



00378
2
Universidad Nacional
Autónoma De México.

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Instituto de Investigaciones en Materiales

“Polimerización Radicálica Controlada de Monómeros
Acrílicos.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

P R E S E N T A :

I.Q. Edgar Espinosa Rodríguez

MÉXICO D. F.

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice

Índice	i
Resumen	ii
Objetivos del Trabajo	iii
Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	vii
Introducción	viii
1. Polimerización de monómeros vinílicos	2
1.1 Polimerización vía Radicales Libres	3
1.1.1 Iniciación	3
1.1.2 Propagación	4
1.1.3 Terminación	5
1.1.4 Modelo Cinético	7
1.2 Polimerización Viva	9
1.2.1 Polimerización Aniónica	11
1.2.1.1 Iniciación	11
1.2.1.2 Propagación	13
1.2.1.3 Terminación	13
1.2.2 Polimerización Catiónica	13
2. Polimerización Radicálica Controlada	15
2.1 Mecanismo ATRP	18
2.2 Mecanismo RAFT	21
2.3 Mecanismo Iniferters	23
2.4 Mecanismo NMP	25
3. Trabajo Experimental	33
3.1 Descripción Experimental	34
3.1.1 Experimento 1	34
3.1.2 Experimento 2	42
3.1.3 Experimento 3	47
3.2 Estudio ESR	52
3.2.1 Análisis de la cinética	54
3.3 Ajuste de Parámetros y Simulación del Mecanismo de Reacción	57
3.3.1 Ajuste de los datos cinéticos de estireno	59
3.3.2 Ajuste de los datos cinéticos de acrilato de butilo	65
3.4 Análisis de Resultados	69
4. Conclusiones	73
Anexos	76

Resumen

En la actualidad la mayor parte de los trabajos de polimerización o síntesis enfocados en radicación controlada se encuentran centrados en demostrar la variedad de posibilidades de la técnica, así como de materiales o de monómeros en que pueden ser aplicados, principalmente ocasionado por el mal control que realizan en la polimerización de ciertas familias de monómeros vinílicos (monómeros polares como los acrilatos y metacrilatos o di-enos) ya sea para la polimerización mediada con nitróxidos, adición reversible por transferencia y fragmentación o por adición de átomos.

En este trabajo la técnica que se analiza es la polimerización mediada por nitróxidos (NMP) con un monómero polar de la familia de los acrílicos y un monómero de los más comúnmente utilizados en el estudio de polimerización radicación controlada o CRP (por sus siglas en ingles).

Para entender en que radica un mal funcionamiento en el control de las polimerizaciones es necesario entender en que radica un buen control de la polimerización (polidispersidades estrechas), por tal razón en este trabajo se presenta también el estudio del control del estireno un monómero con el cual se ha encontrado la mayoría de los nitróxidos estudiados en el ámbito mundial polimeriza con un control suficiente para obtener poliestireno hasta con polidispersidades de alrededor de 1.1 y pesos moleculares de 40,000 daltons, con esto se desea corroborar que los nitróxidos a estudiar en este trabajo (recientemente sintetizados en la UNAM por la Dra. Martha Albores y colaboradores) presenten un comportamiento adecuado como agentes de control en la polimerización por radicales libres.

La concentración utilizada para realizar todos los experimentos esta sujeta, a diferencia de la mayoría de trabajos académicos reportados a valores más cercanos, a los aplicados en la industria.

Objetivos

Los objetivos perseguidos por este trabajo son:

- Comparar cualitativa y cuantitativamente los nitróxidos nuevos generados en la UNAM del tipo azabutano contra el nitróxido comercial 4-oxo-TEMPO.
- Analizar el mecanismo cinético del sistema de polimerización mediado con nitróxidos.
- Evaluar el funcionamiento de los nitróxido generados en la UNAM con un monómero de la familia de los acrilatos.
- Obtener con ayuda de los datos experimentales generados, los parámetros cinéticos para la obtención de la constante de equilibrio representativa de los nitróxidos.
- Obtener la constante de equilibrio del nitróxido de manera experimental y comparar el resultado con las constantes obtenidas de los ajustes.

Índice de Figuras

Figura 1.1. Reacción de disociación de la molécula de iniciador.	3
Figura 1.2. Reacción modelo del paso de iniciación.	4
Figura 1.3. Ejemplo de una reacción de terminación por combinación.	6
Figura 1.4. Ejemplo de una reacción de terminación por desproporción.	6
Figura 2.1. Mecanismo de disociación-recombinación.	17
Figura 2.2. Mecanismo de transferencia de átomos	17
Figura 2.3. Mecanismo de adición reversible por transferencia y fragmentación de cadenas.	18
Figura 2.4. Molécula de TREN.	21
Figura 2.5. Controladores tipo Iniferters.	23
Figura 2.6. Esquema de reacción de los controladores tipo Iniferter.	24
Figura 2.7. Trabajo del nitróxido.	25
Figura 2.8. Alcoxiaminas funcionalizadas.	26
Figura 2.9. Nitróxidos.	28
Figura 2.10. Esquema de reacción del TEMPO.	29
Figura 2.11. Reacciones secundarias (formación de hidroxiamina).	32
Figura 3.1. Estructura general de los nitróxidos generados en la UNAM.	34
Figura 3.2. Comportamiento cinético para estireno y acrilato de butilo usando como iniciadores a) AIBN y b) Trigonox 201.	36
Figura 3.3. Mn vs conversión con el nitróxido UNAM1.	37
Figura 3.4. Mn vs conversión con el nitróxido UNAM1.	38

Figura 3.5. Cinética del sistema 4-oxo-TEMPO-AIBN.	39
Figura 3.6. Cinética del sistema 4-oxo-TEMPO-Trigonox 201.	39
Figura 3.7. Logaritmo de conversión para UNAM 1 y 4-oxo-TEMPO con diferentes iniciadores.	40
Figura 3.8. Nitróxido UNAM 2.	42
Figura 3.9. Logaritmo de conversión para el sistema UNAM 2-AIBN.	43
Figura 3.10. Comportamiento de polidispersidad con el nitróxido UNAM 2.	44
Figura 3.11. Peso molecular vs conversión.	45
Figura 3.12. Logaritmo de conversión para el sistema UNAM 2-AIBN.	46
Figura 3.13. Peso molecular vs conversión.	46
Figura 3.14. Nitróxido UNAM 3.	47
Figura 3.15. Logaritmo de conversión del sistema UNAM 3-AIBN en estireno.	47
Figura 3.16. Logaritmo de conversión del sistema UNAM 3-AIBN en acrilato de butilo.	48
Figura 3.17. Peso molecular vs conversión.	49
Figura 3.18. Comportamiento de polidispersidad del sistema UNAM 3-AIBN.	50
Figura 3.19. Peso molecular contra conversión del sistema UNAM 3-AIBN.	51
Figura 3.20. Cinética de ESR de la señal del nitróxido en acrilato de butilo.	53
Figura 3.21. Cinética de ESR de la señal del nitróxido en estireno.	54
Figura 3.22. Variación de concentración de radicales nitróxido en acrilato de butilo.	55
Figura 3.23. Variación de concentración de radicales nitróxido en estireno.	56
Figura 3.24. Mecanismo de la auto-polimerización de estireno.	56
Figura 3.25. Mecanismo cinético NMP propuesto en el simulador de E. Saldivar.	58
Figura 3.26. Predicción del avance de reacción y datos experimentales.	60
Figura 3.27. Valores estimados y experimentales del peso molecular M_n .	61

Figura 3.28. Peso molecular vs conversión, datos experimentales y de ajuste.	62
Figura 3.29. Variación de la concentración de nitróxido.	63
Figura 3.30. Cinética de radicales ajustada en el programa de E. Saldivar y J. Bonilla.	64
Figura 3.31. Cinética de radicales ajustada en el programa Predici.	65
Figura 3.31-a. Mecanismo cinético para el ajuste de cinéticas de acrilato de butilo.	66
Figura 3.32. Comportamiento cinético experimental en la polimerización de acrilato de butilo a 120°C con el nitróxido UNAM2.	67
Figura 3.33. Comportamiento cinético por ajuste de constantes en la polimerización de acrilato de butilo a 120°C con el nitróxido UNAM2.	68

Índice de Tablas

Tabla 1. Estructura y parámetros cinéticos de los iniciadores utilizados.	35
Tabla 2. Valores de rapidez de polimerización para todos los experimentos.	41
Tabla 3. Ajuste lineal de conversiones.	52
Tabla 4. Valores obtenidos de los ajustes de parámetros de las constantes de equilibrio.	59
Tabla 5. Valores de constantes de equilibrio utilizados.	66

Introducción

Introducción

El contacto que tiene una persona en la actualidad con los polímeros es tan cotidiano y recurrente que pasan desapercibidos a nuestra vista, desde el nacimiento de una persona ésta no dejará de tener contacto con los polímeros hasta después de su muerte.

El éxito que tienen los polímeros se debe a tres razones, tener materiales o utensilios elaborados para la vida y quehacer humano de mayor calidad, a un menor costo y con una mayor accesibilidad, a estos materiales se les nombró desde un principio plástico que viene de la palabra griega "Plástikos" que significa capaz de ser moldeado¹.

Se puede decir que la investigación de estos materiales data del siglo XVII cuando Johan Osborne agregó ácido nítrico a cuernos de animales con lo cual lograba reblandecerlos para formar una masa que se moldeaba fácilmente recuperando posteriormente su dureza inicial y así dándole formas definidas, de manera que se lograban sustituir piezas talladas en madera con ventajas.

Las reacciones de síntesis utilizadas para obtener polímeros a partir de sus monómeros se pueden clasificar muy generalmente en polimerizaciones por adición, polimerizaciones por condensación y en menor cantidad se utiliza la polimerización por metátesis y la polimerización por coordinación o Ziegler-Natta, aparte de estos mecanismos generales de polimerización existen otro tipo de reacciones de polimerización que se utilizan en menor medida pero que son útiles para la obtención de diferentes polímeros, transferencia de grupos, por apertura de anillo y por acoplamiento oxidativo por mencionar algunas.

La polimerización por adición se caracteriza porque la molécula del monómero precursor esta formado por el mismo número de átomos que la unidad repetitiva, esta polimerización involucra la unión de moléculas insaturadas y se conoce como una reacción en cadena que involucra la unión de los electrones π del doble enlace de una molécula de monómero a los electrones p del doble enlace de otra molécula de monómero.

La polimerización por adición se puede llevar a cabo por tres formas, por radicales libres, por polimerización iónica y por polimerización por coordinación.

La polimerización por adición vía radicales libres es uno de los procesos de polimerización más importante en la industria, debido al gran volumen de materiales generados en el ámbito mundial, la trascendencia de este mecanismo de polimerización radica principalmente en las ventajas que ofrece.

Además del mecanismo de radicales libres el otro mecanismo de síntesis de polímeros que se clasifica dentro de las polimerizaciones por adición son los mecanismos de polimerización viva que, a diferencia de las ventajas del proceso de radicales libres como el bajo precio de reactivos y la diversidad de medios de polimerización, la polimerización viva ofrece la factibilidad de obtención de productos con cualidades superiores y en algunos casos únicas de los polímeros sintetizados por este método de polimerización. La generación de materiales con polidispersidades estrechas, copolímeros en bloque con pesos moleculares predeterminados y con morfologías especiales como polímeros ramificados en bloque o tribloque justifican el costo de estos procesos por las ventajas tecnológicas que se generan con estos materiales.

La ventaja industrial que significa el conocer cada vez más el mecanismo de síntesis para los procesos de obtención de los distintos polímeros justifica el continuo estudio de éstos, hasta la fecha se puede hablar del descubrimiento de 100 tipos de plástico agrupados en 25 familias básicas y más de 100 mil aplicaciones prácticas.

Una de las tareas más importantes de la investigación de polímeros es el estudio intenso de los mecanismos de síntesis para la mejor comprensión de las técnicas de polimerización ya existentes y además el generar nuevos procesos de síntesis que permita un continuo desarrollo de nuevos materiales.

A partir de 1995 surgió una tecnología radicalmente diferente de los procesos de polimerización existentes, que combina las ventajas de la polimerización convencional por radicales libres (tolerancia a solventes próticos y versatilidad de monómeros) y las ventajas de la polimerización viva (control en la conformación, peso molecular y configuración del polímero) sin sus desventajas. Este método de polimerización es nominado como una polimerización semi-viva en un inicio pero ahora es de mejor manera llamada como "polimerización radicalica controlada", el carácter semi-vivo que adquiere el mecanismo es debido a un agente de control o controlador que se agrega a un medio de polimerización convencional de radicales libres.

A la fecha se han escrito alrededor de 4000 artículos referentes al tema, con esta cantidad de referencias se ha dado a conocer todas las posibilidades de la técnica de polimerización radicalica controlada las cuales pueden llevarla a ser una de las técnicas más novedosas y útiles para la síntesis de polímeros con morfologías novedosas y de copolímeros en bloque

K

o terpolímeros en bloque, para los cuales existen nuevas y atractivas aplicaciones comerciales como adhesivos, compatibilizantes, dispersantes, modificadores de impacto y materiales de alta tecnología.

El control de la polimerización que generan los agentes reguladores consiste a grandes rasgos en mantener un equilibrio o balance entre cadenas de polímero dormidas y cadenas vivientes, estos términos serán explicados mas adelante. Los métodos de regulación involucran de manera general cuatro rutas químicas que generan cuatro diferentes mecanismos de polimerización radicalica controlada (CRP): I) la polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMP) II) el mecanismo de transferencia de átomos (ATRP) III) el mecanismo de transferencia reversible de cadena (RAFT) IV) y la química de "iniferters".

El desarrollo de la polimerización radicalica controlada ha permitido en diferentes estudios definir la síntesis de polímeros de baja polidispersidad mediante procesos que pueden ser llevados a cabo en disolución, suspensión, emulsión o en masa. A diferencia de la polimerización iónica o viva, los procesos radicalicos presentan ventajas económicas importantes y son mucho menos sensibles al agua y al oxígeno.

Polimerización de Monómeros Vinílicos

1 Polimerización de Monómeros Vinílicos

1. 1. Polimerización vía Radicales Libres

El mecanismo de polimerización por radicales libres puede ser explicado con un esquema general que envuelve tres etapas básicas, estas son la iniciación, la propagación y la terminación.

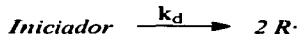
1.1.1 Iniciación

Se considera que esta etapa involucra dos pasos, el primero es la producción del radical libre que se da en la mayoría de los casos por disociación de un iniciador en uno o más radicales activos y en el cual dependiendo del tipo de iniciador utilizado será el tipo de radical obtenido:



Figura 1.1. Reacción de disociación de la molécula de iniciador.

Es decir que una ecuación cinética que puede representar este paso es:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Donde la nomenclatura utilizada simboliza como k_d a la constante de rapidez de disociación de la molécula de iniciador.

La segunda parte de la etapa de iniciación consiste en la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir el eslabón inicial de la cadena $M_1\cdot$:

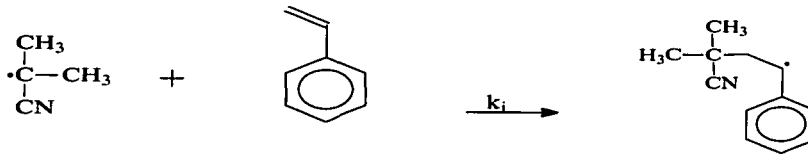


Figura 1.2. Reacción modelo del paso de iniciación.

La ecuación que representa este paso en general es:



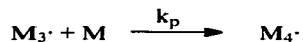
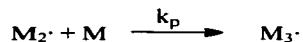
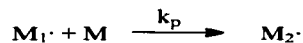
Aquí se señala como k_i a la constante de rapidez de iniciación.

1.1.2 Propagación

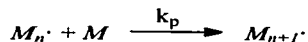
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La propagación consiste en el crecimiento de la cadena a partir de $M_1\cdot$ por la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómero. Al adicionarse la molécula de

monómero al radical, esta nueva molécula no pierde su identidad de radical, el esquema de reacciones se puede representar de la siguiente forma:



Quedando en términos generales como:



Donde $M_n\cdot$ se define como una cadena viva de longitud n .

La constante k_p presenta por lo general un valor muy alto, debido a la gran rapidez con que se genera el crecimiento de la cadena.

1.1.3 Terminación

La última etapa que se tiene es la terminación que tiene lugar con la extinción de los radicales, esta se puede dar por dos vías. Dos radicales reaccionan entre sí por acoplamiento, esta es la combinación:

TRABAJE CON
FALLA DE ORIGEN

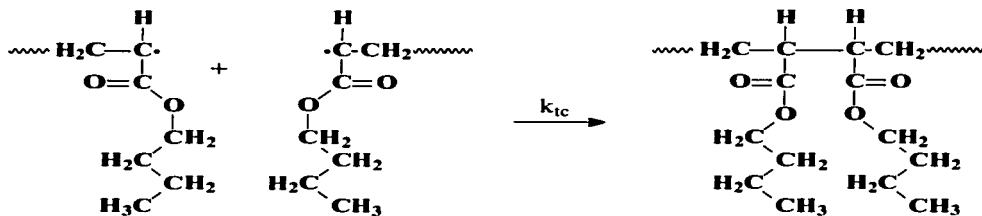


Figura 1.3. Ejemplo de una reacción de terminación por combinación.

La desproporción se debe a que un hidrógeno β -radical es transferido de una cadena radical a otra, como resultado quedan dos moléculas de polímero, una saturada y otra no saturada:

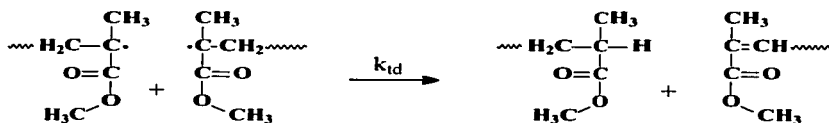
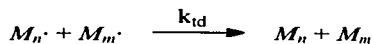
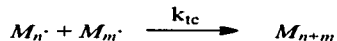


Figura 1.4. Ejemplo de una reacción de terminación por desproporción.

Por lo anterior el mecanismo de terminación se puede expresar de la siguiente forma general:



Donde k_{tc} y k_{td} son las respectivas constantes de terminación para los casos de combinación y desproporción respectivamente, es decir que expresando ambos caminos queda:



$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.4 Modelo Cinético

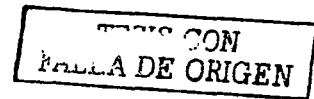
Se puede asumir que el paso importante del proceso de polimerización se da en la propagación que involucra la conversión a polímero de todas las moléculas de monómero activadas en la etapa de iniciación; para obtener una ecuación cinética que represente el proceso, es necesario realizar algunas simplificaciones.

En primer término asumimos que k_p y k_t son independientes del tamaño del radical, es decir que no tendremos una constante de rapidez de desaparición de los dímeros, otra de los trímeros u otra de los tetrámeros.

Aunque se ha demostrado experimentalmente que llegan a presentar valores diferentes las constantes de rapidez de desaparición del monómero y del dímero también se observó que este efecto deja de ser significativo a partir de tres eslabones, por lo que si consideramos polímeros con cientos o miles de unidades repetitivas, este efecto se puede despreciar sin esperar consecuencias en nuestro modelo cinético final.

Sabemos antes que nada que la velocidad con que el monómero desaparece es la misma en magnitud que la velocidad de polimerización, por lo tanto:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p$$



Al considerar que la cantidad de monómero consumido en la propagación es mucho mayor a la cantidad de monómero consumido en la iniciación, se simplifica la ecuación a:



$$-\frac{d[M]}{dt} \cong R_p$$

Considerando que la rapidez de propagación y por lo tanto la velocidad de polimerización está conformada por la suma de cada paso de la propagación del radical, y con la suposición de que todos son iguales, obtenemos la siguiente expresión:

$$R_p = k_p [M \cdot] [M]$$

de donde $[M]$ es la concentración total de monómero y $[M \cdot]$ es la concentración total de todas las cadenas con radical desde $M_1 \cdot$ hasta el mas grande. Debido a la imposibilidad de medir la concentración de radicales, este término se simplifica por un lado al asumir que la concentración de radicales aumenta en un inicio, pero inmediatamente tiende a ser constante y mantenerse en un equilibrio entre aparición y desaparición de radicales, es decir que la rapidez de iniciación y de terminación de radicales es la misma.

$$R_i = R_t = 2k_t [M \cdot]^2$$

Ya con esta expresión se substituye en la ecuación inicial y quitamos el término de concentración de radicales.

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este resultado ayuda a concluir que la relación entre la rapidez de iniciación y la rapidez de polimerización no es lineal y la relación con la concentración de monómero es directa.

1. 2 Polimerización viva

Cuando se habla de una polimerización viva se hace referencia a aquellas en las que la parte encargada del crecimiento de la cadena polimérica está formada por grupos orgánicos iónicos o cargados. Ya más específicamente en la polimerización aniónica los grupos correspondientes son los llamados carbaniones y en la catiónica es turno para los carbocationes.

El estudio realizado hasta el momento de los mecanismos de la polimerización aniónica no son a la fecha tan comprendidos como los del proceso vía radicales libres. En el medio de reacción las especies que se adicionan son por lo regular catalizadores inorgánicos y monómeros orgánicos lo que genera un sistema de reacción heterogéneo o multifase.

De las características principales de estos sistemas es el generar polímeros de muy alto peso molecular involucrando velocidades de reacción extremadamente altas, que hacen complicado realizar estudios cinéticos.

En el mecanismo cinético del proceso de polimerización iónica en el paso de iniciación se sabe que tiene como detonante principal, para el comienzo del crecimiento de la cadena, la transferencia de un ión o de un electrón para o del monómero, con la formación de un par iónico.

Si el sistema de polimerización cuenta con un medio de reacción de baja constante dieléctrica el contra-ion del par iónico se mantiene cercano al extremo de la cadena creciente durante todo su tiempo de vida.

Se han llegado a detectar algunas veces de manera experimental algunas estructuras posibles en el medio de polimerización como pares iónicos enlazados o en contacto, pares



iónicos solvatados o separados por el disolvente y algunas veces iones libres que pueden ser distinguidos en la polimerización o incluso pudiendo convivir en equilibrio.

A diferencia de la polimerización vía radicales libres, en la etapa de terminación de una polimerización iónica no se presenta la reacción entre dos cadenas crecientes debido a sus cargas, lo que se presenta regularmente es la reacción unimolecular de una cadena con su contraión, o una reacción de transferencia generando especies demasiado débiles o poco reactivas para continuar propagándose. Además otra diferencia con la polimerización vía radicales libres, ocasionada por el mecanismo de reacción, es el efecto del oxígeno que a diferencia de su papel como retardador de la polimerización aniónica provocada por la generación de peróxidos o hidroperóxidos en la reacción por radicales libres tiene muy poca influencia en la polimerización.

Pero por otro lado este tipo de polimerización es tan susceptible a otras impurezas que puedan llegar a neutralizar al catalizador, que muchos compuestos aromáticos, heterocíclicos, olefinicos o acetilénicos retardan o terminan la polimerización iónica.

Con todas estas diferencias la de mayor distinción con respecto a su contraparte la polimerización por radicales libres es que la polimerización iónica presenta velocidades de reacción extremadamente altas y temperaturas de polimerización bajas usualmente por debajo de 0°C.



1.2.1 Polimerización aniónica

La manera en que la polimerización aniónica se dio a conocer es de manera empírica al igual que muchos otros avances de la humanidad, se comenzaron a generar polímeros por este mecanismo debido a la observación que se había alcanzado a hacer de la posibilidad de polimerizar ciertos dienos por medio de metales alcalinos desde principios de este siglo; el mecanismo fue explicado posteriormente. Es en 1830 cuando se comienza a hablar de la posibilidad de polimerizar el etileno a baja presión con derivados órganolitiados.^{6,7}

En una carrera ya declarada para entonces en la obtención de diferentes materiales poliméricos es en 1936 cuando Scout demuestra que el complejo formado por el sodio y el naftaleno en tetrahidrofurano inicia la polimerización del 1,2-dihidronaftaleno, y es sobre todo Szwarc hasta 1956 quien logró explicar los mecanismos de la polimerización aniónica de una manera lógica, alcanzando ya desarrollos tales como la polimerización del isopreno con catalizadores de litio para producir el primer elastómero que asemeja al hule natural.^{8,9} La importancia a la fecha de la polimerización aniónica radica en ser el mejor método y en ocasiones el único para la obtención de polímeros monodispersos y de copolímeros en bloque y/o acoplados y además con configuración controlada.

1.2.1.1 Iniciación

Es importante señalar en este punto que este mecanismo no es solamente de naturaleza iónica, de igual manera se encuentra el fenómeno de coordinación. En la iniciación de la polimerización aniónica es posible llegar a observar dos formas diferentes de proceder:

- 1 Por medio de bases¹⁰
- 2 Por transferencia electrónica¹¹



Bases

Este mecanismo consiste en el ataque directo de una base de Lewis al doble enlace del monómero, llegando a formar un carbanión que comienza la polimerización realmente al reaccionar con más unidades monoméricas:

Se puede entender entonces que este mecanismo depende de una manera vital de la reactividad propia del monómero para tener la fuerza necesaria para generar la iniciación de la reacción de polimerización aniónica. Otro factor que también influye es la temperatura, además la polaridad del disolvente y la naturaleza del ión asociado llamado contra-ión.

Transferencia electrónica

Para este proceso el punto importante radica en formar un anión radical capaz de iniciar, separada o simultáneamente la polimerización por un radical o de manera aniónica. Es decir que primero se va a tener la formación de un radical anión, este generalmente dimeriza debido a una recombinación del radical originando un dianión que propicia la polimerización, promoviendo la generación de moléculas con dos extremidades aniónicas asociadas a dos iones metálicos.

Por lo general la transferencia se lleva a cabo por la formación de un intermediario altamente reactivo de entre los cuales los más usados son los productos de adición de metales alcalinos junto con los hidrocarburos policíclicos como el naftaleno o el bifenilo, estos productos presentan como característica generalmente un color fuerte resultante de la captura del electrón periférico del metal alcalino por parte del hidrocarburo



1.2.1.2 Propagación

Para este tipo de polimerización se puede encontrar que la propagación de la cadena llega a ser fuertemente afectada por la naturaleza del enlace carbono-metal alcalino, en donde las constantes de velocidad dependen a la vez del ión metálico que se encuentre asociado y de la naturaleza del disolvente donde su constante dieléctrica es responsable de los fenómenos de solvatación, además de esto el proceso de propagación se encuentra íntimamente relacionado a la estructura que presente el monómero.

1.2.1.3 Terminación

Por años se ha dado por entendido que en el caso de las polimerizaciones vivas no existe una etapa de terminación, es decir los polímeros quedan activos y latentes para seguir su crecimiento al adicionar más monómero a la reacción, tal es el caso que esta es la manera en que se generan los bloques en un copolímero, pero con todo esto partiendo de la idea de que una reacción de terminación consiste en la destrucción de un centro activo estas reacciones son susceptibles de ser desactivadas por impurezas, como pueden ser las sustancias donadoras de protones, como el agua, alcoholes, ácidos o tioles, siendo también agentes desactivadores el oxígeno y el gas carbónico, además también se puede terminar la reacción por reacciones internas entre grupos funcionales del monómero y los centros reactivos o por transferencia de carga sobre el disolvente de la reacción.

1.2.2 Polimerización catiónica

De este mecanismo de polimerización se conoce todavía mucho menos, pero se sabe que es en 1886 cuando Berthelot reporta la polimerización del estireno por la acción de ácido



sulfúrico. Mas adelante es en trabajos importantes con catalizadores Friedel Kraft en 1925 y en 1930 por Staudinger que ya se realizan trabajos sistemáticos y anteriores a los de la polimerización aniónica.^{12, 13, 14}En la actualidad los resultados obtenidos son pobres y mucho menos avanzados que para la polimerización aniónica, más que nada debido a las dificultades teóricas para interpretar la gran variedad de resultados obtenidos.

Un buen ejemplo de las posibilidades de este mecanismo de polimerización es el isobutileno o isobuteno que puede ser polimerizado fácilmente en forma catiónica con catalizadores de tipo ácidos de Lewis, es decir aceptores de electrones tales como: BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_5 , FeCl_3 , esta polimerización se lleva a cabo en pocos segundos a $-100\text{ }^\circ\text{C}$ y es extremadamente exotérmica, produciendo un polímero completamente lineal.



Polimerización Radicalica Controlada

2. Polimerización Radicálica Controlada

Esta técnica de polimerización, relativamente muy nueva, se ha desarrollado en los últimos años de manera intensiva debido a los buenos resultados que se han obtenido para una gama determinada de polímeros¹⁵. El atractivo de su investigación y desarrollo se genera en la obtención de polímeros que en varios casos igualan en sus características básicas como pesos moleculares y curvas de distribución a los polímeros obtenidos por polimerización aniónica y con la añadidura de tener sus propias ventajas en síntesis. En otras palabras se han alcanzado polidispersidades tan estrechas como en las técnicas de polimerización llamadas vivas conocidas de tiempo atrás, y con la ventaja que en este nuevo método, la contaminación por sustancias polares como el agua y el oxígeno no repercute tan fuertemente en la síntesis como en las técnicas iónicas, lo cual tiene una gran repercusión económica en los procesos industriales; de hecho uno de los sistemas de polimerización tan estudiado como la polimerización en emulsión es una técnica más de trabajo para la polimerización radicálica controlada¹⁸.

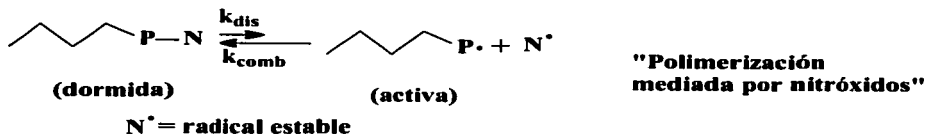
Al hablar del método de CRP (controlled radical polymerization) se está haciendo referencia a una serie de técnicas cuyo principio está fundamentado en una serie de transformaciones reversibles que pueden ser realizadas o estimuladas por vía térmica, química o fotoquímica de ciertas especies a las que se les denomina durmientes^{16, 17, 19}.

El objetivo de estas especies en el medio de reacción es trabajar de manera controlada dentro de un equilibrio activo o dinámico que se genera entre las especies durmientes y activas, donde gracias a una baja concentración de las especies activas se trata de evitar la



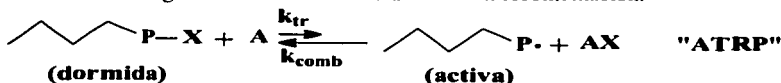
existencia de reacciones secundarias o de reacciones de terminación. Todo dentro del principio de tener una iniciación rápida con lo cual el crecimiento de las cadenas sea uniforme y por consecuencia la polidispersidad sea menor a la conseguida en radicales libres normal.

Los diferentes mecanismos de las técnicas basadas en el método de activación reversible de especies durmientes los describen las tres siguientes ilustraciones.



Disociación-recombinación

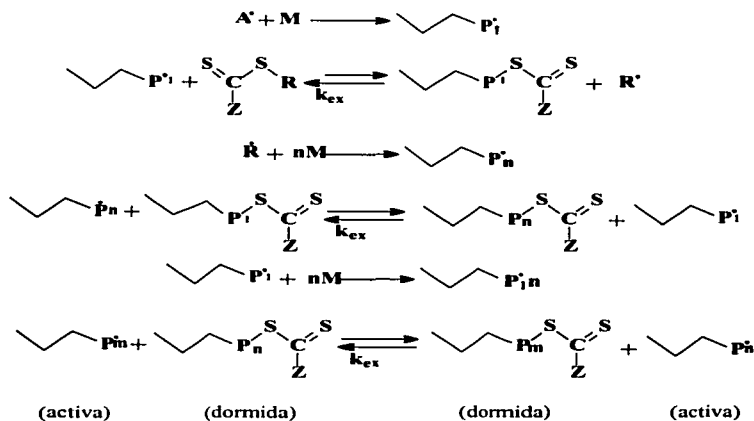
Figura 2.1. Mecanismo de disociación-recombinación.



Transferencia de átomos

Figura 2.2. Mecanismo de transferencia de átomos.

ESTE CON
 SELLA DE ORIGEN



"RAFT"

Adición Reversible por Transferencia y Fragmentación de cadenas

Figura 2.3. Mecanismo de adición reversible por transferencia y fragmentación de cadenas.

Es importante señalar que el mismo mecanismo de disociación-recombinación es también aplicable a la polimerización por especies organo-metálicas.

2.1 Mecanismo ATRP
(Atom Transfer Radical Polymerization)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al hablar específicamente del mecanismo de ATRP sé esta haciendo referencia en particular a un equilibrio muy rápido entre dos diferentes estados de oxidación de la misma especie o complejo que contiene el metal de transición, este ciclo es el que provoca que se active y desactive el radical proveniente del iniciador, para posteriormente realizar la misma acción con el radical de crecimiento por transferencia de un átomo de halógeno^{20, 21}. Al generar un rompimiento del enlace carbono halógeno C-X de la molécula de iniciador se genera el respectivo radical de iniciación R[•], y la contraparte genera la especie oxidada del metal de transición perteneciente al complejo metálico Mⁿ⁺¹.



El mecanismo de polimerización lleva el siguiente proceso, en un primer paso el radical inicia la polimerización que se comenzará a propagar con una constante de rapidez k_p , este paso prosigue hasta que suceda una reacción de terminación ya sea por acoplamiento o por desproporción k_t o por desactivación del complejo metálico k_d , aquí es donde se comienzan a observar las ventajas de la técnica ya que al tener un equilibrio entre la especie durmiente y la especie activa, al estar desplazado este equilibrio a la especie durmiente $k_d \gg k_a$ la terminación por acoplamiento que es la que domina el mecanismo en esta etapa de la polimerización se hace prácticamente cero y es eliminado este término del mecanismo^{22, 23}.

Es necesario para el buen funcionamiento de la técnica de ATRP el lograr un buen control de la constante de equilibrio $K = k_d/k_p$, junto con una buena velocidad de intercambio dinámico que forman parte en el mecanismo de reacción, es decir la constante de activación k_a y de desactivación k_d , ya que estos involucran un efecto directo en el valor final de la polidispersidad y en el número de cadenas involucradas en la terminación de la polimerización k_t ²⁴.

Por estudios de varios autores se ha llegado a determinar que el mecanismo en el que se basa la polimerización ATRP para la obtención de mejores resultados depende de la concentración en el estado estacionario de radicales en crecimiento y de la relación de velocidades de propagación y desactivación. El mecanismo con el cual se lleva a cabo el proceso reversible ATRP es el denominado "inner-sphere electrón transfer", el cual es conocido por mecanismos ya estudiados antes de transferencia de halógenos entre compuestos de coordinación.

El papel que desarrollan los complejos del metal de transición en el mecanismo ATRP es tan vital como decir que estos son los que determinan la quimio-selectividad en la adición



del radical, además de la velocidad en que se dará el proceso, dependiendo de la estabilidad del radical generado²⁵.

Es decir que la definición del ligante adecuado en la síntesis de los nuevos catalizadores a desarrollar es el paso importante para llegar a controlar el balance estérico-electrónico que permita obtener la selectividad necesaria para forzar al complejo a transferir un electrón que se necesita para iniciar el mecanismo ATRP y no la transferencia de un par de electrones²⁶.

Es decir que al evitar la transferencia del par de electrones se logra evitar una adición oxidativa del catalizador lo cual provocaría la pérdida de la actividad catalítica de la especie²⁷.

En la mayoría de los casos en la actualidad los catalizadores empleados en las polimerizaciones radicálicas vía ATRP solamente han utilizado compuestos con metales de transición de los grupos 6(Mo)²⁸, 7(Re)²⁹, 8(Fe,Ru)³⁰, 9(Rh)³¹, 10(Ni, Pd)³² y 11(Cu)³³. Este grupo de metales de transición siempre ha presentado la característica de tener buena actividad catalítica y además diversos trabajos mencionan un buen control en el crecimiento de las cadenas poliméricas generando pesos moleculares, aunque todavía bajos, con distribuciones estrechas.

Esta técnica es aplicable a una gran cantidad de monómeros vinílicos, para los cuales se han obtenido polidispersidades en el rango de 1.1 a 1.2³⁴. Los metales de transición que se utilizan con mayor frecuencia son los de Cu(I), Ni(II) y el Ru(II), pero de estos y los mencionados anteriormente se ha encontrado que los catalizadores más versátiles son los basados en cobre.



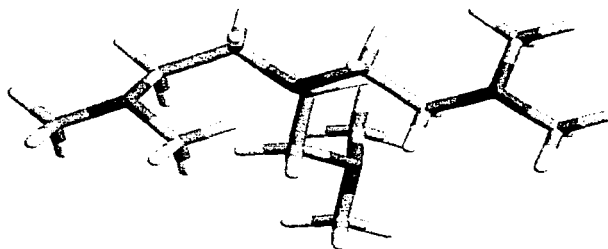


Figura 2d. Tris[2-(dimetilamino)etil]amina (TREN)]

El compuesto presentado TREN que sirve para acomplejar al CuBr funciona como un buen catalizador para la polimerización de acrilatos en conjunto con el etil 2-bromopropionato, según resultados de J. Xia y K. Matyjaszewski para el acrilato de butilo y el acrilato de metilo, quienes obtuvieron polímeros con PM de 15,000 con 50% de conversión y PD de 1.1 por mencionar algún ejemplo.

2.2 Mecanismo RAFT ***(Reversible Addition-Fragmentation chain-Transfer)***

El principio de funcionamiento de la técnica es la transferencia reversible de cadena vía adición fragmentación, esta adición-fragmentación reversible de las cadenas se realiza gracias a un agente de transferencia (regulador) que presenta una alta constante de transferencia con una relativa estabilidad del radical, es decir se habla nuevamente de un equilibrio desplazado hacia la especie dormida^{35, 36}.

Una de las grandes novedades de esta técnica es la posibilidad de generar bloques con tamaños predeterminados con gran precisión dependiendo solamente de alcanzar rápidamente los equilibrios en el proceso de polimerización, es decir se pueden generar bloques no solamente del tipo AB o ABA, además se pueden generar tribloques solamente

realizando la polimerización en dos pasos y además polímeros de arquitectura molecular compleja.

Los primeros intentos de obtener reguladores con este mecanismo de funcionamiento como agentes de transferencia para la polimerización de acrílicos fueron hechos por E. Rizzardo y G. Moad, quienes comenzaron con el grupo de CSIRO (Commonwealth Scientific Research Organization, *Molecular Science group, Clayton South MDC, Australia*) ha estudiar la eficiencia de los compuestos azufrados del tipo (Z-C(S)S-R) donde se introducen como Z grupos capaces de activar el enlace C=S, siendo uno de los más estudiados el grupo fenilo^{37, 38}.

La importancia de estos grupos R es muy alta ya que son los encargados como grupo saliente de activar la polimerización y generar la propagación del polímero en crecimiento. Con diferentes trabajos se ha observado que grupos salientes con resultados ligeramente mejores que otros son el cumilo y el cianoisopropilo en el caso de polimerización de metacrilatos, aunque el cumilo presenta problemas de retardación debido a una menor rapidez de propagación en comparación con el segundo^{39, 40, 41}.

Los mismos grupos de trabajo se han encargado de evaluar desde ditiocarbamatos, ditiocantatos y tritiocarbamatos, que son ditiocompuestos con una estructura semejante (Z-C(S)S-R) en donde se manipula Z para que contenga heteroátomos, (NR₂, OR y SR)^{42, 43}.

En los resultados que obtuvieron de estos trabajos encontraron que los grupos donadores con N y O presentaban eficiencias demasiado bajas atribuidas a la generación de especies canónicas que se formaban por la deslocalización de pares solitarios al azufre provocando la desactivación del ataque al grupo tiocarbonilo, por lo que prosiguieron con la síntesis ahora de ditiocarbamatos donde el par de electrones del nitrógeno estuviera involucrado en



un sistema aromático para evitar la deslocalización al átomo de azufre, estos nuevos compuestos mostraron una mejor eficiencia en la polimerización RAFT⁴⁴.

Se ha encontrado recientemente que los tritiocarbamatos donde $Z = SR'$ al presentar una doble funcionalidad han sido adecuados para la síntesis de tribloques del tipo ABA, en un proceso en dos pasos, además se han estudiado los comportamientos de los compuestos fosforil o tiofosforil ditiol diéster⁴⁵.

2.3 Mecanismo Iniferters (*INI*tiators-*transFER* agents-*TER*minator*S*)

El término Iniferters consiste en una abreviación de la descripción del tipo de trabajo que realiza este grupo de controladores en su funcionamiento, este trabajo consiste en la iniciación ya sea térmica o fotónica del monómeros vinílicos, comenzando con el crecimiento de la cadena con un mecanismo semejante al de NMP que consiste en la activación y desactivación del radical de propagación, aunque la diferencia con respecto a la técnica de nitroxidos es que la misma especie controladora participa en la terminación del crecimiento de la cadena.

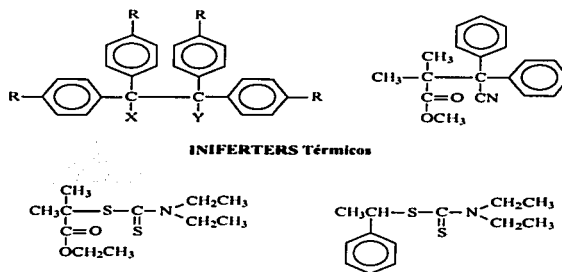


Figura 2.5. Controladores tipo Iniferters.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Hace mas de 60 años se observó que el tetrafeniletano sustituido con dos grupos CN (ciano) se disociaba en dos radicales libres que podian trabajar como iniciadores en la polimerización por radicales libres. Otsu fue el primero en introducir el término iniferters reportando la polimerización de metil metacrilato iniciada con iniferters térmicos y poco después con foto-iniferters. La dificultad de la técnica es la rapidez de conversión tan lenta, está reportada la obtención de oligómeros de MMA (concentración muy alta de controlador) iniciada a 50°C con dietil 2,3-diciano-2,3-difenil succinato como iniferter en un tiempo de 13.2 horas y apenas un 90% de conversión, aunque con una polidispersidad de 1.24⁴⁶.

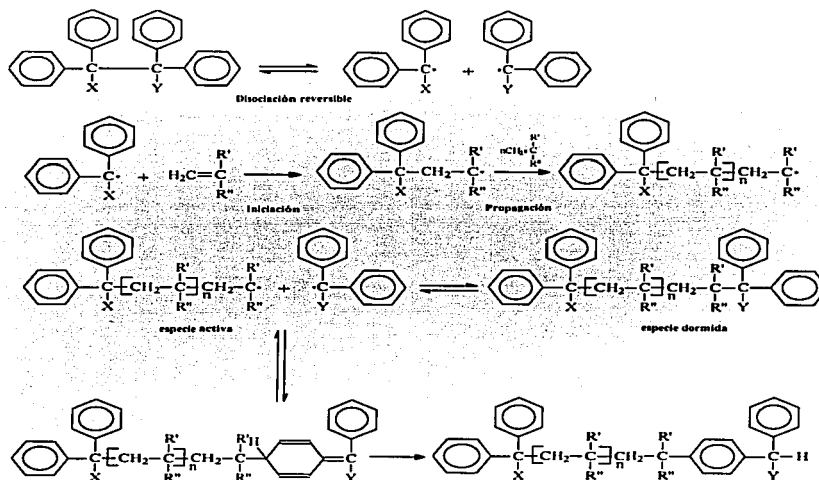


Figura 2.6. Esquema de reacción de los controladores tipo Iniferter.

Otra gran diferencia de la técnica con respecto a las anteriores es que los mismos controladores tipo iniferters pueden participar en la terminación de las cadenas dormidas, esto debido a que en la técnica de nitróxidos se obtiene un radical estable que actúa solo como mediador, es decir no tiene la capacidad de iniciar una polimerización y por lo mismo tampoco de terminarla, en cambio el radical generado por el iniferter tiene igual actividad. Una ventaja más de la técnica es la posibilidad que ofrece de colocar grupos funcionales finales o colgantes con la capacidad de contribuir a la generación de polímeros ramificados o tipo peine.

2.4 Mecanismo NMP (Nitroxide Mediated Polymerization)

El desarrollo de esta técnica iniciada por M. Georges en 1994 surge de la idea principal de generar un mecanismo químico en la polimerización que asemeje a una polimerización viva; es decir, que permita hablar de una polimerización “semi-viva” o controlada, tratando de lograr esto con una modificación en el mecanismo de polimerización de radicales libres convencional al introducir una especie química denominada de manera general nitróxido^{47,48, 49}.

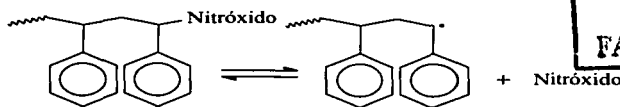
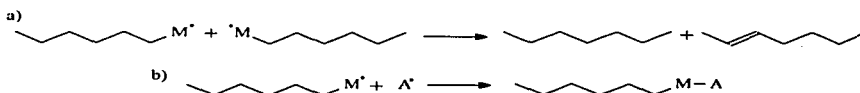


Figura 2.7. Trabajo del nitróxido.

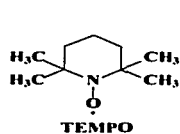
El nitróxido es introducido junto con las otras especies químicas tales como monómeros, iniciadores etc. en el medio de polimerización provocando una reacción con una terminación reversible, que es generada por la alta estabilidad como especie propia de su

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

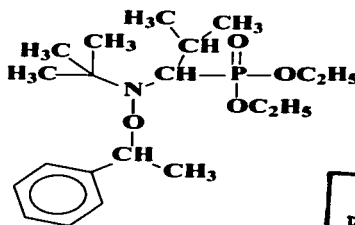
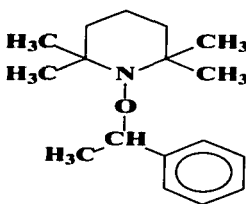
radical. Este enlace reversible favorece en principio el que exista una baja concentración de cadenas con radicales libres en crecimiento evitando que se puedan generar los mecanismos de terminación que son reacciones no deseadas como la terminación por desproporción o combinación o también la transferencia de cadena^{50, 51, 52}.



A diferencia de otras técnicas, en la técnica de polimerización mediada por nitroxidos así como en RAFT se continúan utilizando iniciadores convencionales de radicales libres para comenzar la polimerización pero ya con la presencia de radicales nitroxido, o también se puede comenzar por medio de iniciadores unimoleculares, las llamadas alcoxiaminas, las cuales se descomponen con un rompimiento homolítico en un radical estable nitroxido y un radical que permita la iniciación de la polimerización⁵³⁻⁵⁷.



Radicales Nitroxido



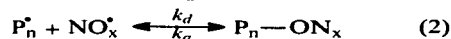
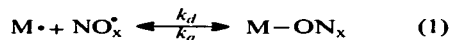
Alcoxiaminas Funcionalizadas

Figura 2.8. Alcoxiaminas funcionalizadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Existe una gran variedad de radicales nítróxido los cuales se ha observado presentan diferentes comportamientos que se han tratado de relacionar con su estructura^{46, 58}.

Como se mencionó anteriormente al resumir el mecanismo, el funcionamiento principal de la técnica consiste en la reducción significativa de los radicales libres, una consecuencia de este hecho da como resultado el decaimiento de la concentración de radicales activos o de crecimiento que provoca que aumente considerablemente el tiempo de la polimerización⁵⁹.



Como se puede ver en las ecuaciones químicas (1) y (2) el radical estable al asociarse y disociarse permite la disminución de radicales activos, estas dos reacciones representan el mecanismo general de trabajo del nítróxido, a partir de la suposición de que la constante de equilibrio entre el acoplamiento-desacoplamiento del radical estable y del radical activo este es independiente del tamaño del radical activo (ya sea de un eslabón ó de n eslabones) y es solo dependiente de la actividad del nítróxido (tiempo en que permanece estable el radical como especie química independiente), va a sugerir que la constante de equilibrio de estas reacciones es un valor representativo del nítróxido.

$$K = k_a / k_d = [P^*] [X^*] / [P-X] \quad (3)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esto ha llevado a trabajar en el desarrollo de radicales mediadores que presenten una velocidad de polimerización mayor; es decir un equilibrio más rápido entre la especie activa y la especie dormida (el radical acoplado al nítróxido), en este desarrollo bastantes de estos nítróxidos examinados como radicales-mediadores pueden presentar menores



tiempos para llegar a conversiones mas altas, pero han sufrido por el control incompleto tanto de iniciación como de terminación reversible en el crecimiento de la cadena⁶⁰⁻⁶⁴.

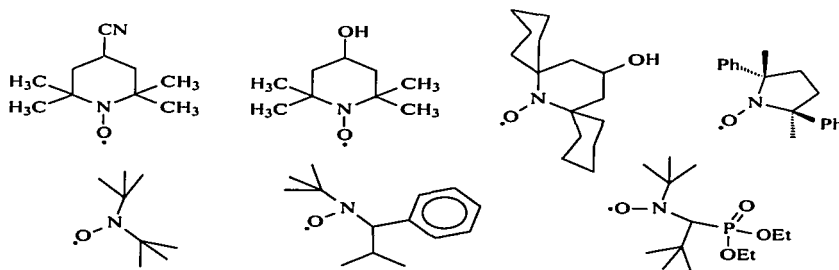


Figura 2.9. Nitróxidos.

El TEMPO que es el nombre abreviado del 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi para uno de los pocos nitróxidos comerciales es con el cual se comenzó a trabajar por su disponibilidad inmediata, este ha sido hasta el momento el nitróxido más empleado para estudios, junto con este se utilizó el estireno y sus similares como monómero de prueba, dando muy buenos resultados, pero al mismo tiempo se descubrió que para otra familia de monómeros que son polimerizados por la técnica de radicales libres, los que presentan un grupo acrílico en su estructura no se tuvo éxito^{65, 66}.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Aún así con los buenos resultados obtenidos con el estireno se estimuló la modificación y creación de nuevas estructuras de nitroxidos, en algunos casos con resultados más efectivos. Existen referencias en la literatura donde se menciona haber logrado polimerizar acrilatos con polidispersidades mas estrechas, pero no lo suficiente para lograr confirmar el carácter quasi-vivo o controlado de la polimerización^{67, 68}.

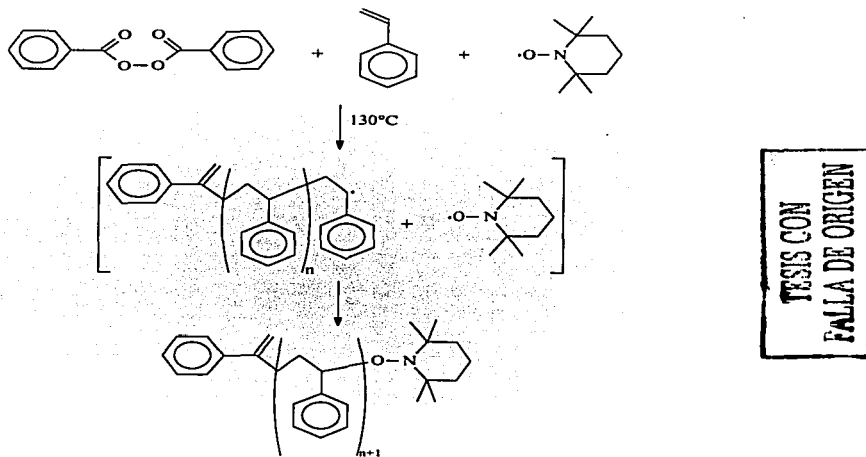


Figura 2.10. Esquema de reacción del TEMPO.

El TEMPO, como se puede ver en su representación, se trata de un nitroxido cíclico; este compuesto es comercial debido a su alta estabilidad con lo cual es muy socorrido en la construcción de curvas de calibración como estándar para la cuantificación de radicales libres en la técnica de resonancia paramagnética nuclear o de spin EPR, una variación que se realizó en la estructura de los nitroxidos buscando una mejoría en su desempeño fue el

sintetizar nitroxidos con estructuras acíclicas, las cuales presentan como principal cambio el contener un hidrógeno en el carbono en la posición alfa^{46, 72, 73}.

Con esta variación de nitroxidos están reportadas en la literatura las polimerizaciones controladas de una amplia gama de monómeros como el 1,3-dieno, acrilamidas y algunos acrilatos, pero con todo esto aun no ha sido posible la polimerización controlada con metilmetacrilato.

Se ha llegado a la conclusión muy acertada en la actualidad que no podrá ser posible la generación de nitroxidos capaces de controlar la polimerización de este tipo de monómeros si no se conoce de manera amplia y concisa el mecanismo de reacciones secundarias que se conllevan en la polimerización mediada por nitroxidos.

Este tipo de estudios ya se comienza a llevar a cabo, pero apenas se están realizando para nitroxidos determinados (con los que se tiene mas tiempo trabajando como el TEMPO, DEPN etc.) y para los monómeros con los que se ha tenido mejores resultados (estireno y monómeros similares) aún falta mucho trabajo por realizar.

Uno de los fenómenos que presenta la polimerización mediada por nitroxidos de estireno y ya muy estudiado, aunque todavía no concluido, es el efecto del radical persistente.

En este fenómeno lo que sucede es que al comenzar a existir reacciones no deseadas de terminación de las cadenas en crecimiento, disminuye la concentración de radicales activos en el medio de polimerización, pero la concentración de radicales estables (nitroxido) se mantiene e incrementa, esto provoca que exista un mayor número de trampas de radicales activos y comience a disminuir la rapidez de polimerización. Esto es una sencilla situación probabilística, el radical en crecimiento al ser liberado por el nitroxido comenzará a tener a



su alrededor una mayor concentración de radicales nitróxido no ocupados y una menor concentración de moléculas de monómero.

Como un punto importante cabe señalar que las temperaturas que se deben de utilizar en la polimerización mediada por nitróxidos son de 120-140 °C para el óptimo funcionamiento del nitróxido. Con una temperatura menor no habría suficiente activación y la polimerización tomaría más tiempo, además de ser menos controlado el crecimiento de las cadenas por no estar presentes en la concentración necesaria los radicales mediadores. Aún más, si la temperatura se disminuyera a 80 °C, para algunos nitróxidos el enlace no se lograría romper y el nitróxido solo actuaría como una trampa de radicales activos.

Una de las reacciones laterales que se ha detectado y ha sido ya estudiada es la reducción de los nitróxidos a hidroxiaminas, donde por transferencia de un átomo de hidrógeno de la cadena polimérica que se encuentra en crecimiento al radical nitróxido se genera un enlace insaturado C=C en la cadena, difícil de deshacer, pero además esta hidroxiamina puede transferir el hidrógeno a un radical en crecimiento terminando otra cadena, lo que provoca que la concentración de cadenas muertas aumente en el proceso y por añadidura aumente la polidispersidad.

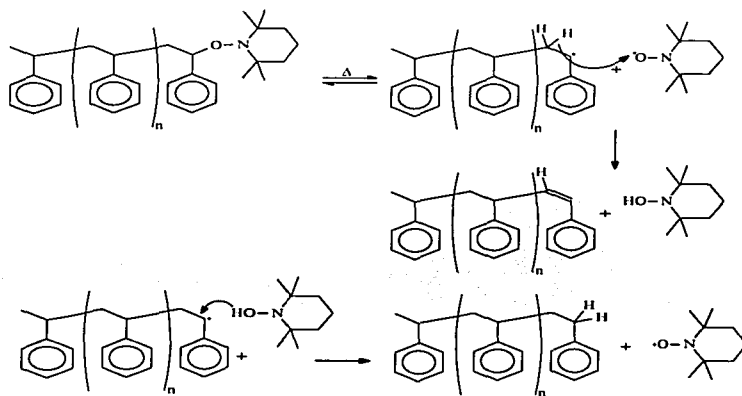


Figura 2.11. Reacciones secundarias (formación de hidroxiamina).

Al mencionar en un breve acercamiento la variedad de mecanismos que se generan al utilizar temperaturas de trabajo tan altas y tiempos de polimerización tan grandes se entiende la importancia que significa para la técnica NMP la optimización de temperaturas del proceso y tiempo del mismo, o el desarrollo de radicales nitróxidos capaces de trabajar a temperaturas menores y con transformaciones de la especie activa a la dormida y viceversa tan rápidas que se permita reducir significativamente el tiempo de polimerización⁷².

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Trabajo Experimental

3. Estudio cinético

La necesidad de conocer el mecanismo cinético correcto de la polimerización por radicales libres ha cobrado mayor importancia en la actualidad por el surgimiento de todas las nuevas técnicas de polimerización descritas anteriormente. Se ha vuelto vital el conocer completamente los pasos de reacción de la polimerización ya sea ATRP, RAFT, Iniferters o NMP para poder generar los materiales poliméricos con la estructura deseada.

Hablando ya de la técnica de polimerización de radicales libres mediada por nitroxidos, los grupos de trabajo en el ámbito mundial están enfocados en mejorar otro aspecto de esta técnica que es disminuir el tiempo de reacción para alcanzar altas conversiones en menos tiempo, Michael Georges reportó uno de los primeros trabajos de polimerización por radicales libres mediada con nitroxidos de estireno utilizando el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil mejor conocido como TEMPO, una molécula conocida por su radical estable y utilizada como estándar para generar curvas de calibración en análisis de radicales libres por resonancia electrónica de spin, este experimento generó como resultado un material con una polidispersidad de 1.12 con un tiempo de reacción de 26 horas para alcanzar el 60% de conversión.

Los nitroxidos utilizados en este trabajo son del tipo llamados de segunda generación, los cuales ya no presentan una estructura cíclica. Estos nitroxidos fueron generados en la UNAM por la Dra. Martha Albores y colaboradores, el método de síntesis se puede encontrar en la referencia citada (M. Albores), la fórmula general del compuesto se muestra en la siguiente figura⁸⁰.

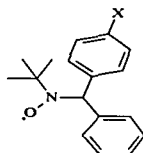


Figura 3.1.- Estructura general de los nitroxidos generados en la UNAM.

Los experimentos realizados son tanto para estireno y en un segundo término para el acrilato de butilo. La concentración de nitroxido-iniciador se evaluó con dos diferentes relaciones para observar una posible variación en el comportamiento de la cinética, solo en el caso del primer nitroxido correspondiente al no sustituido y nombrado UNAM 1, se realizó un estudio cambiando el iniciador convencional de radicales libres para también buscar cambios en la cinética ocasionados por la rapidez de disociación de la molécula de iniciador o por su estructura.

3.1 Descripción Experimental

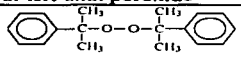
3.1.1 Experimento 1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El primer nitroxido evaluado es el no sustituido, en adelante se le nombrará UNAM1(*N*-tert-butil-*N*-(difenil-metil)-*N*-óxido), utilizando estireno y acrilato de butilo, ambos conseguidos de Aldrich, con una pureza del 98% en peso y purificados con los métodos convencionales, en primer término una destilación a vacío y para el estireno además un lavado con una solución de NaOH al 10% en peso con una relación de una parte de monómero por dos partes de solución. Los iniciadores utilizados fueron obtenidos de Akzo, el AIBN (2,2'-Azobis(isobutironitrilo)) en polvo con una pureza del 99%, el Trigonox 201 (di-tert-amil peróxido) con una pureza del 95% y el Trigonox C (tert-butil peroxibenzoato)

con una pureza del 98% con las estructuras y constantes de Arrhenius mostradas en la siguiente tabla.

Tabla 1. Estructura y parámetros cinéticos de los iniciadores utilizados.

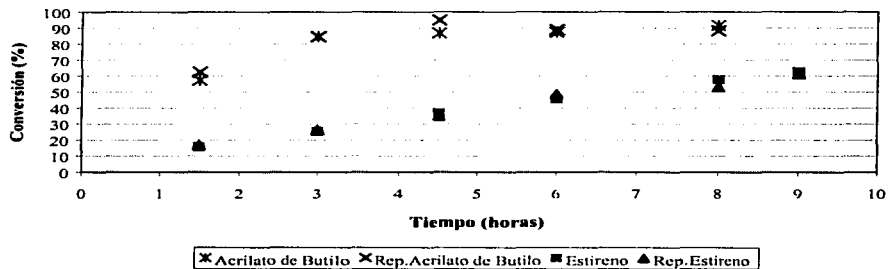
Iniciador	PM	Datos de vida media			Constante A (s ⁻¹)	Constante E _a (kJ/mol)
		0.1 Hrs.	1.0 Hrs.	10 Hrs.		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$	164.2	101°C	82°C	64°C	2.89E+15	130.23
2,2'-azobis(isobutironitrilo)						
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C}_2-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	174.3	150°C	128°C	108°C	4.02E+15	148.35
di-tert-amil peróxido						
	194.2	142°C	122°C	103°C	2.23E+16	151.59
Tert-butil peroxibenzoato						

Los experimentos para ambos monómeros se realizaron por duplicado para corroborar el comportamiento en un mismo tiempo en el equipo Parallel Pressure Reactor (PPR) de Symyx™ localizado en el Centro de Investigación y Desarrollo del grupo DESC en Lerma, Estado de México, las cinéticas se realizaron en viales de 5 ml. con una agitación de 110 rpm, la polimerización se lleva a cabo en un sistema inerte con atmósfera de nitrógeno generado por dos purgas de 3 minutos cada una, en un sistema en masa con 2 grs. de material aproximadamente, la adición del iniciador se realiza al alcanzar la temperatura que para todos los experimentos se fijó en 120°C. Para el caso de las gráficas siguientes, correspondientes a los experimentos donde se utilizó un solo iniciador, la diferencia de ambos iniciadores es que el AIBN es un iniciador que requiere menor energía para disociarse (ver Tabla 1), lo cual quiere decir que generará los radicales de iniciación rápidamente (aproximadamente descomposición total en diez minutos a la temperatura) y el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Trigonox 201 que requiere una mayor energía (ver Tabla 1) para su disociación lo cual simula el estar generando lentamente los radicales de iniciación (dos horas aproximadamente a la temperatura de trabajo), en la misma gráfica se pueden observar tanto la cinética correspondiente para estireno como para acrilato de butilo.

Cinética con iniciador AIBN



Cinética con iniciador Trigonox 201

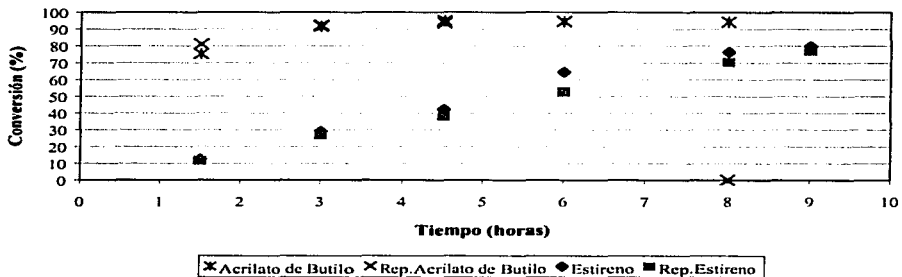


Figura 3.2. Comportamiento cinético para estireno y acrilato de butilo usando como iniciadores a) AIBN y b) Trigonox 201.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Como se puede apreciar ya en las gráficas de la Fig. 3.2, el comportamiento que presenta la cinética de acrilato de butilo indica un disparo desde el inicio en la conversión, es decir, no lleva control alguno en el crecimiento de las cadenas, muy diferente al caso del estireno que presenta una conversión gradual, estas ideas se pueden corroborar al graficar las medidas de peso molecular que se realizaron para la cinética.

El peso molecular se determinó en un GPC-LS de Symyx™ en las instalaciones del CID en Lerma, Estado de México, las gráficas con los resultados se presentan en la siguiente figura.

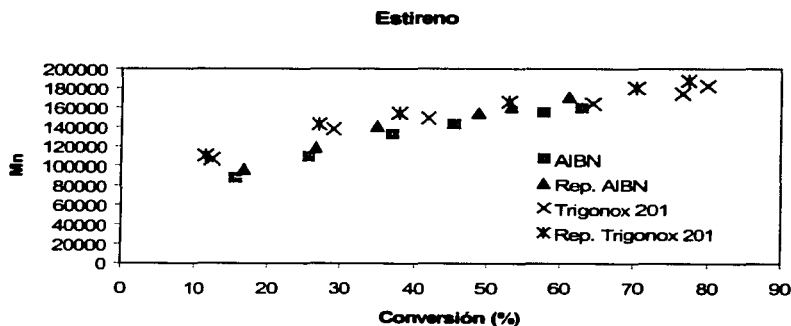


Figura 3.3. Mn vs conversión con el nitróxido UNAMI.

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN



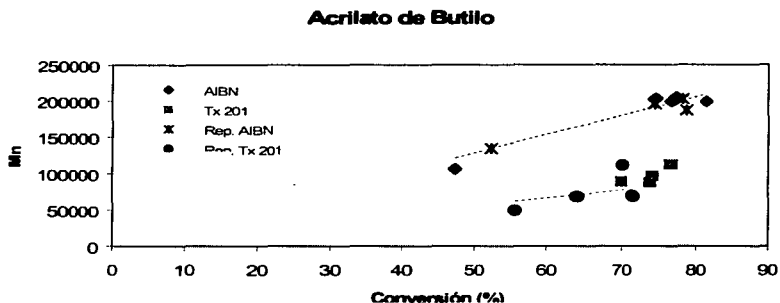


Figura 3.4. Mn vs conversión con el nitróxido UNAM1.

Como se puede constatar en la gráfica de la Fig. 3.3 el control que se presenta sobre la reacción de estireno es pobre, los valores de polidispersidad para ambos experimentos oscilan desde 1.48 hasta 1.53, aun así este resultado es bueno considerando la baja concentración de nitróxido con que se realizó el experimento. Para comparar los resultados experimentales obtenidos con este nitróxido, se realizó el mismo diseño experimental para un nitróxido comercial como lo es el 4-oxo-TEMPO o (4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxyl) para así también estudiar el comportamiento con el acrilato de butilo. El diseño experimental sigue las mismas concentraciones que para el nitróxido UNAM1, una concentración de iniciador del 0.01% en peso con relación a la cantidad de monómero, una relación de nitróxido/iniciador de 1.3, las condiciones del experimento son las mismas, en viales de 5 ml se trabajó un sistema de polimerización en masa con dos gramos de material y con una agitación de 110 rpm's. Los resultados cinéticos se muestran a continuación en una gráfica de conversión contra tiempo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estireno AIBN/4-oxo-TEMPO

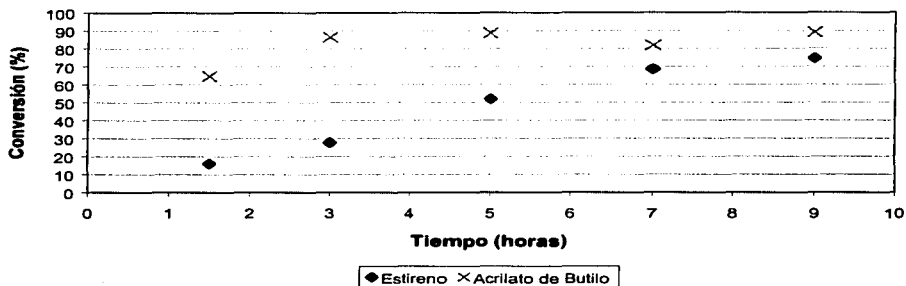


Figura 3.5. Cinéticas del sistema 4-oxo-TEMPO-AIBN.

Estireno Trigonox201/4-oxo-TEMPO

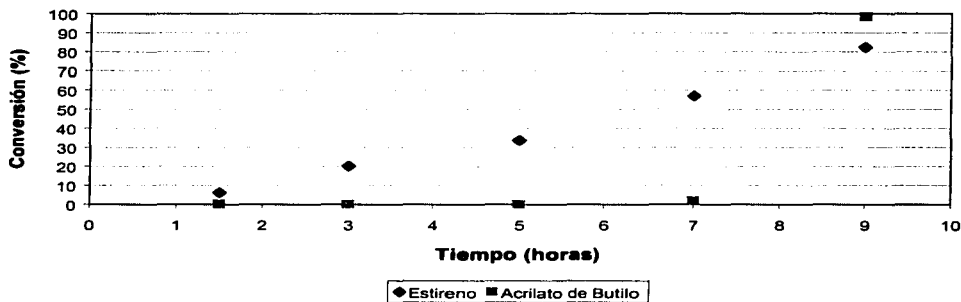


Figura 3.6. Cinética del sistema 4-oxo-TEMPO-Trigonox201.

Los resultados demuestran un comportamiento semejante entre el 4-oxo-TEMPO y el nitróxido UNAM1 para el estireno, pero ambos demuestran un mal comportamiento para el

acrilato de butilo, aún así se pueden determinar pequeñas diferencias entre el comportamiento de ambos con la siguiente gráfica.

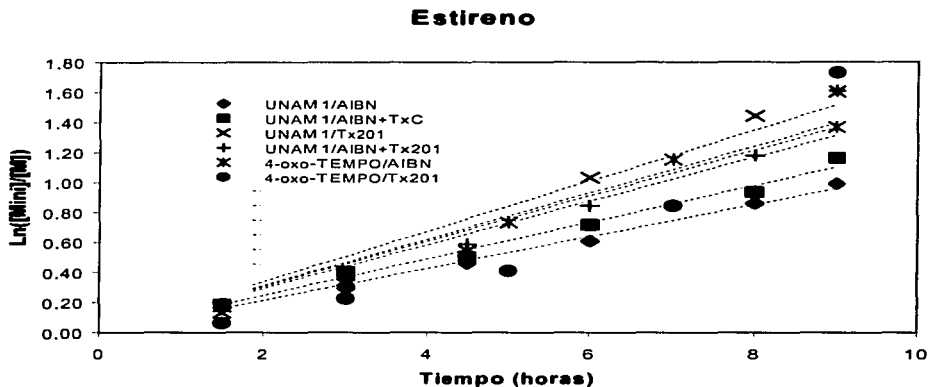


Figura 3.7. Logaritmo de conversión para UNAM 1 y 4-oxo-TEMPO con diferentes iniciadores.

La gráfica de la figura 3.7 da una idea de la rapidez de polimerización para cada uno de los experimentos, como se puede observar en la Tabla 2, además se incluyen los resultados de dos experimentos más, estos dos experimentos son una polimerización radicalica a partir de un cóctel de iniciadores, el objetivo principal de esta mezcla es el tener en el medio de polimerización un iniciador que genere rápidamente sus radicales para la iniciación, y otro iniciador con una temperatura de trabajo mayor para que genere sus radicales lentamente a lo largo de la polimerización para evitar el efecto del radical persistente y que se vuelva demasiado lenta la polimerización cuando aumente la concentración de nitróxido libre.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 2. Valores de rapidez de polimerización para todos los experimentos.

Experimento 1	Rapidez inicial de polimerización
UNAM1-AIBN	0.1044 s ⁻¹
UNAM1-Tx201	0.1567 s ⁻¹
4-oxo-TEMPO-AIBN	0.152 s ⁻¹
4-oxo-TEMPO-Tx201	0.1461 s ⁻¹
UNAM1-AIBN+Tx201	0.1428 s ⁻¹
UNAM1-AIBN+TxC	0.1253 s ⁻¹

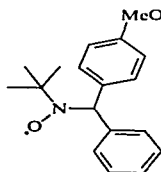
Estos experimentos se realizaron para analizar el comportamiento cinético de la polimerización tratando de evitar el efecto de radical persistente, es decir que en un principio se generen todos los radicales del iniciador de menor energía de disociación y que cuando después de un tiempo los radicales nitróxido libres comiencen a aumentar su concentración hasta volver muy lenta la polimerización, con el segundo iniciador que requiere una mayor cantidad de energía para generar sus radicales se logre evitar el efecto de radical persistente al ocupar los radicales nitróxido libres.

Debido al comportamiento presentado tan similar para la polimerización de estireno con el 4-oxo-TEMPO y el nitróxido UNAM1, y al pobre control que ambos presentaron con el acrilato de butilo se continuó con la prueba de los otros dos nitróxidos generados en la UNAM para buscar diferencias en el comportamiento al cambiar el sustituyente en el anillo aromático de acuerdo a la fórmula presentada anteriormente⁸⁰.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.2 Experimento 2

El segundo nitróxido nombrado UNAM2 (*N*-*tert*-butil-*N*-[(4-metoxi-fenil)-fenil-metil]-*N*-óxido) con la estructura presentada en la figura 3.8 se evaluó nuevamente para estireno y acrilato de butilo, los experimentos se continuaron utilizando solamente el AIBN como iniciador, como se menciona anteriormente este es un iniciador de tipo di-azo que se disocia rápidamente a la temperatura de trabajo, es preferible utilizar un iniciador que se descomponga rápidamente para favorecer el control de la polimerización al iniciar el crecimiento de todas las cadenas simultáneamente y de esta forma generar un crecimiento de las mismas o propagación del polímero uniforme para obtener bajas polidispersidades en el material final, por este criterio se decidió continuar trabajando únicamente con el AIBN y no con el Trigonox201.



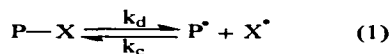
ENCAS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.8. Nitróxido UNAM 2.

Los experimentos se realizaron utilizando una formulación del 0.01% en peso de iniciador con relación a la cantidad de monómero y con la relación de 1.3 de UNAM2/AIBN de acuerdo a lo que se maneja en el ámbito internacional suponiendo una eficiencia del iniciador de 65%. Además se trabajó con una relación de 1.8 de UNAM2/AIBN esperando mejorar con un exceso de nitróxido el control en el crecimiento del polímero siguiendo la idea desarrollada por Jean-Francois Lutz y et. al donde explica el usar un ligero exceso de



nitróxido como un moderador de la rapidez de polimerización y así analizar el equilibrio de disociación-acoplamiento de acuerdo a las ecuaciones 1 y 2.



$$K = k_d/k_c = [P^{\bullet}][X^{\bullet}] / [P-X] \quad (2)$$

Esto se hace para comparar los resultados experimentales arrojados del análisis cinético para $[P^{\bullet}]$ y del análisis de $[X^{\bullet}]$ por resonancia electrónica de spin con simulaciones teóricas, los resultados cinéticos se muestran a continuación tanto para estireno como para acrilato de butilo.

Las condiciones de reacción como temperatura y agitación son las mismas que para el experimento con el nitróxido UNAM1 ya descritas anteriormente, todos los experimentos se realizaron por duplicado.

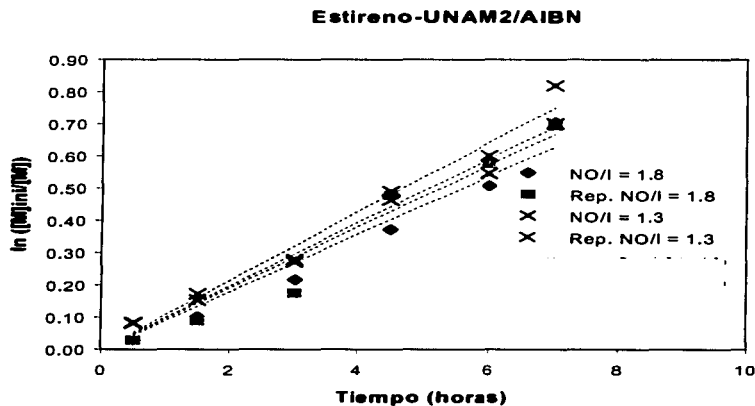


Figura 3.9. Logaritmo de conversión para el sistema UNAM2-AIBN.

El comportamiento en la cinética los dos experimentos con la diferente relación de nitróxido/iniciador al parecer presenta un comportamiento muy similar, pero esto no es del todo cierto, la polidispersidad que se obtiene en los experimentos con la mayor concentración de nitróxido es un 7 % menor.

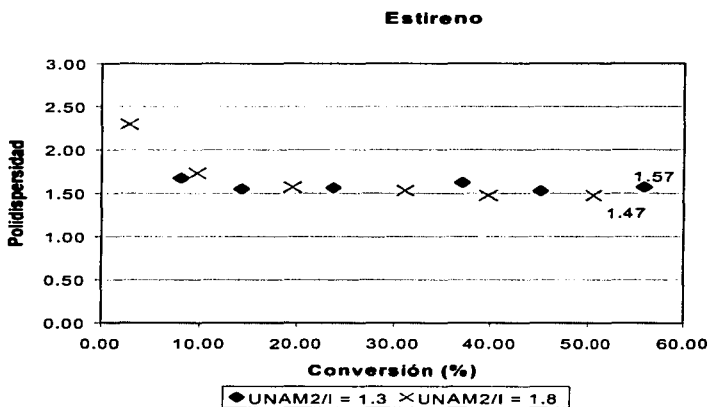


Figura 3.10. Comportamiento de polidispersidad con UNAM 2.

Aun así se puede interpretar que el exceso de nitróxido tiene el efecto positivo aunque muy discreto de mejorar la polidispersidad del material, sin presentar el efecto contrario de que logre detener la polimerización debido al efecto del radical persistente, esto se debe seguramente a que el efecto de la auto polimerización del estireno favorece la generación de radicales térmicos en el mecanismo de polimerización que provoca que no aumente la concentración de nitróxido libre.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Estireno - UNAM 2

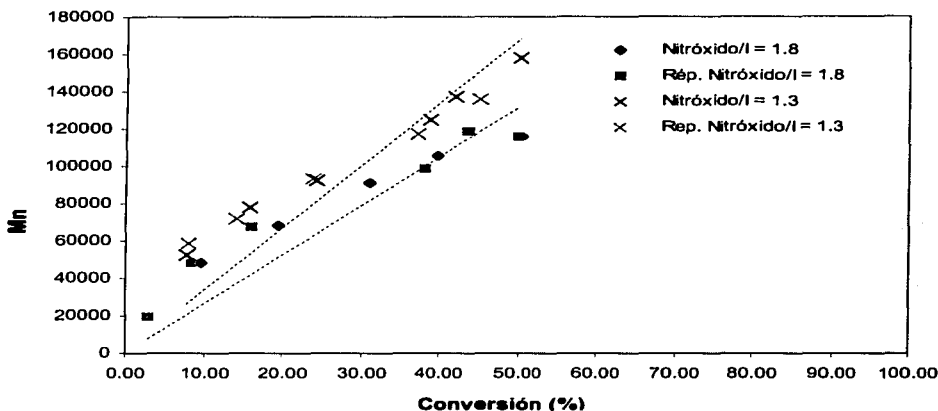


Figura 3.11. Peso molecular vs conversión.

El nitróxido no presenta un comportamiento tan bueno como en el caso del estireno, en ninguna de las dos relaciones de nitróxido/iniciador para los experimentos con el acrilato de butilo como se puede apreciar en la figura 3.12, al parecer en este caso si se llega a detener el avance de reacción, sin embargo se observa un ligero control en los primeros tres puntos del experimento, al parecer para los tres puntos restantes existió una variación en el experimento ocasionada por factores externos al equipo de reacción. Es posible que existiera un problema en la recuperación de estos experimentos (tanto para estireno como para acrilato de butilo) que provocó un aumento del valor real de conversión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Acrilato de Butilo-UNAM2/AIBN

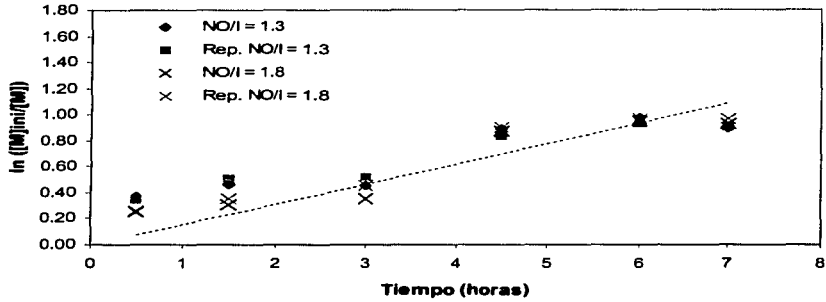


Figura 3.12. Logaritmo de conversión para el sistema UNAM2-AIBN.

Acrilato de Butilo - UNAM 2

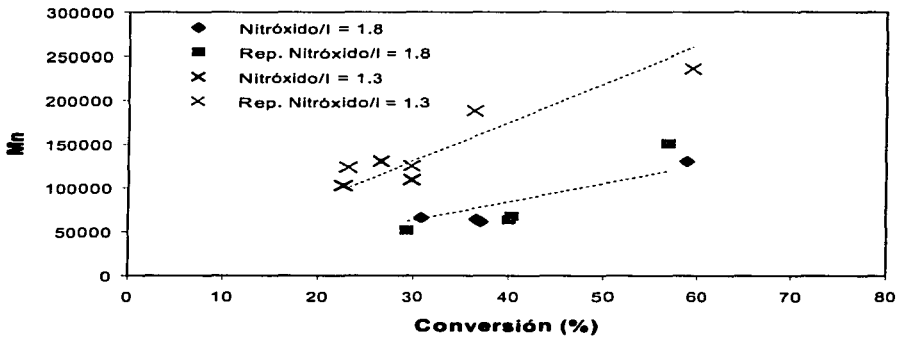


Figura 3.13. Peso molecular vs conversión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.3 Experimento 3

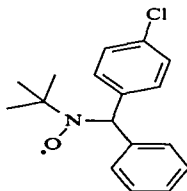


Figura 3.14. Nitroxido UNAM 3.

Al realizar los experimentos para el tercer nitroxido nombrado UNAM3 (*N*-*tert*-butil-*N*-[(4-cloro-fenil)-fenil-metil]-*N*-óxido) se decide manejar las mismas relaciones que el nitroxido UNAM2 de 1.3 y 1.8, los resultados del comportamiento cinético que éste presenta para estireno se pueden observar a continuación.

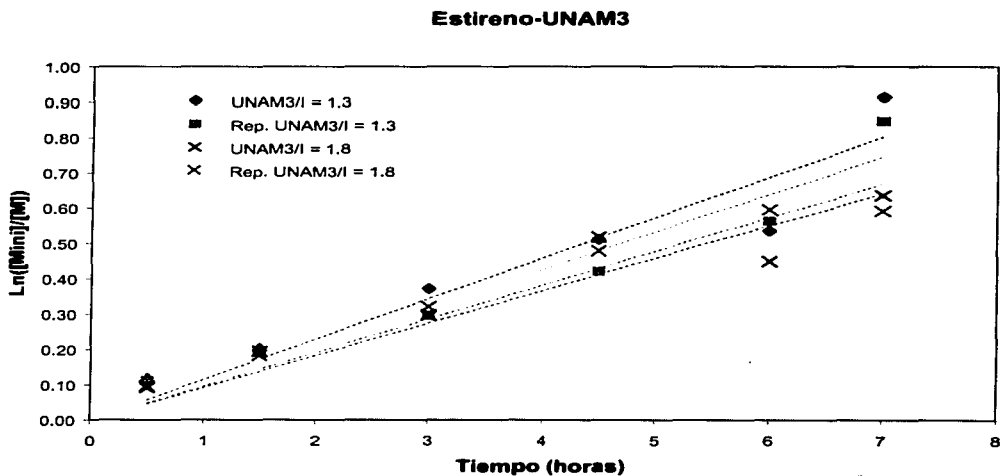


Figura 3.15. Logaritmo de peso molecular sistema UNAM 3-AIBN.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En la gráfica anterior del logaritmo de la conversión se puede observar una tendencia bien determinada que permite visualizar fácilmente que a una mayor concentración de nitróxido la rapidez de la cinética de la reacción relacionada con la pendiente de la gráfica disminuye, no se puede decir lo mismo para el acrilato de butilo que en su cinética es sencillo observar dos comportamientos con el avance de reacción como se puede apreciar en la siguiente gráfica.

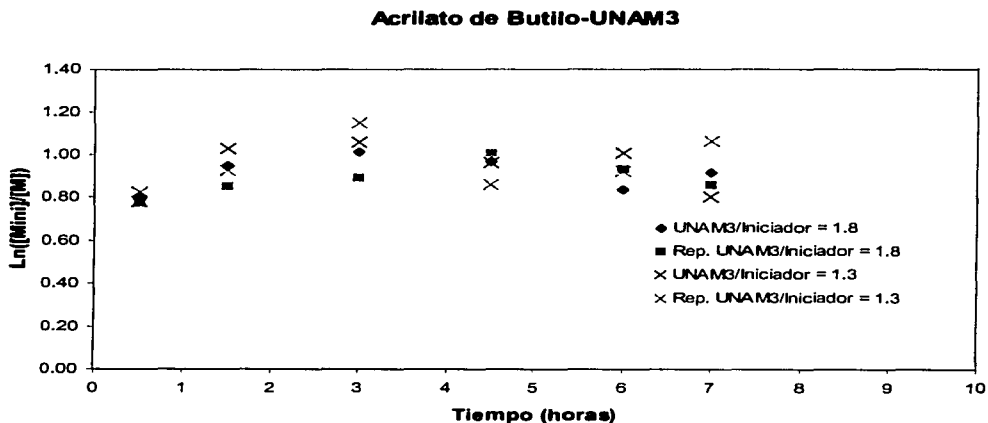


Figura 3.16. Logaritmo de peso molecular sistema UNAM 3-AIBN.

La explicación que surge para interpretar este comportamiento es que la cantidad de nitróxido no alcanza a detener la iniciación de la polimerización en el medio de reacción, y la cinética presenta un paso inicial donde se alcanza un valor muy alto de conversión en poco tiempo, en un segundo paso la conversión se estanca y hasta se llega a detener, diversos autores hablan de que un factor muy importante en la polimerización que es la relación k_d/k_p consistente en la constante de equilibrio de las reacciones de asociación-

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

disociación del nitróxido y los radicales en crecimiento, esta relación representa un número muy grande para el estireno, pero para el acrilato de butilo la k_p llega a ser 40 veces mayor convirtiéndose en un factor en la cinética.

En lo que respecta a esta posible interpretación del comportamiento, no necesariamente se está justificando que no se pueda dar un control sobre la polimerización, y aunque es claro en la gráfica de peso molecular contra conversión de que no existe control, todavía puede existir otros factores no contemplados tales como reacciones secundarias en el medio de polimerización no consideradas y que afecten seriamente en el trabajo del nitróxido.

Esta explicación es posible porque el valor de polidispersidad menor que se obtuvo en los experimentos es de 4.06, sin embargo para los experimentos con estireno la diferencia de valor de polidispersidad entre el experimento con la relación nitróxido/iniciador de 1.3 y de 1.8 es menor y se puede distinguir que su evolución a lo largo de la cinética es similar.

A continuación se puede observar la gráfica de peso molecular contra conversión correspondiente al estireno y donde se puede apreciar un control en la polimerización.

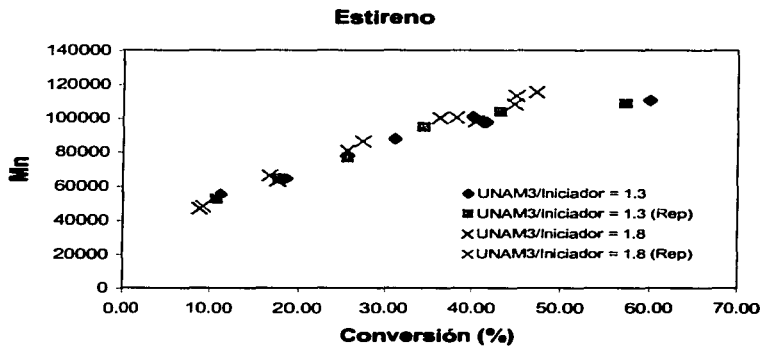


Figura 3.17. Peso molecular vs conversión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El control que sugiere el nitróxido UNAM3 sobre la polimerización de estireno es muy semejante al que presenta este mismo monómero con los otros dos nitróxidos, una polimerización rápida y controlada, además de que el control mejora con el tiempo al estar generando un polímero más mono-disperso como se aprecia en la gráfica de polidispersidad.

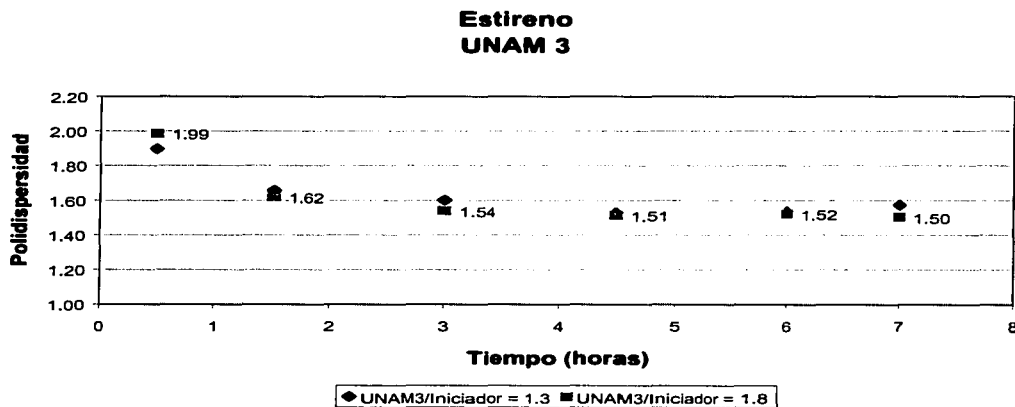


Figura 3.18. Comportamiento de polidispersidad sistema UNAM 3-AIBN.

Es evidente la diferencia de comportamientos entre el acrilato de butilo y el estireno como se puede observar con la gráfica siguiente perteneciente al acrilato.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

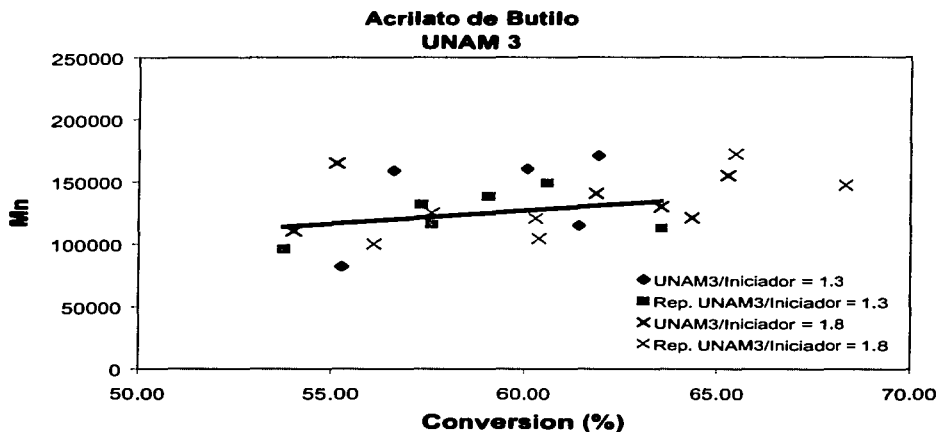


Figura 3.19. Peso molecular vs conversión sistema UNAM 3-AIBN.

Al haber presentado todos los resultados cinéticos de los cuatro nitróxidos evaluados se puede recapitular sobre su comportamiento, el mejor comportamiento cinético es el del nitróxido UNAM2, en la tabla de coeficientes de correlación se puede apreciar el superior comportamiento lineal de este nitróxido sobre los otros dos.

TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

Tabla 3. Ajuste lineal de conversiones.

Sistema de Estireno		
Nitróxido	Relación Nitróxido/Iniciador	R ²
UNAM1	1.3	0.9777
	1.8	0.9612
UNAM2	1.3	0.9783
	1.8	0.9637
UNAM3	1.3	0.9308
	1.8	0.9379

Para esta parte del trabajo sé continuo con el análisis de caracterización solo para los experimentos con el nitróxido UNAM 2.

3.2 Estudio ESR

Después del estudio cinético realizado a los nitróxidos, se continuó con la evaluación del nitróxido UNAM2 que tiene en apariencia el mejor comportamiento, el estudio realizado es de resonancia electrónica de spin (ESR) que consiste en la lectura *in-situ* de la concentración de radicales en la realización de una cinética normal. Para esto se utilizó un equipo de EPR de Varian provisto de una platina de calentamiento en el lugar en que se coloca la muestra, en principio se realizaron los experimentos a las mismas condiciones tanto para acrilato de butilo como para estireno. El diseño experimental contempló la polimerización en masa de cada monómero con una concentración de iniciador de 0.015% en peso y una relación molar de UNAM2/Iniciador de 1.8. La muestra fue inertizada con gas argon para evitar la interferencia de reacciones secundarias y se introdujo en el equipo a 120°C tomando en línea las determinaciones del experimento. El espectro característico del nitróxido se muestra a continuación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Acrilato de Butilo Nitróxido/Iniciador = 1.8

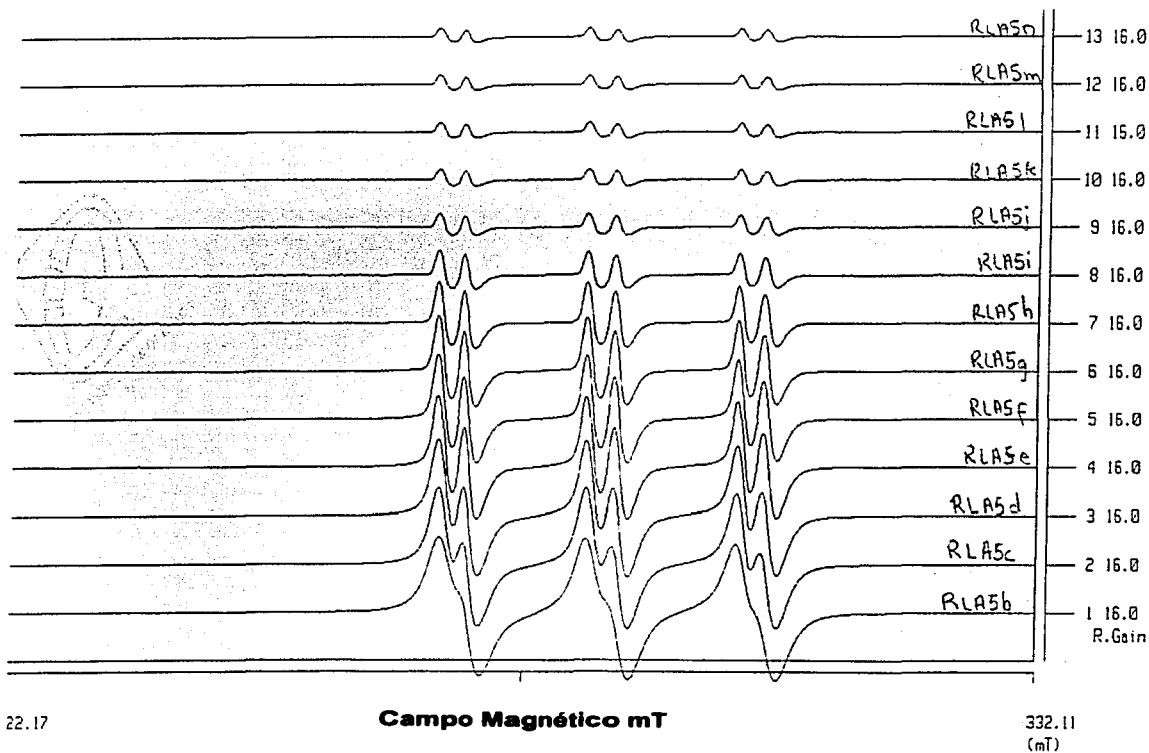


Figura 3.20. Cinética de ESR de la señal del nitróxido en acrilato de butilo.

La señal que presenta el nitróxido se atribuye en primer lugar a una triple banda asociada a la vibración del radical nitróxido, un doblete en la triple banda asociada al acoplamiento del protón alfa en la molécula con el oxígeno el cual genera un puente de hidrógeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La evaluación de la concentración de los radicales se realiza de manera indirecta con una curva de calibración de un estándar que consiste de otro nitróxido conocido, el TEMPOL.

Estireno Nitróxido/Iniciador = 1.8

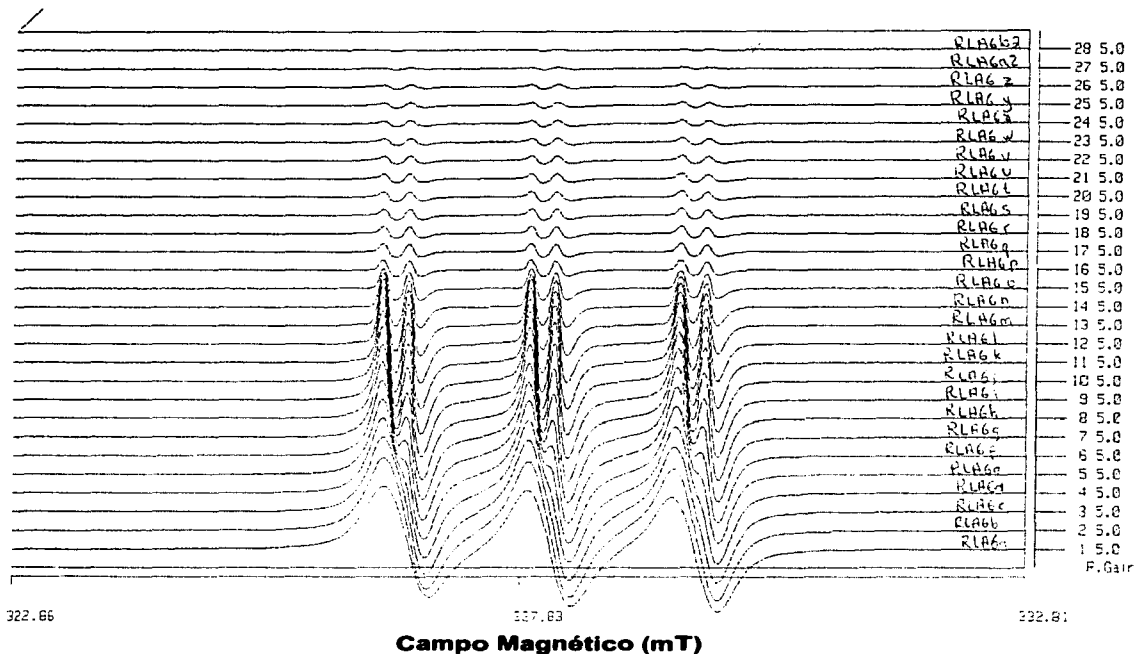


Figura 3.21. Cinética de ESR de la señal del nitróxido en estireno.

3.2.1 Análisis de la Cinética

La cinética de los radicales nitróxido se puede apreciar en la siguiente gráfica así como su evolución a través del tiempo, se puede apreciar la desaparición paulatina de la señal pero

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

no completa debido al acoplamiento que comienza a tener el nitróxido con los radicales de iniciación, la concentración de equilibrio en el cual la señal de nitróxido se mantiene puede determinarse directamente de la gráfica de concentración contra tiempo.

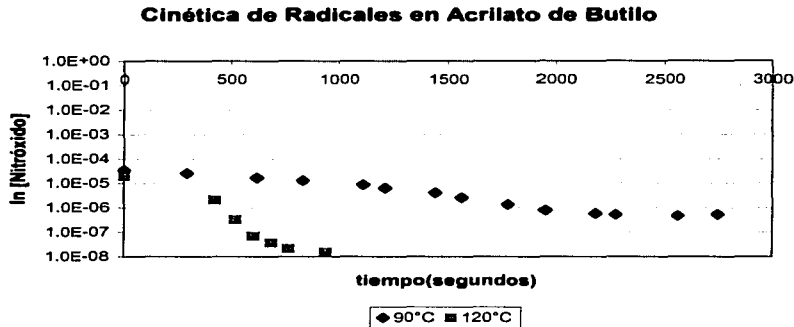


Figura 3.22. Variación de concentración de radicales nitróxido en acrilato de butilo.

Este espectro proporciona directamente la concentración de radicales nitróxido ($[N^*]$) en el medio de polimerización, al tomar el valor de la curva cinética de radicales en el punto que se propone de equilibrio, la concentración de radicales nitróxido libres en el equilibrio se encuentra en el orden de $1 \text{ Exp}-06 \text{ mol/l}$ que se encuentra dentro de los valores reportados para otros experimentos en diversas publicaciones.

Con este valor de concentración se puede obtener un estimado de acuerdo a la siguiente ecuación de una constante de equilibrio de $K=k_a/k_d=1.909 \text{ Exp}-11$.

$$K = \frac{[P^*][X^*]}{[P-X]} = \frac{[1.27 \text{ Exp} - 06 \text{ mol/l}][1.192 \text{ Exp} - 08 \text{ mol/l}]}{[7.93 \text{ Exp} - 04 \text{ mol/l}]} = 1.909 \text{ Exp} - 11 \text{ mol/l}$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

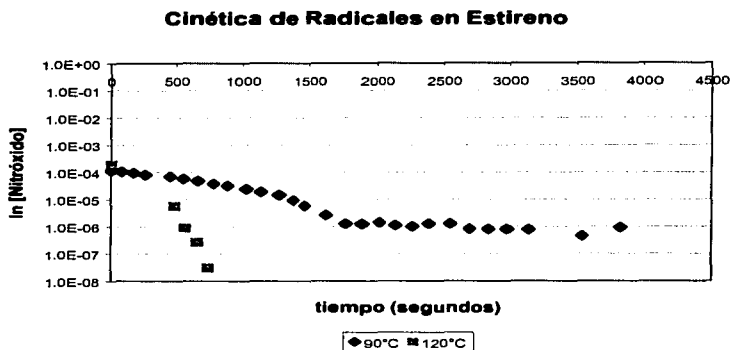


Figura 3.23. Variación de concentración de radicales nitróxido en estireno.

Después de este régimen se debe comenzar a apreciar un aumento en la señal de nitróxido ocasionado por el efecto del radical persistente, que consiste en el aumento de la concentración de nitróxido libre en el medio de polimerización ocasionada por reacciones secundarias de terminación que provoca la disminución de radicales de propagación. Este efecto muy estudiado por diversos autores es más evidente en el caso del acrilato de butilo ya que para el estireno existe una pequeña compensación por la generación de nuevos radicales de propagación generados por su auto-polimerización.

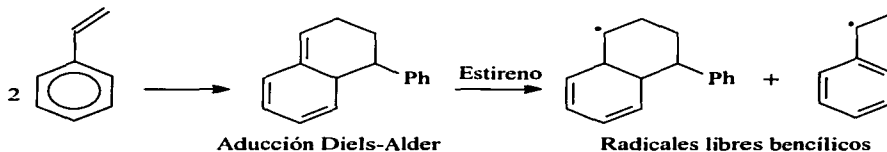
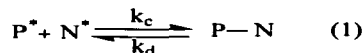


Figura 3.24. Mecanismo de la auto-polimerización de estireno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los valores de concentración de radicales nitróxido en el equilibrio hace posible el cálculo a partir de datos experimentales de una primera aproximación de la constante de equilibrio $K=k_a/k_d$ donde k_a corresponde a la constante de acoplamiento del radical nitróxido y el radical en crecimiento del polímero y k_d a la constante de disociación de los mismos radicales, es decir el equilibrio entre la transición de especies durmientes y vivas, estos cálculos se basan en las siguientes ecuaciones.



$$K = k_d/k_c = [P^*][N^*]/[P-N] \quad (2)$$

$$R_p = k_p [P^*] [M] \quad (3)$$

$$\ln M_0/M = k_p P^* t \quad (4)$$

Ecuaciones cinéticas para la disociación-acoplamiento de radicales.

Como se puede apreciar con las ecuaciones, el cálculo a partir de los datos de concentración es directo y solo dependiente de las suposiciones hechas para estos datos, los valores de K obtenidos de estas mediciones son además confirmados con otro método explicado a continuación (ver anexo 1 para suposiciones hechas).

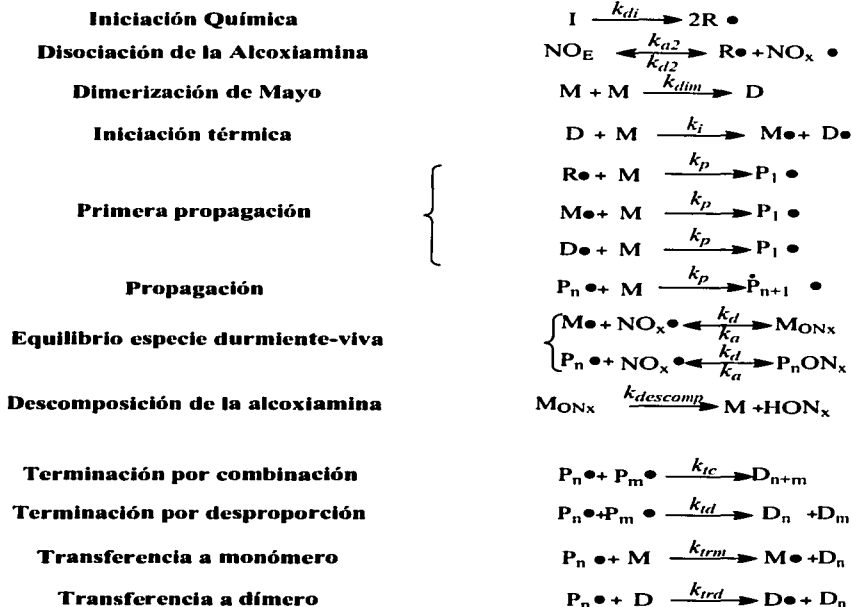
3.3 Ajuste de Parámetros y Simulación del Mecanismo de Reacción

En esta etapa del trabajo se busca el ajuste de parámetros de un mecanismo cinético previamente planteado para un sistema controlado por nitróxidos, para la obtención matemática por aproximación de las constantes de equilibrio; esto a partir de los datos cinéticos experimentales que son el tiempo, temperatura, pesos moleculares y concentraciones de especies. El programa generado en el CID, DESC (ver ref. 77 y 78)



contempla la posible modificación del algoritmo de ajuste de parámetros para considerar diferentes reacciones en el mecanismo que son dependientes del monómero utilizado^{77, 78}.

El planteamiento de ecuaciones con el cual se busca contemplar todas las reacciones hasta ahora conocidas en la polimerización controlada por nitroxidos para estireno se enlista a continuación. Con este sistema se obtienen por ajuste matemático los valores de las constantes de equilibrio. La versatilidad del programa de ajuste permite trabajar para sistemas unimoleculares que corresponden al caso de polimerización controlada con una alcoxiamina y bimoleculares correspondiente al caso de nitroxido más iniciador.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.25. Mecanismo cinético NMP propuesto en el simulador de Bonilla et. al^{77, 78}.

3.3.1 Ajuste de los datos cinéticos de estireno

Los datos utilizados para estireno son los obtenidos para las cinéticas del nitróxido sintetizado en la UNAM sustituido con el grupo metoxi (correspondiente al UNAM2), además de contar en este caso con el seguimiento de la cinética por EPR (Resonancia Paramagnética de Electrones) que son de utilidad para el PREDICI, el ajuste se realizó simultáneamente en la UNAM con el programa comercial Predici de la Facultad de Química de la UNAM, y en el CID con el programa desarrollado por el Dr. Enrique Saldivar y colaboradores^{77, 78}.

Los valores de las constantes de equilibrio para la activación y desactivación del nitróxido se evaluaron manteniendo fijas con valores ya reportados y aceptados en la literatura el resto de las constantes de las reacciones en el mecanismo cinético. Las constantes de desactivación y activación encontradas por ambos programas fueron en este caso ligeramente diferentes, la relación de las constantes de equilibrio da como resultado las siguientes constantes para ambos paquetes.

Tabla 4.- Valores obtenidos de los ajustes de parámetros de las constantes de equilibrio.

Constante	Predici	Bonilla et. al.
k_d	1.0 E+08	2.219 E+06
k_p	2300	2300
k_i	1.00 E-07	1.00 E-07
k_{dim}	2.00 E-07	2.00 E-07
k_a	7.993 E-03	6.1 E-03
k_{ic}	8.00 E+08	8.00 E+08
k_{td}	0	0
k_{di}	0.0136	0.0136
k_{decomp}	1.50 E-05	1.50 E-05
k_{h3}	1.00 E-02	1.00 E-02
k_{trm}	0	0

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con estos valores se calcula una constante de equilibrio para el nitróxido de 7.993 Exp-11 con el Predici y de 2.7505 Exp-11 con Bonilla et. al. y 1.909 Exp-11 de los cálculos

experimentales, es importante establecer el porqué de la diferencia de valores encontrados por ambos programas.

Estas constantes de equilibrio calculadas se utilizaron para modelar las cinéticas de radicales en el sistema de reacción así como el comportamiento de ciertas especies como los radicales de propagación, las moléculas de hidroxiamina etc. además de la conversión y el peso molecular; los resultados se muestran a continuación.

En el caso de la evolución de la conversión, la gráfica que se presenta en la parte inferior muestra que el ajuste de los resultados experimentales es adecuado y muy similar para ambos simuladores, solamente difieren un poco al comienzo de la gráfica pero de manera no significativa, se puede observar que ambas aproximaciones presentan valores menores a los experimentales en el caso de los dos primeros puntos.

Avance de Reacción

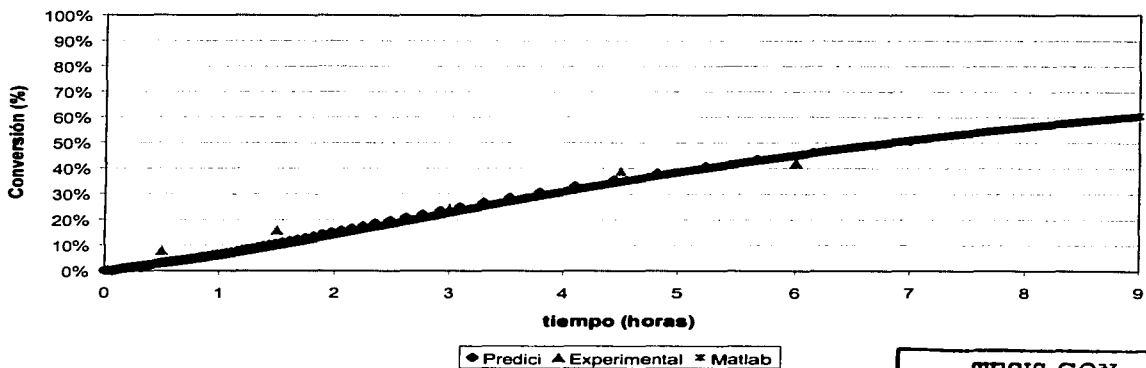


Figura 3.26. Predicción del avance de reacción y datos experimentales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



A diferencia de la gráfica anterior en donde el ajuste de los datos experimentales parece ser satisfactorio, en la gráfica de peso molecular número promedio los dos primeros puntos experimentales se encuentran muy por encima de la estimación, esta tendencia semejante a la observada anteriormente sugiere una propagación mayor al inicio de la polimerización que propicia la obtención de cadenas con pesos moleculares más altos, cabe señalar que una posible razón de este efecto es que se esta manteniendo fija desde un inicio la constante de propagación k_p con un valor reportado en la literatura y que probablemente sea un poco mas bajo al que se presenta en el experimento.

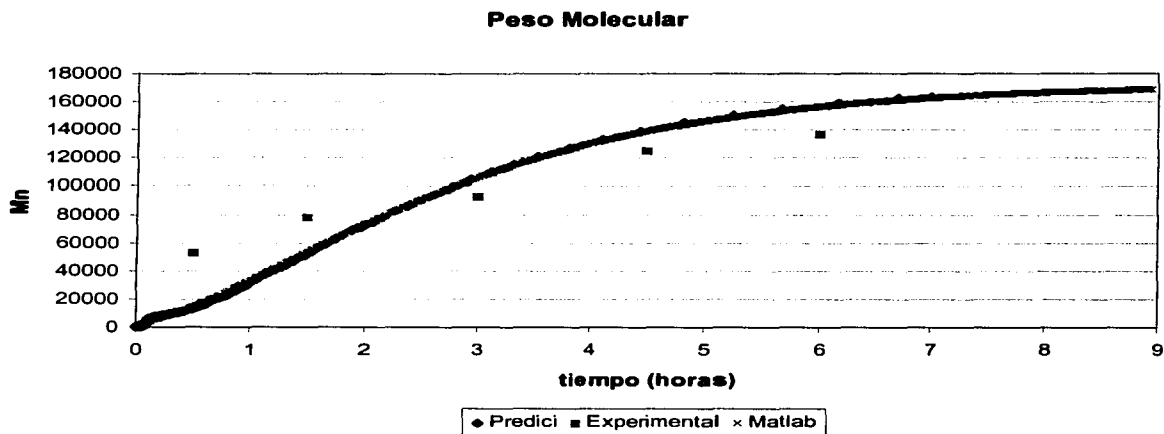


Figura 3.27. Valores estimados y experimentales de peso molecular número promedio.

En el caso de la gráfica de peso molecular contra conversión la variación en los ajustes es menor con respecto a la gráfica de peso molecular contra tiempo, se observa una tendencia muy semejante para los dos simuladores con una mayor aproximación a los dos primeros puntos experimentales por parte de la simulación en Bonilla et. al.. Es visible, de acuerdo al

comportamiento presentado, que el control de la reacción es pobre y solo se presenta al inicio de la polimerización, por la tendencia de la gráfica se percibe que la polimerización térmica comienza a ser un efecto bastante fuerte arriba de un valor de 30% de conversión donde cambia de manera drástica la pendiente de la cinética, este efecto se genera al comenzar a modificarse el peso molecular, la distribución de pesos moleculares se comienza a desplazar a menores pesos por el aumento en la población de cadenas pequeñas generadas con los radicales térmicos.

Mn vs Conversión

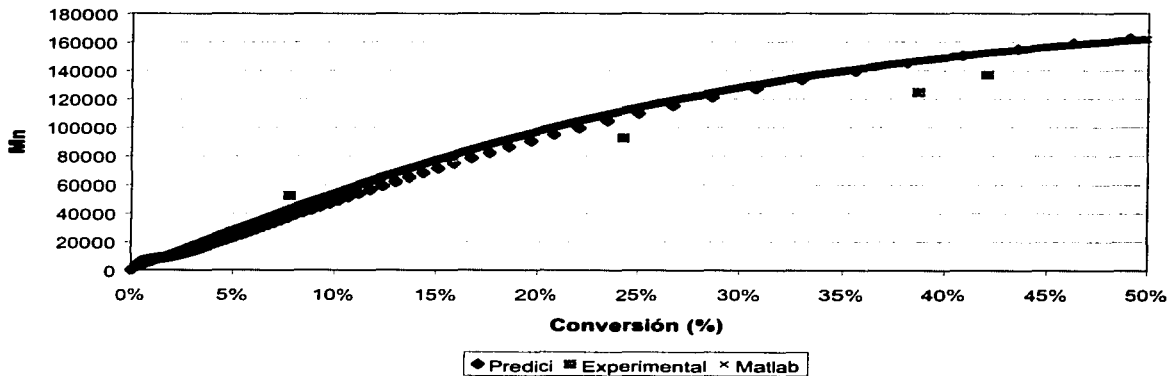


Figura 3.28. Peso Molecular vs Conversión, datos experimentales y de ajuste.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Con estas gráficas aún no se puede justificar la razón de la diferencia del valor en la constante de equilibrio obtenida para los dos simuladores y experimentalmente, pero la

siguiente gráfica parece presentar la razón del porque de la variación en el valor final obtenido.

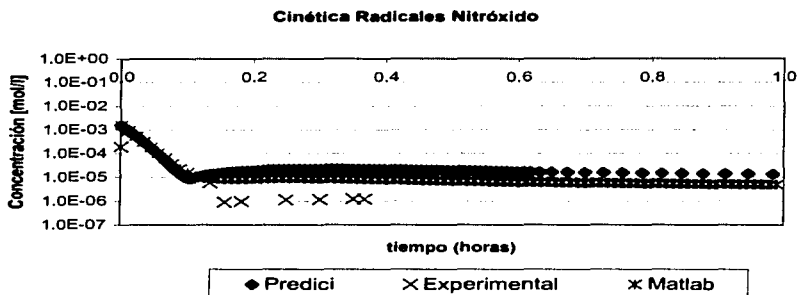


Figura 3.29. Variación de la concentración de nitróxido.

Con el análisis hecho anteriormente a las ecuaciones químicas pertenecientes a la constante de equilibrio de las reacciones de activación y desactivación del nitróxido se puede determinar que ésta depende principalmente de la concentración de tres especies, la concentración de radicales de propagación, la concentración de la especie acoplada o dormida, y de la concentración de radicales nitróxido en el medio de polimerización, las últimas dos íntimamente relacionadas (una depende de la otra). Con este antecedente se puede entender el porque afecta al valor de la constante de equilibrio directamente la concentración de radicales nitróxido, y al ser diferente el valor tanto experimental como para ambos ajustes, el valor de la constante de equilibrio es diferente para los tres casos.

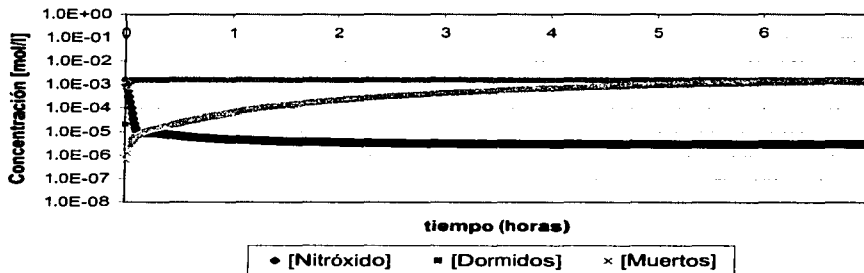
Aunque se puede observar una clara diferencia en los datos experimentales con respecto a los valores ajustados al inicio de la curva, esta variación de casi un orden de magnitud puede deberse al previo calentamiento de la muestra antes de comenzar a tomar las lecturas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de concentración, es probable que en el calentamiento de la platina se comenzaran a generar radicales del iniciador antes de tiempo que disminuyeron la concentración del nitróxido al comenzar el experimento.

En las siguientes gráficas se ilustra el comportamiento para cada programa de las especies vivas que corresponden a los radicales en crecimiento no acoplados al radical estable, los radicales dormidos que son los radicales acoplados al nitróxido y los radicales muertos correspondientes a los radicales en crecimiento que presentaron una reacción de terminación por transferencia del monómero o acoplamiento de radicales propagándose o por una terminación convencional por combinación.

Cinética de Radicales en Bonilla et. al.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 3.30. Cinética de radicales ajustada en el programa de J. Bonilla.

Se puede observar en las gráficas 3.30 y 3.31 una mínima diferencia en el comportamiento de las cinéticas de radicales, esta mínima diferencia es el aumento en la concentración de radicales muertos encima de la concentración de radicales dormidos que ajusta el Predici a solamente dos horas y media iniciada la reacción, a diferencia del otro simulador que ubica el efecto a las siete horas de reacción, aunque la diferencia en las concentraciones es pequeña (menor a un orden de magnitud) este efecto esta relacionado directamente con la



Cinética de Radicales en Predici

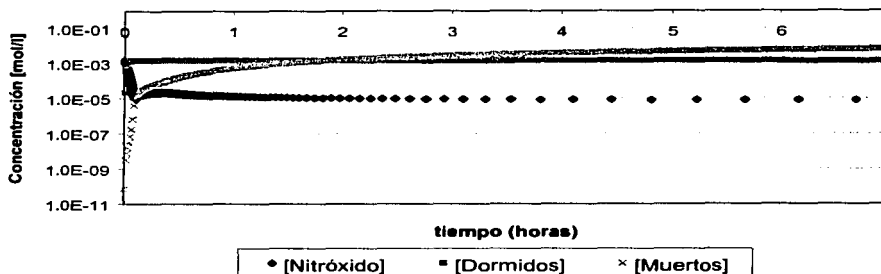


Figura 3.31. Cinética de radicales ajustada en el programa Predici.

constante de equilibrio del acoplamiento-disociación del nitróxido al modificar el valor de concentración del nitróxido libre y atribuir a un mal control del nitróxido al permitir el aumento desde un inicio de radicales muertos.

Esta diferencia entre los simuladores no permite observar diferencia alguna en el desempeño del nitróxido con el Predici ni con el ajuste con Bonilla et. al..

3.3.2 Ajuste de los datos cinéticos de acrilato de butilo.

Para un segundo trabajo con el simulador se realizó el ajuste de las constantes para una cinética con acrilato de butilo con el nitróxido UNAM2, en este caso tomando como base el mecanismo ilustrado anteriormente, se eliminan del ajuste las reacciones de iniciación térmica, dimerización de Mayo que no presenta el acrilato de butilo. Para ambos casos lo que se busca principalmente en el ajuste es que todas las constantes de equilibrio a excepción de la k_d y la k_a , que genera el programa se obtengan con valores en el rango de acuerdo a lo reportado en la literatura, un claro ejemplo es la k_p que ya es conocida para bastantes monómeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5. Valores de constantes cinéticas utilizados.

Constante	Valor final
k_d	1 Exp+06 L/mol·s
k_p	84,000 L/mol·s
k_i	0 L/mol·s
k_{dim}	0 L/mol·s
k_a	1 Exp-05 s ⁻¹
k_{di}	0.0136 s ⁻¹
k_{h3}	0 L/mol·s

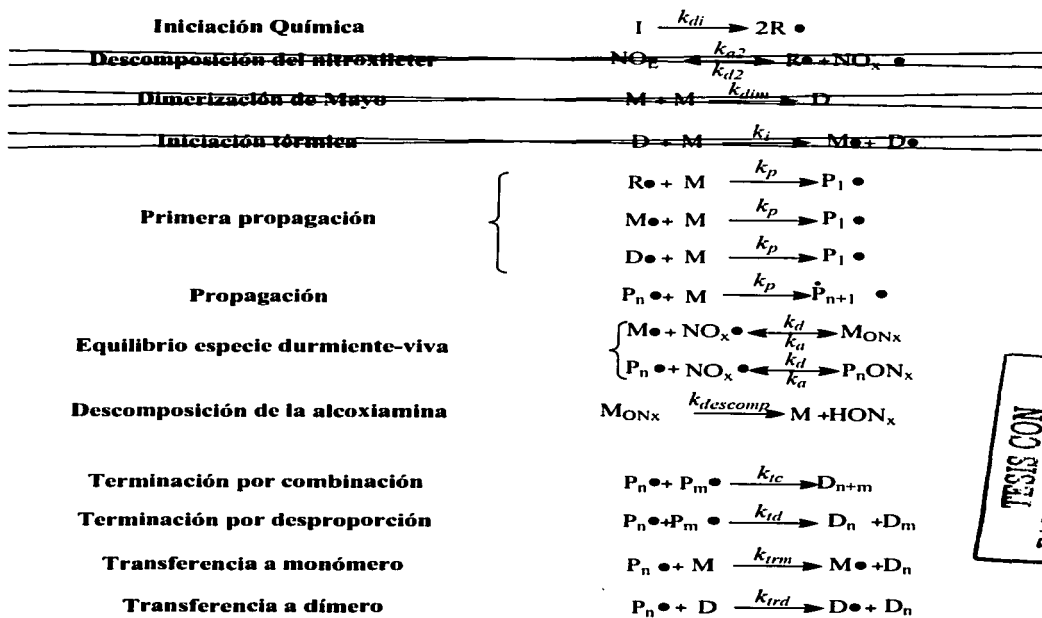


Figura 3.31. Mecanismo cinético para el ajuste del acrilato de butilo.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Después del ajuste de parámetros y la obtención de las constantes de equilibrio se puede hacer la simulación de la polimerización y la obtención de datos como la variación de especies tales como radicales dormidos, vivos y muertos a lo largo del tiempo de reacción, estos datos permiten una comparación en el caso de la variación de especies vivas.

Además al realizar el ajuste de parámetros para el acrilato de butilo se observa que se puede predecir el comportamiento cinético tal como se encuentra en la literatura con una constante de propagación cuarenta veces superior a la del estireno.

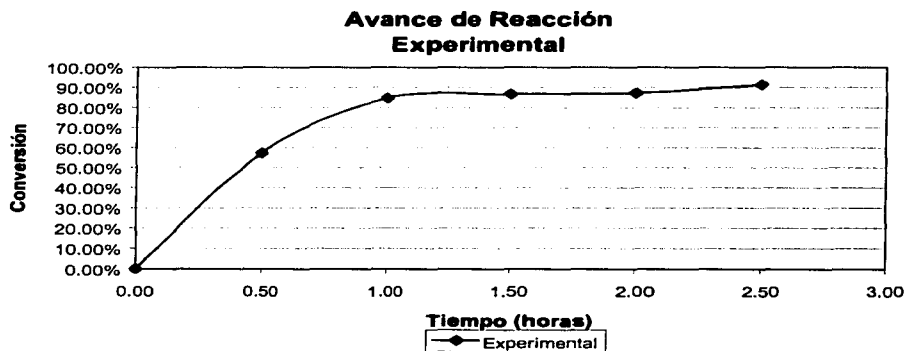


Figura 3.32. Comportamiento cinético experimental en la polimerización de acrilato de butilo a 120°C con el nitróxido UNAM2.

TFESIS CON
FALLA DE ORIGEN



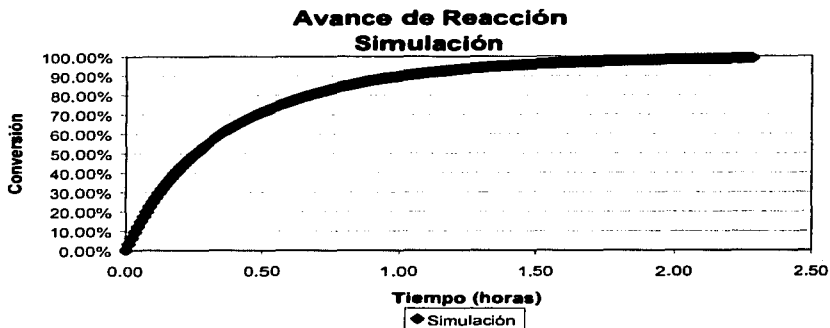


Figura 3.33. Comportamiento cinético por ajuste de constantes en la polimerización de acrilato de butilo a 120°C con el nitróxido UNAM2.

Es evidente que el ajuste del comportamiento es muy bueno aunque experimentalmente nunca se llega al 100% de conversión.

Aún así es importante señalar que el efecto que pudieran tener reacciones características de los monómeros acrílicos y que no presente el estireno pueden influenciar lo suficiente como para no llegar al 100% de conversión en el experimento y si en la simulación, es necesario contemplar posibles reacciones de transferencia en el mecanismo utilizado para los cálculos y así obtener algo mas cercano a los resultados experimentales.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



3.4 Análisis de Resultados

La polimerización radicalica controlada ha conseguido a últimos años en el ámbito mundial llamar la atención de la comunidad científica dedicada a la investigación de materiales poliméricos, esto debido a las grandes expectativas que ha generado como la posible primer herramienta a un bajo costo para la generación de materiales nanoestructurados, y además como una técnica novedosa para la generación de materiales con alto valor agregado a partir de materias primas o monómeros comunes pertenecientes a la familia de los commodities.

Con la actual necesidad de materiales sofisticados ocasionada por el desarrollo tecnológico, se vislumbra con la técnica radicalica controlada una alternativa para cubrir estas necesidades.

Al analizar los resultados generados en este trabajo se establece como sugerencia principal, para continuar con el desarrollo de las técnicas radicalicas, la mayor comprensión del mecanismo cinético, para la mejor interpretación de los resultados obtenidos y avance en su desarrollo.

Los resultados para los cuatro nitróxidos evaluados en este trabajo (UNAM 1, UNAM 2, UNAM 3 y 4-oxo-TEMPO) se pueden generalizar en el caso del análisis cinético de la polimerización de estireno, en estos experimentos las gráficas de conversión vs peso molecular indican una tendencia muy cercana a la ideal para una polimerización controlada (ver figuras 3.3, 3.7, 3.11 y 3.16) las polidispersidades finales menores a 1.5 sugieren la existencia de control en el

crecimiento de la cadena; resultados reportados en la literatura indican polidispersidades con nitróxidos de hasta 1.1 para estireno, pero con pesos moleculares hasta 10 veces menores a los reportados en este trabajo. La variación de la relación nitróxido/iniciador demostró la posibilidad de mejorar la situación del control en el crecimiento, pero para el caso de la polimerización de acrilato de butilo, el cual se utilizó como monómero representativo de la familia de los acrílicos, los resultados obtenidos para los cuatro nitróxidos fueron pobres, en todos los casos se obtienen materiales finales con polidispersidades bastante altas con un valor mínimo de 1.91, este valor permite vislumbrar la presencia del mecanismo de terminación por combinación de las cadenas en crecimiento.

De acuerdo a las gráficas 3.9 y 3.14, se observa que al aumentar la concentración de nitróxido en el experimento, la tendencia lineal de la gráfica presenta en los puntos finales el efecto de una iniciación lenta, debido al exceso de radicales estables, lo contrario a los experimentos con la relación menor sugerido a la presencia del fenómeno de terminación al disminuir el valor de la pendiente ocasionado por la disminución de la rapidez de conversión.

En cambio en las gráficas 3.12 y 3.15 para el acrilato de butilo, no se puede interpretar alguna posible tendencia por el pobre comportamiento mostrado por los nitróxidos. Esto es también en gran medida ocasionado por factores de trabajo con el equipo donde se realizaron las reacciones, la tendencia de los tres primeros puntos es ligeramente diferente a la de la segunda tercia, no logrando ser concluyente el análisis de los resultados respecto a la posible presencia del



mecanismo de terminación por combinación o a la presencia del fenómeno del radical persistente.

El trabajo necesario para la generación de nitróxidos que sean capaces de controlar la polimerización de acrilatos y metacrilatos todavía es bastante; la experiencia de este trabajo al respecto permite hacer la observación de la necesidad de describir claramente todo el mecanismo de polimerización de estos monómeros para desarrollar nitróxidos capaces de mediar adecuadamente la polimerización de estos.

Trabajos en la actualidad como el de Lacroix-Desmazes, que hablan de un nitróxido como el DEPN (N-tert-butil-N-(1-di-etilfosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxil) de la nueva generación (no cíclicos) mencionan la dificultad de polimerizar con un buen control el acrilato de butilo, usando como estrategia para la obtención de buenos resultados (para pesos moleculares M_n debajo de los 20000 g/mol, polidispersidades de 1.3) un exceso de nitróxido que obviamente vuelve más lenta la reacción⁷⁹.

El ajuste de parámetros permite al final el validar un mecanismo cinético propuesto para la polimerización mediada por nitróxidos, además de que este mismo estudio deja entrever la sensibilidad de las constantes de equilibrio con respecto a los resultados finales.

El PREDICI como programa comercial es una gran herramienta que permite seleccionar la serie de reacciones que conforman el mecanismo cinético del experimento, el visualizador de resultados permite apreciar la íntima relación existente entre la concentración de nitróxido libre y la constante de equilibrio del



acoplamiento-desacoplamiento del radical estable, pero aún así se llega a resultados que no permiten entender porque el nitróxido no trabaja adecuadamente con el acrilato de butilo.

El software desarrollado por Bonilla et. al. logró un ajuste de datos similar al obtenido con el programa comercial PREDICI, lo cual demostró que es una herramienta igual de confiable que el software comercial, con la ventaja de su versatilidad al ser posible modificar mas ampliamente su estructura para la resolución de mecanismos muy diferentes al contemplado inicialmente.

Es recomendable para trabajos futuros el estudio detallado para nuevos nitróxidos de todas las posibles reacciones secundarias que este presente. Aún así y con el problema de que no se le ha encontrado un uso práctico para la obtención de polímeros con conformaciones especiales, la química de nitróxidos deja ver que es muy posible que en un tiempo corto (3 años) la gama de monómeros capaces de polimerizar con un buen control sea lo bastante amplia para convertir a la técnica en una opción real para la industria. Actualmente se trabaja a pasos acelerados en la síntesis de nitróxidos que permitan la generación de materiales en tiempos menores y para cualquier tipo de monómero vinílico, pero hay que tomar el tiempo necesario para también entender mecanismo químico.

Conclusiones

Conclusiones

El desempeño de los nitróxidos sintetizados en la UNAM en comparación con el 4-oxo-TEMPO, deja notar un control semejante para estireno, aceptable para la concentración de iniciador utilizada y los pesos moleculares obtenidos. Para los cuatro nitróxidos el valor de polidispersidad se encuentra alrededor de 1.5 y no se pasó del 60% de conversión, aunque al trabajar con relaciones de nitróxido/iniciador mayores, se observa una mejoría en los resultados obteniéndose polidispersidades de 1.4.

Para acrilato de butilo no se obtuvieron resultados de control muy positivos con ninguno de los cuatro nitróxidos, los mejores resultados dan un valor de polidispersidad de 2.01 para el caso del nitróxido UNAM 2, pero en las gráficas de conversión contra peso molecular se observó que el control es limitado.

El ajuste de parámetros se realizó solamente para los resultados experimentales que reflejaban un mejor control, en este caso se realizó con las cinéticas de estireno-UNAM2, al mismo tiempo se realizó también para este experimento un análisis cinético de la concentración de nitróxido libre con la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), de la curva obtenida del análisis de la variación de concentración del nitróxido libre contra tiempo se determina un equilibrio en el cual ya no se observa gran cambio en la señal de nitróxido, con este valor se realizó un cálculo con datos experimentales de la constante de equilibrio de la reacción de acoplamiento-desacoplamiento del nitróxido, los valores de la constante de equilibrio obtenidos con los dos programas de ajuste y de los datos experimentales, arrojan un valor del mismo orden de magnitud ($\times 10^{-11}$) con una



variación solamente del valor entre los tres de 6.084 Exp-11 (de 7.993 Exp-11 y 1.909 Exp-11), lo cual indica que de acuerdo al ajuste realizado por los programas se llega a una misma conclusión en el valor con los datos experimentales.

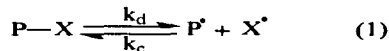
Es claro que el trabajo realizado deja ver una baja efectividad del nitróxido a la concentración en que se trabajo para controlar la polimerización de acrílicos, por lo que se debe continuar con la síntesis de otros nitróxidos para encontrar los adecuados para controlar la polimerización de estos. Se puede intentar obtener mejores resultados con los mismos nitróxidos cambiando la relación Nitroxido/Iniciador pero se necesita estudiar como es que se afecta el mecanismo químico de la polimerización.

Una posible respuesta a la diferencia de comportamientos de los nitróxidos con el estireno y el acrilato de butilo puede deberse a la mayor polaridad del monómero acrilato de butilo con respecto a la del monómero estireno, es necesario estudiar el efecto de este tipo de diferencias en la estructura de los monómeros y relacionarlo con la posibilidad de la obtención de otro tipo de reacciones no contempladas en el mecanismo propuesto y que esté provocando el mal funcionamiento del nitróxido.

El estudio de todas las posibles reacciones secundarias es vital para conocer realmente las alternativas para obtener resultados adecuados, ya sea la generación de nitróxidos que trabajen a una menor temperatura, que tengan un mejor desempeño con el monómero en específico con que se quiera que trabaje, que logre controlar el posible efecto de las reacciones de transferencia y eliminar completamente las reacciones de terminación.

Anexos

Anexo 1



$$K = k_d/k_c = [P^{\bullet}][X^{\bullet}] / [P-X] \quad (2)$$

$[X^{\bullet}]$ = Concentración de radicales nitróxido activos en reacción medida experimentalmente *in situ* por ESR.

$$= 1.27 \text{ Exp-06 mol/l}$$

$[P-X]$ = Concentración inicial de iniciador con una eficiencia del 65%, suponiendo que los radicales nitróxido se encuentran acoplados en el equilibrio solamente con los radicales iniciados químicamente y no con los iniciados térmicamente.

$$= 7.93 \text{ Exp-04 mol/l}$$

$[P^{\bullet}]$ = La pendiente de la curva de rapidez de polimerización entre la constante de propagación supuesta de 2300 l/mol-s;

$$\frac{dM}{dt} = k_p * P^{\bullet} * M$$

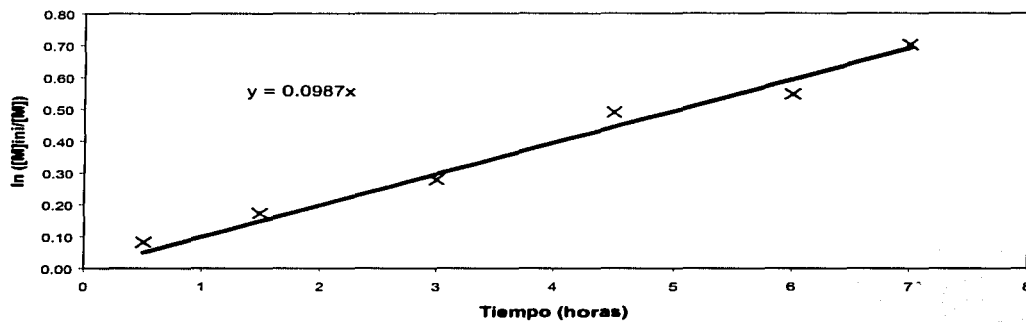
$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \int_0^t k_p * P^{\bullet} dt$$

$$\ln \frac{M_0}{M} = k_p * P^{\bullet} * t$$

$$P^{\bullet} = \frac{2.742 \text{ Exp} - 05 \text{ s}^{-1}}{2300 \text{ l / mols}} = 1.192 \text{ Exp-08 mol/l}$$

Se cuenta con una gráfica de variación de $[P^{\bullet}]$ con el tiempo, la variación en el valor es mínima.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica de $\ln([M]_{ini}/[M])$ vs tiempo

El valor de la pendiente para la cinética correspondiente es de:

$$k_p \cdot P^* = 0.0987 \text{ hrs.}^{-1} = 2.742 \text{Exp-}05 \text{ s}^{-1}.$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Bibliografía

1. *Enciclopedia del Plástico 2000, Tomo 1.* Centro Empresarial del Plástico IMPI, México.
2. Macrogalería, www.psrc.usm.edu/
3. *Iniciación a la Química de los Plásticos*, Gnauck / Fründt, Hanser Publishers, 1993.
4. *Principles of Polymerization*, Odian, G. 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1991.
5. *Los Plásticos, Materiales de Nuestros Tiempos*, ANAIP, Confederación Española de los Empresarios del Plástico- CEP, 1991.
6. Bywater, S., *Anionic Polymerization*, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 2, H.F. Mark, N.M. Bikales, Wiley-Interscience, New York, 1985.
7. Carothers, W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2548 1929.
8. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York, 1986.
9. Szwarc, M. *Nature*, 1956, 176, 1168.
10. Young, R. N., R.P. Quirk, and L.J. Fetters, *Adv. Polym. Sci*, 56, 1 (1984).
11. Szwarc, M., *Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1968.
12. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Chap. 2, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
13. Billmeyer, F. W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, Chaps. 11,12, Wiley-Interscience, New York, 1984.
14. Lenz, R.W., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1967.
15. Grodzinsky, J.J. *Reactive and Functional Polymers*, 49 (2001) 1-54.
16. Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polymerization chapter 1*, ACS Wash, D.C.
17. Matyjaszewski, K. *J. Phys. Org. Chem.* 1995, 8 197.
18. Matyjaszewski, K.; Ed. *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications*; Marcel Dekker; New York, 1996.
19. Harender, S. B.; Chatterjee, A. K. *J. Macromol. SCI.- Polymer Reviews*. 2001, 41(3), 139.
20. Matyjaszewski, K. *Controlled Radical Polymerization chapter 16*, ACS Wash, D.C.
21. Wayner, D. D.; Dannenberg, J. J. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 4853.
22. Haddleton, D.; Jasieczek, C. B.; Hanon, M. J.; Shooter, A. J. *Macromolecules*, 1997, 30, 2190.
23. Wei, M.; Matyjaszewski, K.; Patten, T. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1997, 38(1), 683.
24. Bengough, W. I.; O'Neill, T. *Trans. Faraday Soc.* 1968, 2415.
25. Matyjaszewski, K.; Lin, C. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991, 47, 221.
26. Litvinienko, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules*, 1997, 30, 1253.
27. Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. *Macromolecules*, 1996, 29, 3665.
28. Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N.K. *Chem. Rev.* 1994, 94, 519.
29. Lee, G.M.; Weinreb, S.M. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1281.
30. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules*, 1995, 28, 1721.

31. Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, J.; Ronday, J. C.; Zhau, M. *Macromolecules*, 1996, 29, 3665.
32. Granel, C.; Dubois, Ph.; Jérôme, R.; Teyssié, Ph. *Macromolecules*, 1996, 29, 8576.
33. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. J. *Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5614.
34. B. B. Wayland, S. Mukerjee, G. Poszmik, D. C. Woska, L. Basicckes, A. A. Gridnev. *Controlled Radical Polymerization*, ACS, 685, 1997, 305.
35. Atsushi, G.; Koichi, S.; Yoshinobu, T. *Macromolecules*, 2001, 34, 402-408.
36. Calitz, F. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, D. *Macromolecules*, 2003, 36, 5-8.
37. Rizzardo, E.; Chiefari, J. *ACS Symposium*, Chapter 20, series 768.
38. Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules*, 1996, 29, 7717.
39. Barner- Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Uyen-Nguyen, T. L. *Macromolecules*, 2001, 34, 7849-7857.
40. Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Morsley, D. F.; Dams, T. D. *J. Polym. Sci. Chem.* 2001, 39, 1353.
41. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, L. G.; Thang, S. H. *Macromolecules*, 1999, 32, 6977-6980.
42. Destarac, M.; Charlot, D.; Franck, X.; Zaud, S. Z. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 1035-1039.
43. Stenzel-Rosenbaum, M.; Davis, F. P.; Chen, V.; Fane, A. G. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 39, 2001, 2777.
44. Bon, S.; Morsley, S.; Waterson, C.; Haddleton, D.; *Macromolecules*, 33, 2000, 5819.
45. Laus, M.; Papa, R.; Sparnacci, K.; Alberti, A.; Benaglia, M. *Macromolecules*, 34, 2001, 7269.
46. Otsu, T. a) Tazaki, T. *Polym. Bull.* 16 (1986) 277. b) Matsumoto, A.; Tazaki, T. *Polym. Bull.* 17 (1987) 323.
47. Georges, M. K.; Hamer, G. K.; Listigovers, N. A. *Macromolecules* 1998, 31, 9087-9089.
48. Georges, M. K.; Listigovers, N. A.; Odell, P. G.; Hamer, G. K.; Quinlan, M. H.; Veregin, R. P. N. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1997, 38(1), 454-455.
49. Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* 1999, 32, 618-623.
50. Listigovers, N. A.; Georges, M. K.; Odell, P. G.; Keoshkerian, B. *Macromolecules* 1996, 29, 8992-8993.
51. Gaynor, S.; Greszta, D.; Shigemoto, T.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1994, 35(2), 585-586.
52. Ohno, K.; Izu, Y.; Yamamoto, S.; Miyamoto, T.; Fukuda, T. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 1619-1625.
53. Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Nicol, P.; Pierson, J.-F. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1997, 38(1), 651-652.
54. Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R.M.; Hawker, C.J. *Macromolecules* 2000, 33, 363-370.
55. Fischer, H. *Macromolecules* 1997, 30, 5666-5672.
56. Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.-F.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 662-669.



57. Drockenmuller, E.; Catala, J.-M. *Macromolecules* 2002, 35, 2461-2466.
58. He, J.; Zhang, H.; Chen, J.; Yang, Y. *Macromolecules* 1997, 30, 8010-8018.
59. Veregin, R.P.N.; Odell, P.G.; Michalak, L.M.; Georges, M.K. *Macromolecules* 1996, 29, 2746-2754.
60. Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 151-165.
61. Devenport, W.; Michalak, L.; Malmström, E.; Mate, M.; Kurdi, B.; Hawker, C.J.; Barclay, G.G.; Sinta, R. *Macromolecules* 1997, 30, 1929-1934.
62. Catala, J.-M.; Jousset, S.; Lamps, J.-P. *Macromolecules* 2001, 34, 8654-8656.
63. Zink, M.-O.; Kramer, A.; Nesvadba, P. *Macromolecules* 2000, 33, 8106.
64. Hawker, C.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11185-6.
65. Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devenport, W. *Macromolecules* 1996, 29, 5245.
66. Chong, Y.K.; Ercole, F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* 1999, 32, 6895.
67. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5929.
68. Hammouch, S.O.; Catala, J.M. *Macromol. Rapid Commun.* 1996, 17, 149.
69. Farcet, C.; Lanslot, M.; Charleux, B.; Pirri, R.; Vairon, J.P. *Macromolecules* 2000, 33, 8559.
70. Turro, N.J.; Lem, G.; Zavarine, I.S. *Macromolecules* 2000, 33, 9782.
71. Yoshida, E.; Osagawa, Y. *Macromolecules* 1998, 31, 1446.
72. Yoshida, E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996, 34, 2937.
73. Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3661-3688.
74. Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T. *Macromolecules* 1996, 29, 6393-6398.
75. Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* 1997, 30, 4272-4277.
76. Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* 1997, 30, 2503-2506.
77. Bonilla, J.; Saldivar, E.; Flores-Tlacuahuac, A.; Vivaldo-Lima, E.; Pfandner, R.; Tiscareño-Lechuga, F. *Polym. React. Engineer.* 10, 4, 227-263, 2002.
78. Bonilla Cruz Jose, "Simulación y Modelamiento de la Polimerización de Estireno via Radicálica Viviente Controlada con Nitróxidos", Inst. Tec. De Celaya, Depto. Ing. Quím., Noviembre 2002.
79. Desmazes, P.; Lutz, J.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules* 2001, 34, 8866-8871.
80. Cuatepotzo, R.; Albores-Velasco, M.; Saldívar, E. *Enviado a Journal of Polymer Science*, 2003.