)$$

Mientras que para el área de integración en $\delta = 5.6$, solo le corresponde solo un protón, relacionado a la microestructura 1,2.

$$B = i \propto z \quad (2)$$

En la región de integración de $\delta = 4.8$, le corresponden a dos protones de la microestructura 3,4 y dos protones para 1,2 vinilos.

$$C = h''', f'' \propto 2y + 2z \quad (3)$$

Para eliminar la parte proporcional de las ecuaciones 1 – 3, se tomó la región de integración del GMA en $\delta = 3.2$

$$D = D \propto \omega \quad (4)$$

La suma de todas las fracciones de las microestructuras, junto con la del GMA es:

$$x + y + z + \omega = 1 \quad (5)$$

De la ecuación 5 se despejó ω y se sustituyó en la ecuación 4. Posteriormente para eliminar la parte proporcional de las ecuaciones 1 – 3, se dividió entre la ecuación 4, quedando como:

$$\alpha = \frac{A}{D} = \frac{2x + y + z}{1 - (x + y + z)} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{B}{D} = \frac{z}{1 - (x + y + z)} \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{C}{D} = \frac{2y + 2z}{1 - (x + y + z)} \quad (8)$$

La resolución de las ecuaciones 6, 7 y 8 es:

$$x = \frac{2\alpha - \gamma}{2\alpha + \gamma + 4} \quad (9)$$

$$y = \frac{2\gamma - 4\beta}{2\alpha + \gamma + 4} \quad (10)$$

$$z = \frac{4\beta}{2\alpha + \gamma + 4} \quad (11)$$

Las composiciones molares fueron determinadas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$F_{Myr} = x + y + z \quad (12)$$

$$F_{GMA} = 1 - x - y - z \quad (13)$$

Si

$$\alpha = \frac{R}{U}, \quad \beta = \frac{S}{U}y, \quad \gamma = \frac{T}{U}, \quad x = [1,4], \quad y = [3,4], \quad z = [1,2]$$

Sustituyendo en la ecuación 9 a 12, se tiene:

$$[1,4] = \frac{2R - T}{2R + T + 4U} \quad (14)$$

$$[3,4] = \frac{2T - 4S}{2R + T + 4U} \quad (15)$$

$$[1,2] = \frac{4S}{2R + T + 4U} \quad (16)$$

$$F_{Myr} = \frac{2R + T}{2R + T + 4U} \quad (17)$$

En la Figura A2 se muestra el comportamiento de las microestructuras contra la composición de alimentación de Myr.

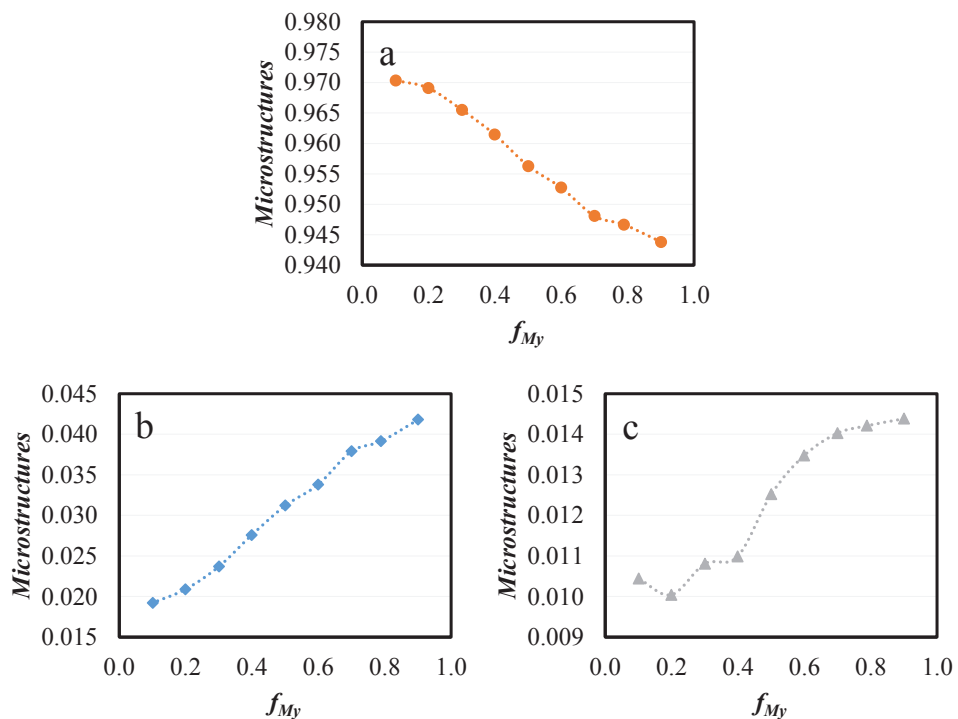


Figure A2. Microestructuras de copolímeros de Myr – GMA. a) 1,4 cis y trans. b) 3,4 adición. c) 1,2 vinilos.

Determinación de relaciones de reactividad por el método de Kelen – Tudös (KT)^[1]

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\mu - \frac{r_2}{\alpha} \quad (18)$$

Donde

$$X = \frac{f_{My}}{1 - f_{My}}, \quad Y = \frac{F_{My}}{1 - F_{My}}$$

$$G = \frac{X(Y - 1)}{Y}, \quad H = \frac{X^2}{Y}, \quad \eta = \frac{G}{\alpha + H}, \quad \mu = \frac{H}{\alpha + H}, \quad \alpha = (H_{min}H_{max})^{0.5}$$

Al graficar los valores de η contra μ se obtiene una línea recta donde se obtienen r_{GMA}/α y r_{Myr} , de la intersección al extrapolar $\mu = 0$ y $\mu = 1$, respectivamente. El valor de α distribuye los datos experimentales simétricamente en la gráfica, Figura A3.

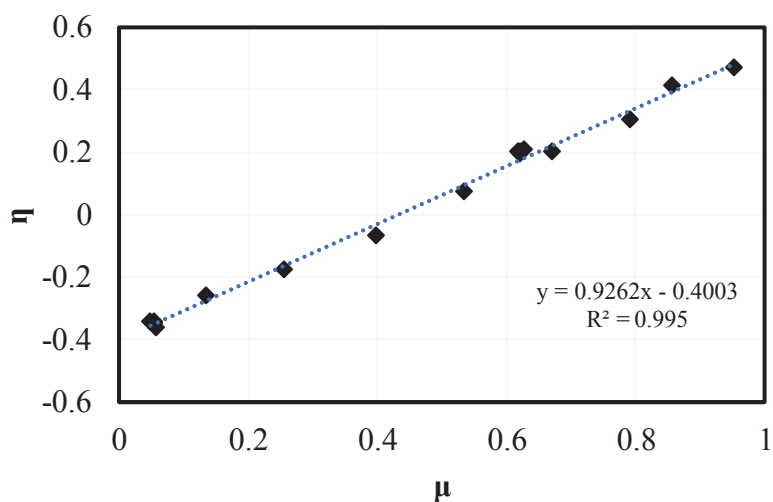


Figura A3. Datos de relaciones de reactividad por métodos de Kelen – Tudös, para el copolímero My – GMA.

Peso molecular

Los pesos moleculares promedios de un polímero polidisperso están dados por:

$$M = \frac{\sum N_i \times M_i^{n+1}}{\sum N_i \times M_i^n} \quad (19)$$

Cuando $n=0$, $M=M_n$; $n=1$, $M=M_w$; $n=2$, $M=M_z$ y $n=3$, $M=M_{z+1}$

Donde i es el número de moléculas de polímeros, N_i es el número de moléculas que tienen peso molecular M_i . La fracción en peso de la i -ésima especie viene dada por:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (20)$$

$$w_{in} = 1 - \frac{w_{imax} - w_i}{w_{imax} - w_{imin}} \quad (21)$$

Mark-Houwink-Sakurada, MHS

La ecuación de Mark-Houwink, también conocida como la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada da una relación entre la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y peso molecular M , ésta ecuación se ha empleado para determinar las masas molares absolutas a partir de la distribución de pesos moleculares determinados por GPC.

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (22)$$

donde K y α (alfa) son constantes específicas para el sistema polímero-disolvente. Por lo tanto, si estas constantes de Mark – Houwink se conocen tanto para los estándares como para el polímero investigado, los valores reales del peso molecular para todas las fracciones de polímero se pueden calcular de la siguiente manera. En cualquier volumen de retención, los volúmenes hidrodinámicos de estándar (subíndice S) y desconocido (subíndice P) son iguales según. ^[2,3]

$$[\eta]_S M_S = [\eta]_P M_{P_i} \quad (23)$$

Donde $[\eta]_S$ y $[\eta]_P$ puede sustituirse de la ecuación 24:

$$K_S M_S^{1+\alpha_S} = K_P M_{P_i}^{1+\alpha_P} \quad (24)$$

La modificación de la curva de calibración se lleva a cabo mediante la ecuación 25, el cual puede reescribirse como:

$$M_{P_i} = \left[\left(\frac{K_S}{K_P} \right) (M_S)^{1+\alpha_S} \right]^{\frac{1}{1+\alpha_P}} \quad (25)$$

Y las constantes de MHS es obtenido en función de la composición molar en el copolímero, (F_n).^[4]

$$\alpha_P = F_{Myr} \alpha_{Myr} + (1 - F_{Myr}) \alpha_{GMA} \quad (26)$$

$$K_P = F_{Myr} K_{Myr} + (1 - F_{Myr}) K_{GMA} \quad (27)$$

Tabla A1. Constantes de MHS necesarias para el cálculo de Mn para la copolimerización de My y GMA.

Polímero	$K_p \times 10^4$ (dL/g)	α	Referencia
St	1.44	0.713	[5]
PMY	0.75	0.772	[6]
PGMA	2.78	0.537	[5]

Tabla A2. Reacciones iniciales de copolímeros de My-GMA obtenidos mediante polimerización en masa.

Run	f_{My}	Time, h	Conv. wt. %	F_{My}^a
A1	0.90	1.00	2.34	0.84
A2	0.79	1.00	2.85	0.72
A3	0.70	1.00	3.28	0.65
A4	0.60	1.00	4.17	0.59
A5	0.50	0.75	5.66	0.53
A6	0.40	0.75	7.20	0.48
A7	0.30	0.75	11.43	0.41
A8	0.20	0.50	12.64	0.32
A9	0.10	0.50	20.92	0.19

Las reacciones iniciales fueron ocupadas para encontrar el tiempo adecuado para lograr bajas conversiones.

Referencias

1. T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1975**, 9, 1.
2. K. Ito, T. Ukai, *Polym. J.* **1986**, 18, 593.
3. L. K. Kostanski, D. M. Keller, A. E. Hamielec, *J. Biochem. Biophys. Methods* **2004**, 58, 159.
4. F. Brandl, M. Drache, J. ES Schier, T. Nentwig, D. Contreras-López E. Saldívar-Guerra R. A. Hutchinson S. Beuermann, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38, 1700105
5. W. Wang, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **2008**, 41, 9011.
6. J. González-Villa, E. Saldívar-Guerra, R. E. Diaz de León-Gómez, H. R. López González, J. R. Infante-Martínez, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2019**, 57, 2157.

Anexo B

Determinación de microestructura y composición en el copolímero para el sistema Myr–MMA.

Las señales de los protones son definidos como

$$R = a, a', a'', a''' \propto 2x + y + z \quad (1)$$

$$S = i \propto z \quad (2)$$

$$T = h'', f'' \propto 2y + 2z \quad (3)$$

$$U = D \propto w \quad (4)$$

$$x + y + z + w = 1 \quad (5)$$

$$w = 1 - x - y - z \quad (6)$$

Donde $R = A_{5,1}$, $S = A_{5,6}$, $T = A_{4,8}$ y $U = A_{3,55}$. Las literales x, y, z y w , pertenecen a la concentración de las microestructuras [1,4], [3,4], [1,2] y [MMA], respectivamente. De la ecuación 5 se despejó w (ecuación 6) y se sustituyó en la ecuación 4. Posteriormente para eliminar la parte proporcional de las ecuaciones 1 – 3, se dividen entre la ecuación 6, quedando como:

$$\alpha = \frac{R}{U} = \frac{2x + y + z}{1 - x - y - z} \quad (7)$$

$$\beta = \frac{S}{U} = \frac{z}{1 - x - y - z} \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{T}{U} = \frac{2y + 2z}{1 - x - y - z} \quad (9)$$

Para la copolimerización de Myr con metacrilato de metilo (MMA), en la ecuación 4, w corresponde a la concentración de MMA, [MMA], que integra en 3.55 ppm para tres protones. De la ecuación 4, se despeja w .

$$U \propto 3w \quad (10)$$

$$\frac{U}{3} \propto w \quad (11)$$

Sustituyendo en las ecuaciones 7 a 9, se deduce que:

$$\alpha = \frac{\frac{R}{\frac{U}{3}}}{\frac{U}{3}} = \frac{3R}{U}, \quad \therefore \quad \beta = \frac{3S}{U}, \quad \gamma = \frac{3T}{U}$$

Por tanto, solucionando las ecuaciones 7 a 9, se tiene:

$$[1,4] = \frac{6R - 3T}{6R + 3T + 4U} \quad (12)$$

$$[3,4] = \frac{6T - 12S}{6R + 3T + 4U} \quad (13)$$

$$[1,2] = \frac{12S}{6R + 3T + 4U} \quad (14)$$

$$F_{Myr} = \frac{6R + 3T}{6R + 3T + 4U} \quad (15)$$

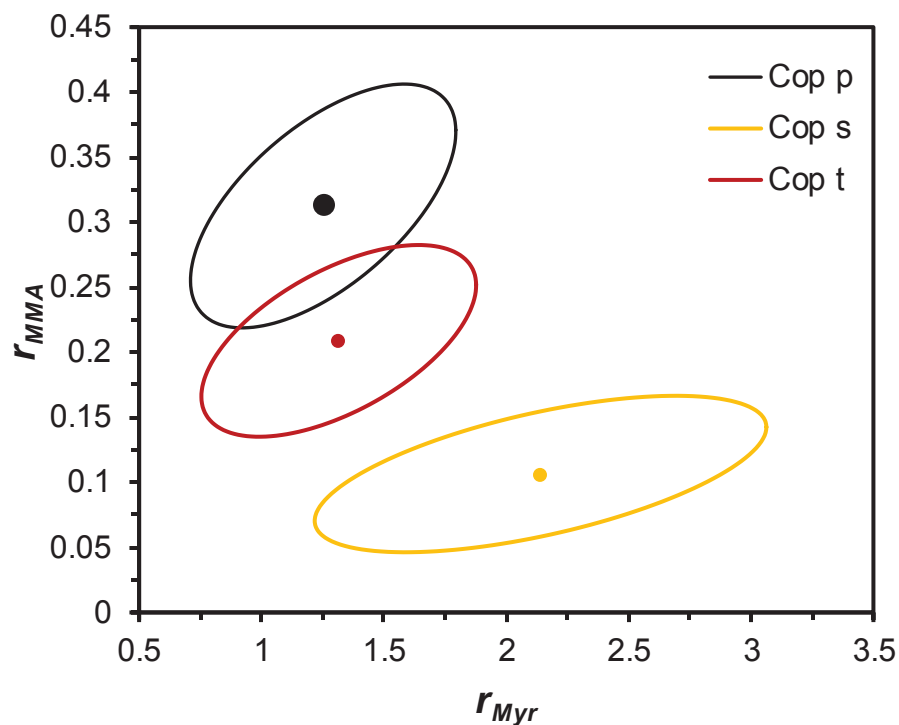


Figura B1. Región de confianza del 95% utilizando el método de RREVM de la copolimerización de Myr con MMA. Polímero precipitado (negro), Polímero soluble (amarillo) y polímero total (rojo).