

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE NUEVOS COPOLÍMEROS “INJERTADOS” VÍA
POLIMERIZACIÓN POR RADICÁLICA
“VIVIENTE”/CONTROLADA MEDIADA POR NITRÓXIDOS.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(PROCESOS)**

**P R E S E N T A:
LÓPEZ CARPY BRUNO**

DIRECTOR DE TESIS: DR. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA

MÉXICO, D.F.

ENERO 2006



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.

A mis Padres

Josefina y Cristián

*Quienes siempre me han apoyado en todos
mis proyectos y me han ayudado a alcanzar
mis sueños.*

Con todo mi cariño.

A mis hermanos

Beto, Fabrizio y Christian

Por su gran lealtad y confianza.

A la memoria de mi abuela Rosa Maldonado†

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Enrique Saldivar Guerra por compartir sus invaluable experiencias y su gran capacidad profesional, como un amigo y colega de la ciencia de los polímeros.

Al Dr. Leonardo Ríos Guerrero por su gran ejemplo a seguir, su generosidad, su humanidad y extraordinario profesionalismo, ya que sin su ayuda, no hubiera logrado llegar hasta donde estoy ahora.

Agradezco de forma especial a los miembros del jurado: Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Dra. Martha Albores Velasco, M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado, Dra. Lioudmila Fomina y Dr. Francisco López Serrano por sus valiosos consejos y sugerencias.

Agradezco inmensamente el apoyo que me brindaron las siguientes personas para finalizar este trabajo: Brenda Ángeles S., Héctor Hernández E., Ana Rosa Chávez M., José Manuel Dzul A., Alberto Sierra P. y Fernando Zaldo G. Gracias por su ayuda en el momento que la necesité.

Finalmente quiero agradecer a las siguientes instituciones:

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), la máxima casa de estudios, especialmente a la Facultad de Química por la formación que me brindó y albergó durante varios años enriqueciendo mi intelecto y espíritu.

En especial al Centro de Investigación y Desarrollo S.A. (CID) y Dynasol del Grupo Desc, por ofrecerme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero durante la estancia en la Universidad.

A la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ) por el apoyo económico recibido durante este trabajo de investigación.

Al Centro de Investigación en Polímeros S. A. (CIP) del Grupo Comex por su paciencia, confianza y apoyo para la culminación de este trabajo escrito.

Indice General

	Pag.
Indice general.....	i
Indice de tablas.....	iv
Indice de figuras.....	vi
Indice de esquemas.....	ix
Indice de gráficas.....	xi
Notación.....	xiii
Resumen.....	xvii
Capítulo 1	
Introducción y motivación.....	1
1.1. Prefacio.....	1
1.2. Motivación de la investigación.....	5
1.3. Objetivos de la investigación.....	9
1.3.1. Objetivos generales.....	9
1.3.2. Objetivos específicos.....	9
1.4. Organización de la tesis.....	10
Capítulo 2	
Antecedentes.	
Polimerización por radicalica“viviente”/controlada.....	12
2.1. Fundamentos.....	13
2.2. Aspectos históricos (evolución de la terminología).....	18

2.3. Requerimientos básicos para una polimerización vía radicalica “viviente”/controlada.....	22
2.3.1. Efectos de las reacciones de transferencia de cadena y terminación.....	23
2.3.2. Efecto del intercambio entre especies de diferentes reactividades (activas e inactivas) en la polidispersidad.....	27
2.3.3. Iniciación: Controlador/Aducto.....	31
2.4. Desarrollos recientes en la polimerización “viviente”.....	33
2.4.1. Elementos de la polimerización catiónica con un enfoque “viviente”.....	33
2.4.2. Requerimientos cinéticos para una polimerización por radicales libres “vivos”.....	36
2.4.3. Posibles mejoramientos para un sistema de radicales “vivos”.....	44
2.5. Clasificación de los sistemas de polimerizaciones por radicales “vivos”.....	47
2.6. Comparación de los sistemas NMP, ATRP y RAFT.....	54

Capítulo 3

Antecedentes.

Polimerización controlada mediante química de nitróxidos.

Enfoque hacia la síntesis de copolímeros estireno-butadieno.....	62
3.1. Perspectiva histórica.....	63
3.2. Polimerizaciones por radicales libres mediados por nitróxidos.....	66
3.3. Procesos bimoleculares y unimoleculares.....	69
3.4. El desarrollo de los nitróxidos.....	72
3.5. Puntos cinéticos y mecanísticos.....	76
3.5.1. Reacciones de intercambio del nitróxido.....	76
3.5.2. Síntesis de copolímeros en bloque.....	82
3.6. Síntesis de copolímeros de butadieno.....	96

Capítulo 4

Desarrollo experimental.....	107
4.1. Introducción.....	108
4.2. Materiales.....	110
4.3. Instrumentos y equipos.....	112

4.4. Procedimiento para la funcionalización de los hules polibutadieno...	113
4.4.1. Procedimiento para la funcionalización de los hules con nitróxidos.....	113
4.4.2. Formulación para la funcionalización del hule BPB50.....	114
4.4.3. Formulación para la funcionalización del hule BPB260.....	116
4.5. Procedimiento para las reacciones de injerto en los diferentes hules polibutadienos.....	117
4.5.1. Procedimiento de injerto del monómero vinílico.....	117

Capítulo 5

Análisis y discusión de resultados.....	120
5.1. Resultados de FTIR en hules polibutadienos.....	121
5.1.1. Cuantificación del nitróxido funcionalizado en los hules polibutadienos por FTIR.....	122
5.2. Estudio de injerto del monómero vinílico en los hules polibutadienos.....	125
5.2.1. Efecto de la pureza del monómero vinílico en la cinética de injerto.....	125
5.2.2. Estudio de injerto del monómero de estireno en el hule polibutadieno BPB50.....	128
5.2.3. Estudio del injerto del monómero de estireno en el hule polibutadieno BPB260.....	143
5.2.4. Estudio del injerto del monómero metacrilato de metilo en el hule polibutadieno BPB50.....	164
5.2.5. Estudio del injerto del monómero metacrilato de metilo en el hule polibutadieno BPB260.....	173
Conclusiones y sugerencias.....	182
Bibliografía.....	185

Indice de Tablas

Tabla 2.1	Leyes cinéticas, dependencia del grado de polimerización y polidispersidad para los sistemas de polimerización por radicales controlados.....	53
Tabla 2.2	Comparación entre los sistemas NMP, ATRP y RAFT (Transferencia degenerativa).....	61
Tabla 3.1	Estructuras químicas de nitróxidos desarrollados en la polimerización por radicales libres “viviente”.....	77
Tabla 4.1	Formulación para funcionalizar el hule BPB50 con el nitróxido NOx Base 10% hule/90% xileno.....	115
Tabla 4.2	Formulación para funcionalizar el hule BPB260 con el nitróxido NOx Base 5% hule/95% xileno.....	116
Tabla 4.3	Serie de reacciones de injerto para los hules de bajo peso molecular BPB50 y BPB50F.....	119
Tabla 4.4	Serie de reacciones de injerto para los hules de bajo peso molecular BPB260 y BP260F.....	119
Tabla 5.1	Cinética de injerto de hule BPB50F con diferentes grados de pureza del monómero de estireno a 125°C.....	126
Tabla 5.2	Cinética de injerto de hule BPB50F con diferentes grados de pureza del monómero metacrilato de metilo a 125°C.....	127
Tabla 5.3	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del estireno con iniciación térmica a 125°C.....	136
Tabla 5.4	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50 con estireno e iniciación térmica a 125°C.....	138
Tabla 5.5	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50F con estireno e iniciación térmica a 125°C.....	140
Tabla 5.6	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260 con estireno e iniciación térmica a 125°C.....	147
Tabla 5.7	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260F con estireno e iniciación térmica a 125°C.....	150

Tabla 5.8	Pesos moleculares y polidispersidades para la homopolimerización del metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.....	167
Tabla 5.9	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50 con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.....	168
Tabla 5.10	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50F con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.....	172
Tabla 5.11	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260 con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.....	176
Tabla 5.12	Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260F con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.....	177

Indice de Figuras

Figura 2.1	Arquitecturas macromoleculares que se pueden elaborar por técnicas de polimerización viviente.....	14
Figura 2.2	Efecto esquemático de la iniciación lenta, transferencia, terminación e intercambio en a) la cinética y b) en el peso molecular.....	17
Figura 2.3a	Proporción de cadenas activas y polidispersidades como una función de la conversión del monómero para las relaciones de $k_x/k_p=0.001$, $[M]_0=10$ mol/L y $[I]_0=0.01$ mol/L. Grado de polimerización =1000.....	25
Figura 2.3b	Proporción de cadenas activas y polidispersidades como una función de la conversión del monómero para las relaciones de $k_x/k_p=0.1$, $[M]_0=10$ mol/L y $[I]_0=0.1$ mol/L. Grado de polimerización = 100.....	26
Figura 2.4a	Dependencia de las polidispersidades en función de la conversión para los sistemas con intercambio lento y con la relación de $R=([I]_0k_p)/([X]k_d)=[0.01 (- -)], [0.1; \text{variable } k_a: (\blacktriangle=1), (\bullet=0.01), (\blacksquare=0.001)]$ y $[1; \text{variable } k_a: (+=1), (\Delta=0.01), (\square=0.001)]$	29
Figura 2.4b	Dependencia en los grados de polimerización en función de la conversión para los sistemas con intercambio lento y con la relación de $R=([I]_0k_p)/([X]k_d)=[0.01 (- -)], [0.1; \text{variable } k_a: (\blacktriangle=1), (\bullet=0.01), (\blacksquare=0.001)]$ y $[1; \text{variable } k_a: (+=1), (\Delta=0.01), (\square=0.001)]$	30
Figura 2.5	Efecto de la transferencia unimolecular en el grado de polimerización como una función de la conversión para varias relaciones de $b=(k_{tr}/k_p)/[I]_0$ en la polimerización catiónica.....	35
Figura 3.1	Controladores tipo iniferter empleados por Otsu.....	65
Figura 3.2	Nitróxidos mejorados para la síntesis controlada del poliestireno.....	75
Figura 5.1	Espectro de infrarrojo para los hules BPB50 y BPB50F.....	121

Figura 5.2	Espectro de infrarrojo para los hules BPB260 y BPB260F.....	122
Figura 5.3	Distribuciones de pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción para el monómero de estireno con autoiniciación térmica a 125°C.....	135
Figura 5.4	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB50 sin funcionalizar con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.....	137
Figura 5.5	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB50F funcionalizado con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.....	139
Figura 5.6	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB260 sin funcionalizar con nitróxido y con auto iniciación térmica a 125°C.....	146
Figura 5.7	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB260F funcionalizado con nitróxido y con auto iniciación térmica a 125°C.....	149
Figura 5.8	TEM de material modificado con hule: 20% BPB260 y 80% estireno. Sin nitróxido.....	161
Figura 5.9	TEM de material modificado con hule: 20% BPB50F y 80% estireno. Concentración de nitróxido 22.938×10^{-3} M.....	162
Figura 5.10	TEM de material modificado con hule: 20% BPB260F y 80% estireno. Concentración de nitróxido 6.808×10^{-3} M.....	163
Figura 5.11	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de homopolimerización del metacrilato de metilo con autoiniciación térmica a 125°C.....	166
Figura 5.12	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB50 sin funcionalizar con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.....	169
Figura 5.13	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB50F funcionalizado con nitróxido y con auto iniciación térmica a 125°C.....	171

Figura 5.14	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB260 sin funcionalizar con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.....	175
Figura 5.15	Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB260F funcionalizado con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.....	178

Índice de Esquemas

Esquema 2.1	Reacción de equilibrio entre especies activas y “durmientes” para una reacción de polimerización por radicales libres “vivos”/controlados.....	27
Esquema 2.2	Clasificación mecanística de las reacciones de polimerización por radicales “vivos”/controlados.....	48
Esquema 2.3	Estructuras moleculares de los radicales libres estables TEMPO y 4-Hydroxy-TEMPO.....	56
Esquema 3.1	Sistema de polimerización por el mecanismo iniferter con disulfuros.....	64
Esquema 3.2	Mecanismo por radicales libres “vivo”/controlado exitoso.....	67
Esquema 3.3	Polimerización por radicales libres mediada por el TEMPO como radical controlador.....	68
Esquema 3.4	Polimerización controlada del monómero de estireno a 130°C empleando un proceso bimolecular con un iniciador peróxido de benzoilo y TEMPO en una relación molar 1.3:1 (TEMPO:peróxido de benzoilo).....	70
Esquema 3.5	Mecanismo de polimerización del monómero de estireno con un sistema unimolecular (alcoxiamina).....	72
Esquema 3.6	Efecto mecanístico del radical persistente propuesto por Fisher.....	78
Esquema 3.7	Efecto de “crossover” propuesto por Hawker en los radicales nitróxidos.....	80
Esquema 3.8	Funcionalización terminal de cadenas de polímero.....	82
Esquema 3.9	Diferentes rutas de reacción para sintetizar copolímeros en bloque.....	83
Esquema 3.10	Diferencias de selectividades de los radicales nitróxidos hacia el monómero de estireno y acrílicos.....	86
Esquema 3.11	Síntesis eficiente de copolímeros en bloque de estireno-b-acrilato de butilo controlados por nitróxidos.....	88

Esquema 3.12	Síntesis de un copolímero en bloque con una sección al azar mediante química de nitróxidos.....	89
Esquema 3.13	Empleo de nitróxidos con otros procesos de polimerización para producir copolímeros en bloque.....	90
Esquema 3.14	Síntesis de un copolímero en bloque empleando una alcoxiamina monofuncionalizada con cloro.....	93
Esquema 3.15	Síntesis de copolímeros en estrella empleando alcoxiaminas trifuncionalizadas.....	94
Esquema 3.16	Síntesis de copolímeros en peine con el empleo de alcoxiaminas y monómeros funcionalizados.....	95
Esquema 3.17	Funcionalización de hules polibutadieno con nitróxidos para formar alcoxiaminas reactivas.....	99
Esquema 3.18	Ruta de síntesis para la obtención de cadenas macromoleculares de polibutadieno funcionalizadas terminalmente por nitróxidos.....	102
Esquema 3.19	Estabilidad de la alcoxiamina a los compuestos alquillitio en la polimerización aniónica.....	104
Esquema 3.20	Preparación de polibutadienos funcionalizados terminalmente con benciloxiaminas.....	106
Esquema 4.1	Ruta de síntesis para la obtención de hules injertados a partir de la funcionalización del hule polibutadieno con grupos nitróxidos para formar la macroalcoxiamina.....	109
Esquema 5.1	Mecanismo de autopolimerización térmica del estireno en masa.....	151
Esquema 5.2	Polimerización en masa del estireno en presencia de nitróxido y sin iniciador.....	152
Esquema 5.3	Formación de radicales iniciadores durante la polimerización térmica del estireno en ausencia y presencia de grupos nitróxidos.	159
Esquema 5.4	Producción de grupos nitróxidos a través de las alcoxiaminas provenientes de las reacciones de mejoramiento k_{H3} y por trazas de oxígeno.....	160

Índice de Gráficas

Gráfica 5.1	Curva de calibración para el hule BPB50F por FTIR.....	123
Gráfica 5.2	Curva de calibración para el hule BPB260F por FTIR.....	123
Gráfica 5.3	Cinética de injerto para el hule BPB50F con monómero de estireno lavado y grado industrial con iniciación térmica a 125°C.....	126
Gráfica 5.4	Cinética de injerto para el hule BPB50F con monómero de metacrilato de metilo lavado y grado industrial con iniciación térmica a 125°C.....	128
Gráfica 5.5	Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB50 y BPB50F con el monómero de estireno en presencia de iniciación térmica a 125°C.....	131
Gráfica 5.6	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50F en estireno con iniciación térmica a 125°C.....	141
Gráfica 5.7	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50 en estireno con iniciación térmica a 125°C.....	142
Gráfica 5.8	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de homopolimerización del estireno con iniciación térmica a 125°C.....	142
Gráfica 5.9	Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB260 y BPB260F con el monómero de estireno en presencia de iniciación térmica a 125°C.....	144
Gráfica 5.10	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260 en estireno con iniciación térmica a 125°C.....	147
Gráfica 5.11	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260F en estireno con iniciación térmica a 125°C.....	150
Gráfica 5.12	Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB50 y BPB50F con el monómero de metacrilato de metilo en presencia de iniciación térmica a 125°C.....	165

Gráfica 5.13	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de homopolimerización del metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.....	167
Gráfica 5.14	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50 en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.....	170
Gráfica 5.15	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50F en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.....	172
Gráfica 5.16	Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB260 y BPB260F con el monómero de metacrilato de metilo en presencia de iniciación térmica a 125°C.....	174
Gráfica 5.17	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260 en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.....	176
Gráfica 5.18	Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260F en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.....	179

Notación

a	Factor de terminación, 1 por combinación y 0 por desproporción
ABS	Material acrilonitrilo-butadieno-estireno
AIBN	Iniciador azo-bis-isobutironitrilo
Al(OPr)	Catalizador tri-isopropóxido de aluminio
ASA	Material acrilato-estireno-acrilonitrilo
ATRP	Técnica de polimerización “viviente” por radicales por transferencia de átomo
b	Relación $(k_{tr}/k_p)/[I]_0$, L mol ⁻¹
BPB50	Hule polibutadieno de bajo peso molecular
BPB50F	Hule polibutadieno de bajo peso molecular funcionalizado con nitróxido
BPB260	Hule polibutadieno de alto peso molecular
BPB260F	Hule polibutadieno de alto peso molecular funcionalizado con nitróxido
BPO	Iniciador peróxido de benzoilo
DP	Grado de polimerización de manera general
DP_n	Grado de polimerización promedio numeral
DP_w	Grado de polimerización promedio en peso
<i>f</i>	Factor de eficiencia del iniciador
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HIPS	Material de poliestireno de alto impacto
I	Iniciador, mol L ⁻¹
I*	Radicales provenientes de la iniciación térmica del estireno, mol L ⁻¹
IM*	Radicales de monómero unidos químicamente al iniciador, mol L ⁻¹
IM₂*	Radicales de 2 unidades de monómero unidos químicamente al iniciador, mol L ⁻¹

I-M-Tempo	Especies de iniciador unidos químicamente a una unidad de monómero y TEMPO, mol L ⁻¹
I-Tempo	Especies de iniciador unidos químicamente al TEMPO, mol L ⁻¹
Iniferter	Técnica de polimerización “viviente” del tipo Initiator-transfer agent-terminator
K	Relación de las constantes de rapidez de activación y desactivación para un sistema con terminación reversible (k_a/k_d), mol L ⁻¹
k_a	Constante de la rapidez de activación de especies “durmientes”, s ⁻¹
k_{act}	Constante de la rapidez de activación de especies “durmientes”, s ⁻¹
k_c	Constante de la rapidez de captura de los grupos nitróxidos, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_d	Constante de la rapidez de desactivación de las especies “durmientes”, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{deact}	Constante de la rapidez de desactivación de las especies “durmientes”, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{H1}	Constante de la rapidez de mejoramiento debido a los dímeros y al monómero de estireno, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{H2}	Constante de la rapidez de mejoramiento debido a los dímeros del estireno y a los radicales libres del medio, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{H3}	Constante de la rapidez de mejoramiento debido a los dímeros del estireno y al TEMPO, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_i	Constante de la rapidez de iniciación, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_p	Constante de la rapidez de propagación de las especies monoméricas, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_t	Constante de la rapidez de terminación, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{th}	Constante de la rapidez de la iniciación térmica del estireno, L ⁴ mol ⁻⁴ s ^{-1/3}
k_{trm}	Constante de la rapidez de transferencia al monómero, L mol ⁻¹ s ⁻¹
k_x	Representación general de la constante de rapidez de transferencia de cadena, L mol ⁻¹ s ⁻¹
M	Monómero, mol L ⁻¹
M*	Radical monomérico, mol L ⁻¹
MABS	Material de metacrilato de metilo-acrilonitrilo-butadieno-estireno
MMA	Monómero de metacrilato de metilo, mol L ⁻¹
M_n	Peso molecular promedio en número, g mol ⁻¹
M_w	Peso molecular promedio en peso, g mol ⁻¹
n	Número de unidades monoméricas
NMP	Técnica de polimerización “viviente” mediada por nitróxidos
NO o NO_x	Representación general de las moléculas de nitróxidos, mol L ⁻¹
P*	Representación de todas las especies de radicales poliméricos, mol L ⁻¹

p, x ó α	Fracción de conversión del monómero
P₁*	Radicales poliméricos con una unidad monomérica, mol L ⁻¹
P_m*	Radicales poliméricos con m unidades monoméricas, mol L ⁻¹
P_{m-H}	Polímeros terminados por combinación, mol L ⁻¹
PM_{MON}	Peso molecular del monómero
P_n*	Radicales poliméricos con n unidades monoméricas, mol L ⁻¹
P_{n=}	Polímeros terminados por desproporción, mol L ⁻¹
P_{n+1}*	Radicales poliméricos con n+1 unidades monoméricas, mol L ⁻¹
P_{n+m}	Representación de polímeros terminados por combinación y desproporción, mol L ⁻¹
P_{n-X}	Polímeros en estado “durmiente”, mol L ⁻¹
P-R	Especies poliméricas unidas químicamente con el controlador en estado “durmiente”, mol L ⁻¹
QSSA	Suposición de estado quasi estacionario
R	Relación ($[I]_0 k_p / ([X] k_d)$)
R*	Radicales libres provenientes del iniciador, mol L ⁻¹
RAFT	Técnica de polimerización “viviente” por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible
R_c	Rapidez de captura de los grupos nitróxidos, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_H	Rapidez de mejoramiento de los radicales por los dímeros del estireno, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_{H3}	Rapidez de mejoramiento de los radicales por los dímeros del estireno con el TEMPO, mol L ⁻¹ s ⁻¹
R_i	Rapidez de iniciación, mol L ⁻¹ s ⁻¹
RMN H¹	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear protónica
R_p	Rapidez de propagación, mol L ⁻¹ s ⁻¹
SAN	Material de estireno acrilonitrilo
ST	Monómero de estireno, mol L ⁻¹
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil piperidinil-1-oxi, mol L ⁻¹
Tg	Temperatura de transición vítrea, °C
UV	Ultravioleta
X	Especies desactivadoras presentes en las reacciones de terminación reversibles, mol L ⁻¹
XY	Especies desactivadoras unidas al catalizador presentes en las reacciones de terminación reversibles, mol L ⁻¹
Y	Especies catalizadoras presentes en las reacciones de terminación reversible, mol L ⁻¹

Subíndices

0	Condiciones iniciales
St	Condiciones en estado estacionario

Resumen

Se utilizó un mecanismo de polimerización por radicalica “viviente”/controlada a través de nitróxidos para sintetizar copolímeros bien definidos con una arquitectura controlada tipo peine o estrella para los sistemas butadieno-g-estireno y butadieno-g-metil metacrilato. Los polímeros duros, poliestireno o polimetacrilato de metilo se injertaron a una cadena de polibutadieno “backbone” o esqueleto elastomérico de diferente peso molecular.

Las reacciones químicas para la obtención del copolímero injertado involucraron dos etapas de síntesis: 1) Funcionalización del hule polibutadieno con los grupos nitróxidos y 2) Crecimiento del polímero duro a través de un injerto.

La funcionalización del hule en la primera etapa de síntesis se llevó a cabo en solución en presencia de un iniciador convencional del tipo peróxido junto con el radical nitróxido a 120°C. Después de la purificación del polibutadieno funcionalizado, se efectuaron reacciones de injerto con los hules polibutadienos de alto y bajo peso molecular funcionalizados y sin funcionalizar con los grupos nitróxidos. Para estas reacciones de injerto se polimerizó el monómero de estireno o metacrilato de metilo en masa con los diferentes hules a 125°C.

Para cuantificar la cantidad de nitróxido funcionalizado en la primera reacción del esquema propuesto se empleó un método por espectroscopía FTIR que se desarrolló con mezclas de hule polibutadieno y nitróxido midiendo el área bajo la curva del grupo carbonilo que es característico del nitróxido. La eficiencia de funcionalización de los grupos nitróxidos al polibutadieno fue independiente del peso molecular y se encontró aproximadamente en 40%.

Las reacciones de injerto a los hules polibutadienos presentaron diferentes comportamientos de acuerdo a cada uno de los monómeros. El estireno presentó

conductas que ya habían sido reportadas en la literatura, en donde la velocidad de polimerización del injerto es igual para ambos hules, con presencia y ausencia de grupos controladores. Sin embargo, el crecimiento lineal del peso molecular en función de la conversión que se presentó para el caso del injerto del hule funcionalizado, comprobó el control exclusivamente para este sistema. Estos resultados fueron comprobados con los análisis de microscopía TEM en donde los hules polibutadienos sin funcionalizar con grupos nitróxidos presentaron formaciones de oclusiones de hule, en primera instancia por la baja cantidad de injertos presentes, y la otra por la homopolimerización del estireno sin control en la microestructura que forma la matriz para dispersar las partículas del hule. No obstante, los hules funcionalizados con nitróxidos presentaron formaciones de estructuras autoensambladas tipo lamelar debido al mayor número de injertos y al control en la arquitectura de estas reacciones con el poliestireno.

Por otro lado, las polimerizaciones para los injertos del monómero metacrilato de metilo en los hules con diferentes naturalezas presentaron diversas conductas. Los grupos nitróxidos en el hule polibutadieno mejoraron la compatibilidad del monómero en el medio de reacción formando una sola fase. Se observó un crecimiento lineal del peso molecular en función del tiempo, pero las curvas cinéticas presentaron tiempos de conversión extremadamente largos. En ausencia de los grupos nitróxidos en los hules polibutadienos el efecto gel fue inminente y se presentaron separaciones de fases, dando materiales con propiedades mecánicas muy malas, siendo estos quebradizos.

Capítulo 1

Introducción y Motivación

1.1 PREFACIO

La evolución tecnológica y las necesidades para su progreso han requerido inevitablemente del desarrollo de materiales que presenten mejores propiedades para emplearse en diferentes disciplinas o mercados. Hoy en día, una de las áreas más importantes para estudiar y mejorar debido su alto consumo y aplicación es la producción de polímeros especializados para ofrecer materiales a la medida de las necesidades que la industria requiere. Esto es importante desde un punto de vista académico e industrial donde generalmente la dinámica de investigación se efectúa de una manera aislada.

Durante años, algunas investigaciones dirigidas hacia el desarrollo de nuevos materiales han predominado principalmente en el campo industrial. Tal es el

caso especial del poliestireno que fue ampliamente estudiado por Staudinger en 1932¹ postulándolo como un polímero de alto peso molecular. Este suceso inició un campo de investigación, tal que en la actualidad todavía forma retos a varios investigadores por conocer y mejorar el desempeño de los polímeros estirenados.

A pesar del desfase entre la academia y la industria en aquel entonces para el desarrollo de nuevos materiales, la manufactura del poliestireno tomó un auge importante dentro de las grandes producciones industriales. Tal fue el caso en que BASF iniciara la producción industrial del poliestireno en 1931 innovando el proceso de polimerización, pero no fue hasta la Segunda Guerra Mundial cuando la visualización de este material se amplió hasta la elaboración de hules sintéticos y se convirtió en un plástico comercialmente importante. Estados Unidos de Norteamérica comenzó la producción comercial del poliestireno en 1938 por la empresa Dow Chemical, sin embargo BASF ya llevaba un avance tecnológicamente considerable en aquella época.

En años posteriores, gracias a los avances tecnológicos en la ciencia de los polímeros, los polímeros estirenados encontraron una infinidad de aplicaciones en diferentes mercados, principalmente con la introducción de materiales modificados con hule. Entre estos nuevos materiales se tiene el surgimiento del poliestireno expandible, mezclas de poliestireno-butadieno, HIPS (high impact polystyrene), ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene), SAN (styrene-acrylonitrile), ASA (acrylate-styrene-acrylonitrile) y MABS (methyl metacrylate-acrylonitrile-butadiene-styrene). La mayoría de estos materiales contienen en su estructura molecular copolímeros de estireno que imparten propiedades especiales, estos copolímeros mejoran principalmente las propiedades mecánicas que por sí solo podría presentar el poliestireno.

Varios copolímeros comerciales que contienen estireno pertenecen a los materiales poliestirenados modificados con hules que consisten en un sistema de dos fases, donde una de ellas es elastomérica y está dispersa en una fase continua o matriz de poliestireno.

El primer modificador de impacto de poliestireno que se conoce en la literatura fue aquel inventado por Ostromislensky en 1927² por la adición de hule natural ya sea polimerizado o mezclado con el poliestireno. Dow Chemical, tratando de superar las propiedades de este material, en 1954 introdujo en el mercado un poliestireno de alto impacto mejorado con la patente de Amos³.

En el transcurso de los años, estos materiales fueron perfeccionados continuamente optimizando sus procesos y empleando reacciones de injertos entre la fase dispersa (elastomérica) y la matriz (poliestireno), esto sucedió inicialmente para la síntesis del ABS por Calvert de las industrias Borg Warner en 1959⁴.

La siguiente evolución en la tecnología de los materiales modificados con hules fue la necesidad de producir un ABS transparente, ya que el existente era opaco debido a la dispersión de la luz que provocan los dominios del hule. En un intento se observó que al disminuir el tamaño de estos dominios se podría hacer al sistema más transparente pero se perdía la resistencia al impacto. En ese momento, la única solución viable al problema era modificar el índice de refracción de los componentes para que las diferentes fases fueran ópticamente parecidas.

Para esto se adicionó el monómero de metacrilato de metilo para minimizar la variación en el índice de refracción en el ABS y obtener un termoplástico resistente al impacto y transparente, comercialmente nombrado como Cyclolac CIT⁵. Posteriormente este material fue mejorado para producir el MABS que

está constituido a base de los monómeros de metacrilato de metilo, acrilonitrilo, butadieno y estireno.

Sin duda alguna, los materiales que se presentan en una sola fase y son amorfos por naturaleza, como es el caso del poliestireno, el polimetacrilato de metilo y el copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), tienen la característica de ser transparentes porque permiten el paso de la luz visible, por lo tanto presentan una alta transmisión de ella. Sin embargo, los materiales modificados con hule que presentan multifases por sus oclusiones del elastómero, como regla general son opacos. La razón se debe a la dispersión de la luz que provocan las partículas de hule dispersas en la matriz amorfa, tal es el caso tradicional de los termoplásticos ABS y HIPS.

Además, como se mencionó, existe una excepción de los materiales modificados tipo MABS, ya que el hule está elaborado de cierta manera que el índice de refracción es el mismo que el de la matriz. Por tal efecto, el hule se comporta como un material invisible, la luz no se dispersa y el material permanece transparente. Por otro lado, los copolímeros estireno-butadieno (SBC) y estireno-acrilonitrilo (SAN) tienen una claridad excelente y una transmisión de luz alta. Su claridad se debe a la morfología que presentan estos materiales, los copolímeros estireno-butadieno contienen un alto porcentaje de polibutadieno en bloque que forman pequeños dominios. Estos dominios son más pequeños que la longitud de onda de la luz visible, de esta manera no la dispersan y hace a estos materiales altamente transparentes.

Debido a todas las características que pueden presentar estos materiales, es necesario conocer y desarrollar nuevas tecnologías para elaborar materiales modificados con hules que presenten propiedades ópticas y mecánicas

adecuadas para diversificar sus aplicaciones, que sin duda alguna es atractivo desde los puntos de vista académico, industrial y comercial.

1.2. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Cuando se diseñan los materiales modificados con hule es necesario considerar las reacciones de injerto porque finalmente determinan sus propiedades mecánicas y ópticas. Esto es válido para los materiales modificados que se han elaborado ya sea a través de oclusiones de polibutadieno en la matriz de poliestireno o por la formación de copolímeros en bloque estireno-butadieno. El control en la microestructura y en los bloques del polímero también permite llevar a cabo un control en la morfología del material que evidentemente controlará sus propiedades finales.

Para mejorar las propiedades de estos materiales se ha hecho énfasis en la síntesis de materiales modificados con hule que presenten un control en su tamaño molecular, requiriendo técnicas de síntesis cada vez más eficientes y económicas para su mejoramiento con proyecciones hacia producciones industriales. Por ejemplo, uno de los casos más impresionantes que se puede mencionar es la elaboración de la resina-K inventada por Alonzo Kitchen en los laboratorios de Phillips Petroleum Research and Development en 1967, alcanzando producciones de 300 millones de libras por año en la última década. La técnica de preparación de este copolímero estireno-butadieno en bloque y otros homólogos como lo son las resinas comerciales Kraton, Styrolux y Styroflex es a través de la polimerización aniónica.

La polimerización aniónica ha sido la técnica de síntesis más empleada para la elaboración de copolímeros bien definidos, en especial para la elaboración de los copolímeros estireno-butadieno. Desafortunadamente existen algunos

inconvenientes para utilizar esta técnica como son la pureza de los monómeros, trazas de humedad e inhibidores que traen implícito las materias primas y que pueden actuar como veneno para la reacción inactivando el iniciador, por tal motivo deben ser removidos del medio de reacción. Desafortunadamente no todos los monómeros vinílicos pueden polimerizar mediante esta técnica, esto provoca la necesidad de emplear nuevas técnicas de polimerización más eficientes con una alta inclinación hacia producciones industriales.

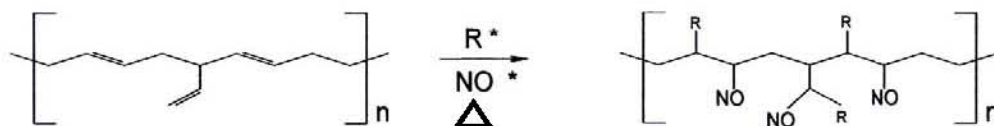
Actualmente se están buscando nuevas rutas de síntesis capaces de economizar, incrementar, optimizar y facilitar los procesos de síntesis de los copolímeros de estireno-butadieno. Esto con el objetivo de fabricar materiales que presenten propiedades similares a aquellos que emplean las técnicas convencionales de polimerización aniónica. Entre estas rutas, una de las más atractivas es la polimerización por radicales libres controlados, en especial la química de nitróxidos por su sencillez, eficiencia y por la eliminación de la etapa final de purificación tanto del material final como de las materias primas. Sin embargo, a pesar de que esta técnica de polimerización ha sido investigada ampliamente, existen todavía grandes retos para optimizar estos procesos y entender ciertos mecanismos. No hay que perder de vista que el estudio de estos sistemas se ha orientado principalmente a la polimerización del monómero de estireno dejando un campo libre para incluir estudios con monómeros que presenten diferentes naturalezas.

En este estudio en especial, se pretende utilizar un mecanismo de polimerización por radicalica “viviente”/controlada para sintetizar un copolímero bien definido estireno-butadieno o metil metacrilato-butadieno con una arquitectura tipo peine o estrella. El polímero duro poliestireno o polimetacrilato de metilo que presentan una T_g alta de 100 y 104°C

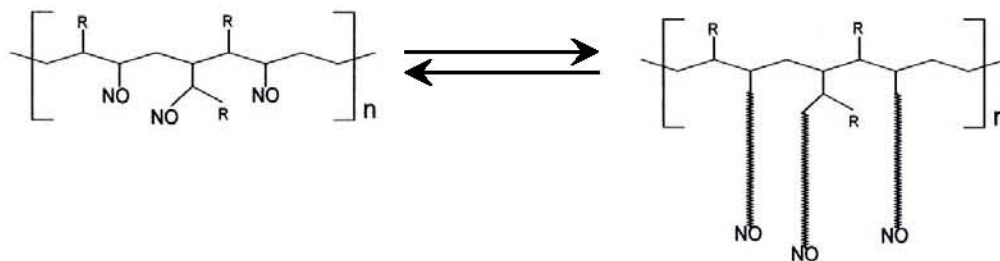
respectivamente estarán injertados a una cadena de polibutadieno “backbone” o esqueleto elastomérico de hule polibutadieno de diferente peso molecular que presenta una Tg baja de -60°C aproximadamente.

El esquema de reacción para la obtención del copolímero injertado implicó dos etapas de síntesis que se describen en el siguiente esquema a manera de resumen.

Etapas de síntesis 1: Funcionalización del hule polibutadieno.



Etapas de síntesis 2: Crecimiento controlado del polímero injertado.



La funcionalización del hule en la primera etapa de síntesis se llevó a cabo en solución en presencia de un iniciador convencional del tipo peróxido junto con el radical nitróxido. Posterior a la purificación de este polibutadieno funcionalizado, se efectuó la reacción de injerto ya sea con la polimerización del

monómero de estireno o metacrilato de metilo. Dentro de este trabajo de investigación se optó por incluir al monómero de metacrilato de metilo que es más hidrofílico que el estireno, y por consiguiente menos afín a las cadenas de polibutadieno, además de que sería interesante hacer pruebas de injerto con este monómero ya que presenta buenas propiedades de intemperismo y una alta resistencia química en comparación al estireno.

La hipótesis general de este estudio se centró en el control del crecimiento de las cadenas injertadas del monómero vinílico empleando un controlador nitróxido que se encuentre anclado en cierta cantidad en las unidades monoméricas del elastómero. Al existir un crecimiento controlado y ordenado de los injertos del monómero vinílico en el hule, se espera que el material forme lamelas u otras estructuras interesantes en lugar de partículas con oclusiones que se presentan en la mayoría de los materiales convencionales modificados con hule que tienen por lo general densidades de injerto relativamente bajas.

Para cuantificar la cantidad de nitróxido funcionalizado en la primera reacción del esquema propuesto se empleó un método por espectroscopía FTIR. Asimismo, para conocer la evolución del crecimiento de las cadenas de polímero en los injertos al hule polibutadieno, que es la segunda reacción del esquema, se determinaron los pesos moleculares de cada una de las muestras a diferentes tiempos de reacción, así como su grado de conversión. Finalmente se tomaron algunas microscopías TEM para obtener la microestructura desarrollada.

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. Objetivos generales

- Sintetizar materiales modificados tipo HIPS a partir de hules tipo polibutadieno y monómeros vinílicos a través de dos etapas de proceso consecutivas que incluyan:
 - i) La funcionalización en solución del hule polibutadieno con grupos controladores tipo nitróxidos.
 - ii) El injerto de polímero con crecimiento controlado en el hule funcionalizado mediante una reacción de polimerización por radicales libres “vivientes” de un monómero vinílico en masa.

- Mediante esta ruta de síntesis generar un material modificado con hule que presente una morfología autoensamblada, posiblemente transparente o altamente translúcida utilizando monómeros vinílicos como estireno y metacrilato de metilo.

1.3.2. Objetivos específicos

- Funcionalizar hules polibutadieno de diferentes pesos moleculares con diferentes concentraciones de grupos nitróxidos como agentes controladores.
- En la etapa de funcionalización de los hules polibutadieno cuantificar los grupos nitróxidos anclados a través de FTIR.

- En la etapa de injerto de los monómeros vinílicos en los diferentes hules polibutadienos estudiar la evolución de la distribución de pesos moleculares por GPC.
- En la etapa de injerto de los monómeros vinílicos en los diferentes hules polibutadienos estudiar la cinética de reacción para evaluar el grado de “viveza” en el sistema.
- Estudiar las diferencias en el control molecular entre los hules polibutadienos de alto y bajo peso molecular, funcionalizados y sin funcionalizar con grupos nitróxidos con diferentes monómeros vinílicos.

1.4. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

La tesis está organizada de una manera sistemática en diferentes capítulos, además de este capítulo propuesto como introducción y motivación, tenemos los siguientes:

Capítulo 2. Contiene los principios básicos de la técnica de polimerización por radicales libres controlados, menciona los diferentes mecanismos que pueden emplearse para lograr una polimerización controlada y una explicación concisa de cada una de estas técnicas. (NMP, ATRP, RAFT). A través de un estudio del proceso de la polimerización catiónica se pueden conocer los requerimientos cinéticos para poder llevar a cabo una polimerización controlada. Además, se presentan algunos eventos históricos importantes y se menciona la evolución de la terminología en esta área donde se han presentado grandes confusiones.

Capítulo 3. Presenta una descripción más detallada sobre la técnica de polimerización por radicales libres controlada por nitróxidos, su evolución y desarrollo de nuevos controladores. Se hace hincapié en algunos materiales

elaborados a base de copolímeros estireno-butadieno a través de esta técnica de polimerización. Además, se citan algunos procesos de polimerización por química de nitróxidos que tienen una perspectiva hacia la producción industrial.

Capítulo 4. Se menciona la parte experimental y se presenta toda la serie de experimentos que se realizaron para este estudio. Se describe el método para funcionalizar los hules polibutadienos y el proceso de polimerización de injerto del monómero, así como las caracterizaciones evaluadas a los materiales obtenidos.

Capítulo 5. Se presenta la parte de los análisis de los resultados obtenidos en la parte experimental llevando a cabo una discusión al proceso de funcionalización de los hules polibutadienos y haciendo énfasis en las reacciones de injerto con estudios cinéticos y distribuciones de pesos moleculares a lo largo de la reacción. Se tiene la caracterización de estos materiales en espectroscopía FTIR y microscopía TEM.

Finalmente se concretan las ideas en una sección de conclusiones y se presenta una sección de bibliografía.

Capítulo 2

Antecedentes. Polimerización por radicalica “viviente”/controlada

Resumen

La polimerización por radicales libres se ha considerado como una de las áreas más maduras en la síntesis de polímeros. Varios polímeros comerciales se preparan a través de esta técnica por las bondades que ofrecen sus condiciones de proceso, la gran cantidad de monómeros disponibles y su facilidad que tienen para copolimerizar. Sin embargo, la principal deficiencia que presenta la polimerización por radicales libres convencionales es la falta de un control molecular y la dificultad de sintetizar (co)polímeros bien definidos.

A través de un mecanismo de polimerización por radicales libres con un crecimiento de cadenas controlado se pueden obtener polímeros bien definidos. Este mecanismo se logra a través de un equilibrio químico entre especies inactivas y activas que permiten obtener polímeros con polidispersidades entre 1.1 y 1.5.

Es recomendable conocer la historia y fundamentos que han surgido a lo largo del estudio de los procesos por radicales libres “vivientes”/controlados para determinar los inconvenientes que acarrearán todavía este tipo de polimerizaciones. En este capítulo en especial, se presentan los diferentes mecanismos que existen para llevar a cabo una polimerización controlada como son NMP, ATRP y RAFT. Además se mencionan los requerimientos básicos que necesita un sistema de polimerización para considerarse controlado.

2.1. FUNDAMENTOS.

Desde hace muchos años se ha utilizado la polimerización radicalica controlada/“viviente” para sintetizar macromoléculas con una perspectiva científica, pero actualmente ha encontrado un área de interés muy especial en el ámbito científico e industrial por las características que ofrece⁶. Desde un punto de vista funcional, la polimerización “convencional” por radicales libres ha sido muy limitada para sintetizar polímeros con una arquitectura controlada debido a la presencia de reacciones simultáneas como son las de iniciación, propagación, terminación y transferencia que impiden un arreglo estructural definido. La reacción de terminación, por ejemplo, puede ocurrir por una variedad de procesos que incluyen la combinación y la desproporción de radicales, ya sean poliméricos o primarios. Por otro lado, las reacciones de transferencia afectan principalmente al monómero, disolvente y polímero resultante. De alguna manera, estos fenómenos inherentes en el mecanismo de polimerización incrementan la polidispersidad de la distribución del peso molecular.

A diferencia de este proceso “convencional”, la polimerización aniónica es el mejor ejemplo conocido de una polimerización viviente verdadera por la ausencia de las reacciones de transferencia de cadena y terminación. Sin embargo, esta técnica ha dado un giro debido a su gran sensibilidad a la pureza del monómero y a ciertos grupos funcionales que limitan la variedad de estructuras de bloques disponibles para copolimerizar. Debido a estas circunstancias, la polimerización viviente, ya sea por alguna de las técnicas más comunes como radicalica “controlada”, catiónica o aniónica, por citar algunos ejemplos, es una herramienta muy útil para sintetizar una gran

variedad de macromoléculas con diferentes arreglos estructurales como los que se presentan en la Figura 2.1.⁷

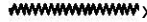


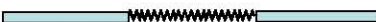





Polímero	Aplicación
 Funcionalizado Terminalmente	<ul style="list-style-type: none"> • Dispersantes • Síntesis de macromonómeros
 Difuncional	<ul style="list-style-type: none"> • Síntesis de elastómeros • Extensiones de cadena • Agentes de entrecruzamiento
 Bloque AB	<ul style="list-style-type: none"> • Dispersantes • Compatibilizadores para mezclas de polímeros
 Bloque ABA	<ul style="list-style-type: none"> • Elastómeros termoplásticos
 Peine	<ul style="list-style-type: none"> • Elastómeros • Adhesivos • Dispersantes
 Estrella	<ul style="list-style-type: none"> • Controladores reológicos • Agentes de reforzado
 Escalera	<ul style="list-style-type: none"> • Plásticos para alta temperatura • Membranas • Elastómeros
 Cíclico	<ul style="list-style-type: none"> • Controladores reológicos
 Red Amfifilica	<ul style="list-style-type: none"> • Polímeros biocompatibles

Figura 2.1. Arquitecturas macromoleculares que se pueden elaborar por técnicas de polimerización viviente.

La polimerización viviente fue definida por Szwarc⁸ como un proceso en donde el crecimiento del polímero procede sin reacciones de rompimiento de cadena como son la transferencia y/o la terminación. Este proceso en particular, establece un control de los grupos terminales que permite la síntesis de

copolímeros en bloque si se adiciona secuencialmente un monómero*. En contraste, una polimerización “convencional” impide el control de estos grupos terminales y por consiguiente se observará una distribución más amplia del peso molecular.

Para alcanzar un control en los sistemas “convencionales” se necesitan algunos requisitos complementarios, tales como el consumo del iniciador en etapas tempranas de la reacción y una sustancia controladora. El objetivo de esta sustancia controladora es permitir una mayor rapidez de intercambio de las especies activas (radicales propagantes) a inactivas “dormidas” a través de un equilibrio químico para formar especies que tengan una terminación reversible. Este equilibrio químico se caracteriza en dichos sistemas de control por su desplazamiento hacia las especies inactivas, dejando una cantidad relativamente baja de radicales libres capaces de propagarse y que tengan la misma oportunidad de crecimiento^{9,10,11,12,13} **. Si se reúnen estos criterios adicionales a una polimerización “convencional”, resultará finalmente una polimerización controlada. Sin embargo, es importante mencionar que una polimerización por radicales libres sí puede definirse como controlada, aún cuando ocurran reacciones paralelas inevitables, como son el caso de las reacciones de terminación y de transferencia, pero solamente en cierta cantidad que no alteren considerablemente el control de la estructura molecular de la cadena del polímero.

Por definición, el término “*viviente*” (entre comillas) indica la síntesis de polímeros bien definidos bajo condiciones donde ocurren reacciones de

*Se explicará mas adelante que estos grupos terminales controlan el crecimiento de la cadena polimérica produciendo distribuciones cerradas.

** La presencia de un equilibrio entre las especies inactivas (“dormidas”) y activas (radicales propagantes) a través de una sustancia controladora permitirá un crecimiento uniforme del polímero. Este tema se discutirá en secciones posteriores.

rompimiento de cadena, pero pretenden asemejarse lo más posible a los sistemas completamente vivientes (sin reacciones de rompimiento de cadena). Hasta la fecha, se han desarrollado nuevos sistemas de polimerizaciones “*vivientes*” tales como los catiónicos, aniónicos, metatesis por apertura de anillo, transferencia de grupo y polimerizaciones vía radicales libres, cada uno con sus particularidades⁷. En un lenguaje técnico, los sistemas que permiten la obtención de polímeros bien definidos pero que no están completamente libres de las reacciones de terminación o transferencia en especial, como es el caso de las polimerizaciones por radicales, se les han nombrado como *controladas* más que “*vivientes*”. Muchos investigadores han empleado el término “*viviente*” para este tipo de reacciones, pero el término controlada/“*viviente*” podría describir mejor la esencia de estos sistemas¹⁴.

En este tipo de sistemas controlados/“*vivientes*” el grado de polimerización puede determinarse a través de la relación que existe entre la concentración del monómero consumido y la del iniciador introducido $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$ ¹⁵. Esta función indica que cada molécula de iniciador dará origen a una macromolécula que crecerá gradualmente mientras exista monómero en el medio. Además, la polidispersidad puede determinarse por una aproximación a la distribución de Poisson ($DP_w/DP_n = 1 + 1/DP_n$)¹⁶ cuando las cadenas están funcionalizadas terminalmente, es decir, se encuentran mediadas por un radical controlador. Por consiguiente, las mejores rutas para evaluar un sistema controlado/“*viviente*” es a través de la cinética de polimerización, la evolución de los pesos moleculares, la presencia de las funcionalidades terminales y las polidispersidades en función de la conversión de la siguiente manera:

- a) La presencia de una cinética lineal en coordenadas semilogarítmicas de $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo. Si la velocidad de reacción es de primer orden respecto a la concentración del monómero, una aceleración en la gráfica puede indicar una reacción de iniciación rápida, mientras que la desaceleración, indicaría una fuerte presencia de reacciones de terminación, o simplemente una desactivación del iniciador.

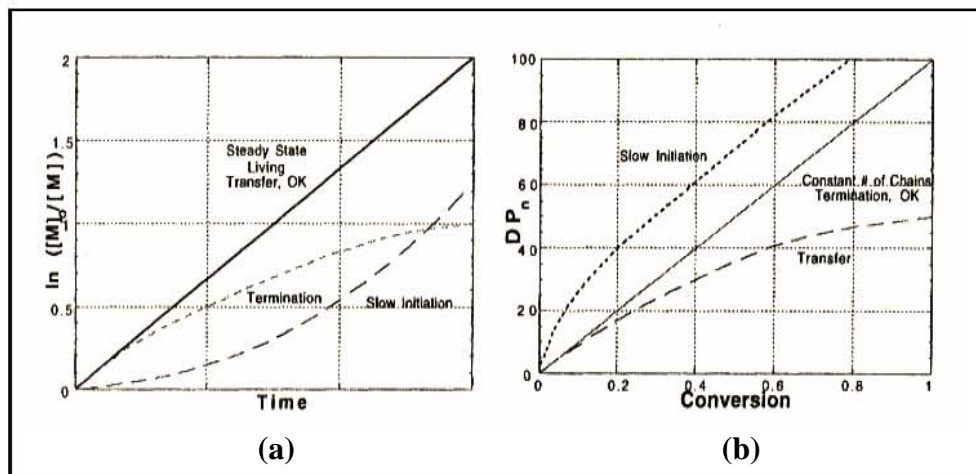


Figura 2.2. Efecto esquemático de la iniciación lenta, transferencia, terminación e intercambio en a) la cinética y b) en el peso molecular.

- b) La presencia de una evolución lineal de los pesos moleculares en función de la conversión. Si el peso molecular disminuye en comparación al predicho por la relación $\Delta[M]/[I]_0$, las reacciones de transferencia son importantes, pero si es mayor, entonces la iniciación es deficiente o existen reacciones de terminación por combinación de cadenas. Generalmente se observa un

incremento doble del peso molecular al estipulado si hay terminación por combinación de radicales.

- c) **La presencia de una polidispersidad constante a lo largo de la reacción.** Las polidispersidades tenderán a disminuir a medida que avanza la conversión para los sistemas controlados. Cuando la contribución de las reacciones de rompimiento de cadena son importantes, se observa un incremento en la polidispersidad en función de la conversión.
- d) **La presencia de funcionalidades terminales constantes.** Existe una gran eficiencia de funcionalización terminal para las cadenas controladas, pero se reduce cuando las reacciones de rompimiento de cadena son importantes.

Los comportamientos típicos para los sistemas controlados/“vivos” y las desviaciones correspondientes se ilustran esquemáticamente en la Figura 2.2.

2.2 ASPECTOS HISTÓRICOS (EVOLUCIÓN DE LA TERMINOLOGÍA).

Desde un punto de vista histórico, la polimerización *viviente* se ha utilizado para sintetizar polímeros definidos, pero naturalmente su tecnología ha evolucionado en el transcurso de los años. El inicio de las polimerizaciones vivientes se relaciona con el desarrollo de las polimerizaciones aniónicas en ausencia de las reacciones de rompimiento de cadena que se describieron inicialmente por Ziegler¹⁷ y Abkin¹⁸ en los años 30's. Tiempo después en 1956, Szwarc⁸ nombró como polímeros “vivos” (entre comillas) a las moléculas formadas en estos procesos. Posteriormente las comillas se abandonaron y las polimerizaciones aniónicas (que están ausentes de las reacciones de rompimiento) se nombraron como polimerizaciones vivientes (sin comillas).

Tal definición y descripción propuesta por Zwart para los polímeros “vivos” enfatizó a que estrictamente los procesos de polimerización de este tipo no involucren un paso de terminación. Esto quiere decir que las moléculas poliméricas “viven” por un periodo de tiempo indefinido y los grupos terminales son potencialmente capaces de crecer si existe monómero en el medio de reacción⁸. Es obvio que esta definición de polímeros “vivos” excluye inevitablemente a las macromoléculas incapaces de propagarse en un sistema de polimerización, y se les denominaría evidentemente como polímeros no vivos o no propagantes.

Sin embargo, Morton propuso que el pseudónimo de *viviente* es un término algo eufemístico que se ha utilizado ampliamente en la literatura en las últimas cuatro décadas. En su obra¹⁹, empleó el término “*polimerización por adición de cadena no terminante*” para la polimerización aniónica ausente de las reacciones de rompimiento de cadena. A pesar de los grandes esfuerzos en ese campo, las polimerizaciones de los monómeros vinílicos por otros mecanismos de polimerización como pueden ser los carbocationes, radicales y Ziegler-Natta que permiten las mismas ventajas sintéticas como las polimerizaciones aniónicas sin terminación y transferencia, no se descubrieron sino hasta un cuarto de siglo después de que se publicó el artículo de Szwarc sobre polímeros “vivos”.

Existieron dos descubrimientos a principios de los años 80's que marcaron un avance importante en el diseño de polímeros controlados. El primer descubrimiento fue concedido a Faust, Fehérvári y Kennedy²⁰ quienes hallaron la polimerización carbocatiónica del α -metilestireno con terminación reversible y transferencia de cadena, es decir con un equilibrio entre las cadenas propagantes y macromoléculas no propagantes (no vivos), esta idea difiere

del concepto de Szwarc, pero produce una relación lineal entre el peso molecular y la conversión, comportamiento que también es observado para las polimerizaciones aniónicas en ausencia de las reacciones de terminación y de transferencia de cadena. De acuerdo a la definición propuesta por Szwarc, aplicada al experimento de Faust, las cadenas propagantes se pueden nombrar como polímeros “vivos” aunque estas cadenas no “viven” por un periodo de tiempo indefinido, pero son capaces de reaccionar con el monómero y permiten que las moléculas de polímero crezcan como consecuencia del proceso. De esta manera, las polimerizaciones con un equilibrio entre las cadenas de polímero propagantes (vivos) y no propagantes (no vivos) se definieron como “*polimerizaciones quasivivos*”^{20,21}. Para mayor entendimiento, Kennedy, Kelen y Tüds²¹, analizaron y clasificaron este tipo de polimerizaciones a detalle de acuerdo a las posibilidades teóricas existentes para las reacciones de rompimiento de cadena reversible, posteriormente su definición fue revisada y modificada por Kennedy e Iván²².

El segundo evento importante fue el descubrimiento de la polimerización por transferencia de grupo para el metacrilato de metilo por Webster y colaboradores²³, la estequiometría indicó claramente la existencia de un equilibrio entre las cadenas propagantes y no propagantes. Estos hallazgos fueron seguidos por el descubrimiento de otros mecanismos de polimerización que involucraban reacciones de rompimiento de cadena irreversible en presencia de un equilibrio entre las cadenas de polímero no propagantes (no vivos) y propagantes (vivos). Este equilibrio se efectuaba por diferentes especies, ya sea por terminación reversible, carbocationes^{22,24-27}, metatesis de apertura de anillo²⁸⁻³⁰, por radicales libres o por transferencia de cadena reversible³¹.

Últimamente ha crecido la confusión en relación a la terminología empleada en las polimerizaciones por adición que presentan un equilibrio entre las especies activas e inactivas. Muchos científicos han tratado de presentar sus resultados como sistemas que combinan las características de las polimerizaciones aniónicas, “vivientes” o ideales. Aunque la clasificación general de las polimerizaciones con rompimiento de cadena reversible (terminación y transferencia de cadena) se publicó a principios de los años 80’s como polimerizaciones quasivivientes²¹ y se revisó una década después²², numerosos autores describieron sus polimerizaciones con diferentes términos tales como polimerizaciones verdaderamente vivientes^{7,32,33}, sistemas de polimerización vivientes verdaderos³⁴, pseudovivientes³⁵⁻³⁷, inmortales^{31,38}, aparentemente vivientes³⁹, mejoramiento de viveza⁴⁰, viveza mejorada^{41,42}, polimerización viviente con terminación reversible (o transferencia de cadena)^{43,44} y recientemente controlada/”viviente” (viviente entre comillas)^{14,45} o “viviente”^{14,46}. Esta diversidad en la terminología puede indicar fundamentalmente la existencia de varias polimerizaciones “vivientes” que no se pueden generalizar estableciendo una descripción, terminología o clasificación.

La amplia selección de términos también se refiere al dilema de la comunidad científica en como expresar las diferencias entre las polimerizaciones aniónicas, “vivientes” e ideales y al reciente descubrimiento de los sistemas de polimerización con equilibrio. Otro problema radica en como abordar la descomposición aparentemente irreversible de los grupos terminales que se presenta en muchos casos en las cadenas propagantes después de un cierto tiempo, principalmente a conversiones altas. En dos de los estudios presentados por Iván^{47,48} se analizó la importancia del equilibrio presente entre

las cadenas de polímero viviente y no viviente, se midieron los efectos de las consecuencias cinéticas y se propuso una distinción entre las *polimerizaciones vivientes* ideales y las *polimerizaciones quasivivientes*.

2.3 REQUERIMIENTOS BÁSICOS PARA UNA POLIMERIZACIÓN VIA RADICALICA “VIVIENTE”/CONTROLADA.

Probablemente, las diferencias más importantes entre una polimerización por radicales convencionales y una controlada/“viviente” es la vida media de una cadena de polímero. En los sistemas convencionales la cadena nace, crece y muere en aproximadamente un segundo, durante este tiempo no es posible producir manipulaciones sintéticas como podrían ser las extensiones de cadena y la funcionalización terminal con sólo variar la alimentación del monómero. Por otro lado, bajo condiciones controladas/“vivientes”, las cadenas crecen durante muchas horas permitiendo una ingeniería macromolecular precisa. Estos periodos de vida media largos que presentan las cadenas requieren concentraciones lo suficientemente bajas de macroradicales para evitar las reacciones de rompimiento de cadena, pero también es necesario mantener concentraciones lo suficientemente altas de radicales propagantes para proseguir el incremento del tamaño molecular. Este mecanismo se puede conseguir a través de un equilibrio entre radicales libres activos y varias cadenas inactivas “dormidas” que se intercambien rápidamente.

En algunos sistemas que involucran polimerizaciones por radicales controlados su concentración es similar a la que se encuentra en los sistemas convencionales, por lo tanto, las velocidades de polimerización globales en ambos sistemas deberían ser parecidas. Sucede lo mismo con la concentración

absoluta de las cadenas terminadas, sin embargo, la proporción en los sistemas controlados se ha encontrado que es mucho menor, generalmente por debajo del 10%. Esto se debe a que en los sistemas controlados la mayoría de las cadenas se encuentran en un estado “dormido” o inactivo y solamente algunos radicales permanecen en concentraciones bajas que permiten un control en la arquitectura del polímero.

En base a lo mencionado anteriormente se establece la existencia de tres requerimientos generales que gobiernan las polimerizaciones por radicales controlados⁴⁹.

- 1) *Concentraciones bajas de cadenas involucradas en las reacciones de rompimiento de cadena (transferencia de cadena y terminación).*
- 2) *Un intercambio rápido entre especies “dormidas” y radicales crecientes.*
- 3) *Una iniciación cuantitativa y rápida.*

Si se llevan a cabo cada una de estas premisas en un sistema de reacción se podrá conseguir un crecimiento controlado/ “viviente” de las cadenas. Para entender mejor tales necesidades, se explicará cada uno de estos puntos en las siguientes secciones.

2.3.1 Efecto de las reacciones de transferencia de cadena y terminación

Como se mencionó anteriormente, las reacciones de transferencia y de terminación juegan un papel importante en el control de la polimerización. El rompimiento de las cadenas permite una pérdida de la funcionalidad de las cadenas crecientes y su contribución junto con las cadenas muertas incrementa con la conversión y con la longitud de la cadena.

Para explicar mejor este fenómeno, K. Matyjaszewski⁵⁰ realizó un estudio sobre los efectos producidos por los mecanismos de transferencia de cadena en la polidispersidad y en el porcentaje de las cadenas activas en una polimerización por radicales libres en función de la conversión del monómero para diferentes grados de polimerización en sistemas con una iniciación rápida. Se tomaron hipotéticamente varias reacciones de rompimiento de cadena denominadas como k_x/k_p , de las cuales destacan la terminación unimolecular k_t/k_p , la transferencia unimolecular al polímero k_{tr}/k_p y la transferencia al monómero k_{trM}/k_p , (los coeficientes k_x/k_p se consideraron constantes con un valor de 10^{-3}). Se emplearon concentraciones de monómero inicial $[M]_0=10$ mol/L y relaciones de monómero/iniciador de $[M]_0/[I]_0=100$ y 1000 , por lo tanto $[I]_0=0.1$ y 0.01 respectivamente.

En las Figuras 2.3a y 2.3b se presentan las curvas de las cantidades de cadenas activas porcentuales y la polidispersidad en función de la conversión para la síntesis de cadenas con un grado de polimerización $DP=1000$ y de 100 . En la Figura 2.3a, donde el tamaño de la macromolécula es mayor ($DP=1000$), conforme avanza la conversión las cadenas activas van disminuyendo debido al efecto de cada constante de rompimiento de cadena, que a su vez se ve asociado a un incremento en la polidispersidad. En este mismo esquema, si se toma en cuenta la constante de transferencia al monómero a conversión completa, el 50% de las cadenas tiene una polidispersidad de 1.5, indicando que el control es más pobre que en las conversiones bajas. El efecto de la terminación (unimolecular en este caso) es más sorprendente, a conversiones altas la terminación tiene poco efecto en la polidispersidad, porque las cadenas en crecimiento están casi completas y solamente pueden ocurrir pequeñas redistribuciones en la longitud de la cadena. La diferencia entre ambas

reacciones de rompimiento radical en que si se forman pequeñas cadenas por transferencia al monómero a altas conversiones, se incrementa la polidispersidad significativamente a diferencia de la terminación.

Por otra parte, la Figura 2.3b exhibe la síntesis de cadenas más cortas (DP=100) y es mucho más exitosa. A pesar de que las condiciones y quimioselectividades son exactamente las mismas, se pueden obtener polímeros bien definidos con funcionalidades controladas y bajas polidispersidades. Por lo tanto, en muchas polimerizaciones por radicalica controlada/viviente es posible preparar polímeros bien definidos pero que están limitados a cierto peso molecular determinado por las contribuciones de las reacciones paralelas de rompimiento de cadena.

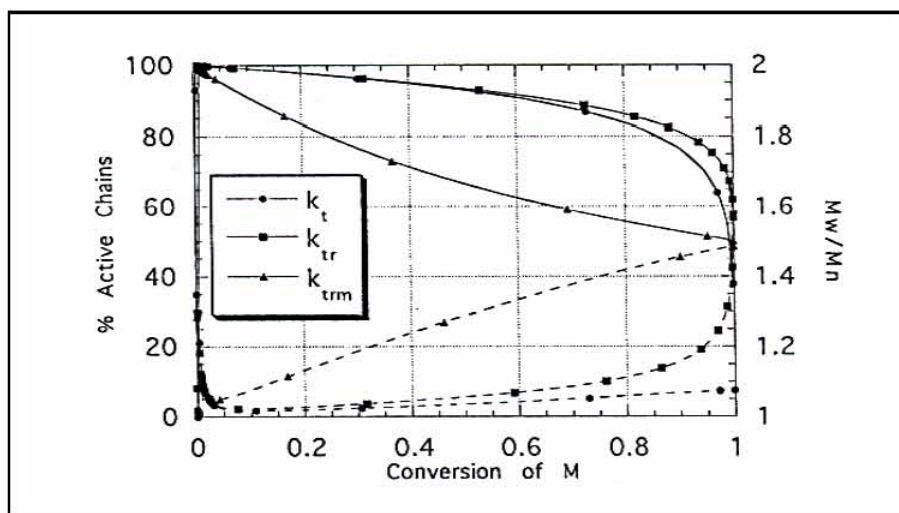


Figura 2.3a. Proporción de cadenas activas y polidispersidades como una función de la conversión del monómero para las relaciones de $k_s/k_p=0.001$, $[M]_0=10 \text{ mol/L}$ y $[I]_0=0.01 \text{ mol/L}$. Grado de polimerización =1000.

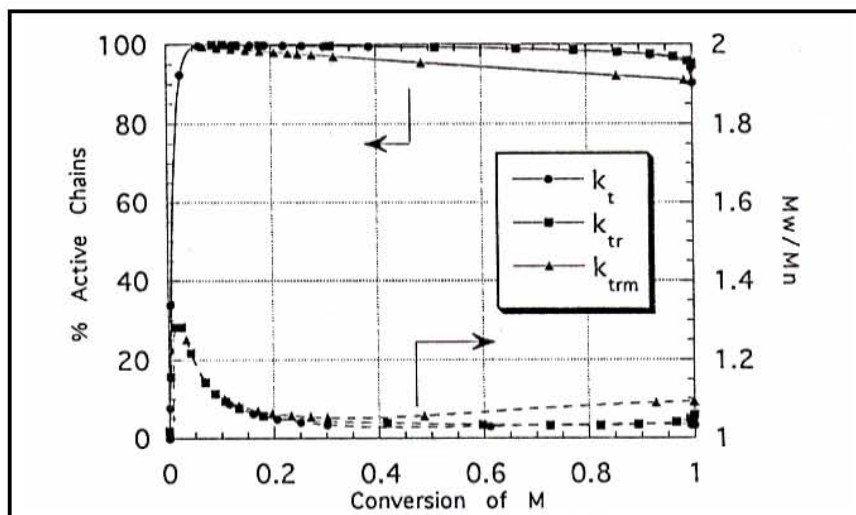


Figura 2.3b. Proporción de cadenas activas y polidispersidades como una función de la conversión del monómero para las relaciones de $k_x/k_p=0.1$, $[M]_0=10 \text{ mol/L}$ y $[I]_0=0.1 \text{ mol/L}$. Grado de polimerización = 100.

Realmente, la principal aplicación de las polimerizaciones controladas/"vivientes" es la preparación de (co)polímeros bien definidos con pesos moleculares predeterminados, bajas polidispersidades, funcionalidades terminales controladas y la síntesis de copolímeros en bloque. Por eso mismo y siendo más estricto, la ausencia o la baja contribución de las reacciones irreversibles de rompimiento de cadena no son prerequisites suficientes para tales síntesis. Es necesario que todas las cadenas tengan la misma oportunidad de crecimiento, es decir, deberían iniciarse al mismo tiempo e intercambiar rápidamente si tuvieran diferentes reactividades. Es importante destacar que la iniciación lenta y el intercambio lento tienen efectos opuestos en una polimerización controlada y pesan más que las reacciones de rompimiento de cadena.

que un sistema de polimerización en donde todo el iniciador $[I]_0$ se ha convertido en cadenas crecientes y el equilibrio entre las especies activas e inactivas está desplazado en dirección hacia las inactivas, las polidispersidades para muchos sistemas con intercambio lento se pueden definir por la siguiente ecuación¹⁰:

$$\frac{DP}{DP_{(T)}} = \frac{1}{\left\{ 1 + \ln \left(\frac{1}{1-p} \right) \left(\frac{k_{tr}}{k_p} \right) \left(\frac{1}{[I]_0} \right) \right\}} \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{[I]_0 k_p}{[X] k_d} \right) (2/p - 1) \quad (1)$$

donde $[X]$ es la concentración del desactivador (X o XY) y p es la conversión del monómero.

En una investigación de Matijaszewski¹² valiéndose de la simulación de esta ecuación, se midieron las evoluciones de las polidispersidades (M_w/M_n) y grados de polimerización en función de la conversión para diferentes relaciones $R = ([I]_0 k_p) / ([X] k_d)$. Este comportamiento se presenta en las Figuras 2.4a y 2.4b para la polidispersidad y grado de polimerización respectivamente tomando las relaciones R con valores de 0.01, 0.1 y 1.

En general se observa que cuando la relación es pequeña $R < 1$, la variación de la constante de activación (k_a) en función de la conversión no afecta prácticamente la polidispersidad y el grado de polimerización del polímero. Si la relación crece $R \geq 1$, el cambio en estas variables es ligeramente importante, como se puede apreciar en ambas Figuras 2.4a y 2.4b.

De acuerdo a la Figura 2.4a, cuando la relación R es menor a la unidad ($R = 0.1$ y 0.01), las polidispersidades simuladas decrecen marcadamente a lo largo de la conversión como se observa en muchos sistemas “vivos”. Esos valores de

R menores a la unidad se pueden obtener incrementando su denominador $[X]k_d$ o disminuyendo su numerador $[I]_0k_p$. Para conseguir este comportamiento, en otras palabras se necesita una desactivación rápida, ya sea por una concentración alta del controlador $[X]$, concentraciones bajas de iniciador $[I]_0$ o simplemente un valor bajo de (k_p/k_d) . Un medio de reacción con esta naturaleza implicaría un sistema bien controlado, pero lamentablemente requeriría de tiempos de reacción muy largos.

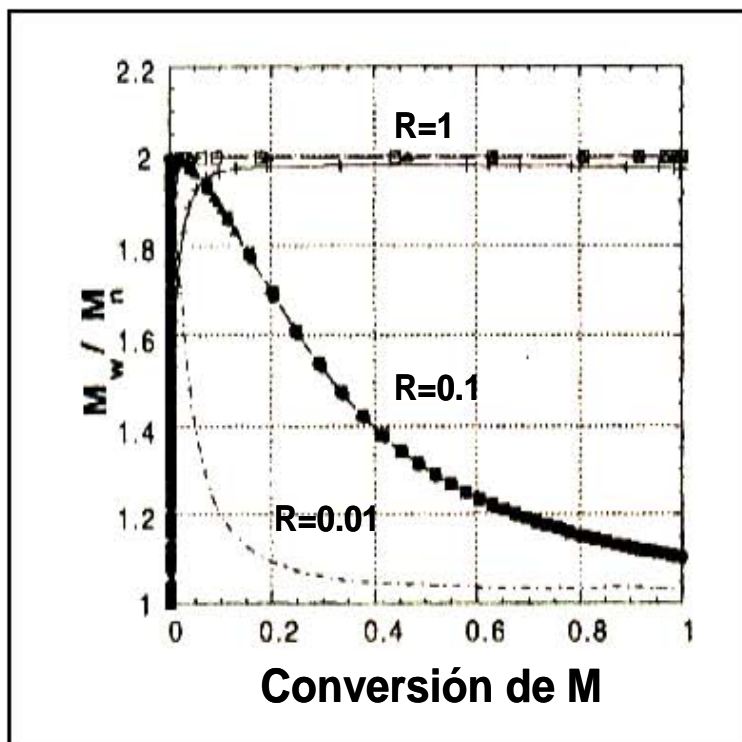


Figura 2.4a. Dependencia de las polidispersidades en función de la conversión para los sistemas con intercambio lento y con la relación de $R = ([I]_0 k_p) / ([X] k_d) = [0.01]$ (· · ·), $[0.1]$: variable k_a : ($\blacktriangle = 1$, ($\bullet = 0.01$), ($\blacksquare = 0.001$)) y $[1]$: variable k_a : ($+ = 1$), ($\Delta = 0.01$), ($\square = 0.001$).

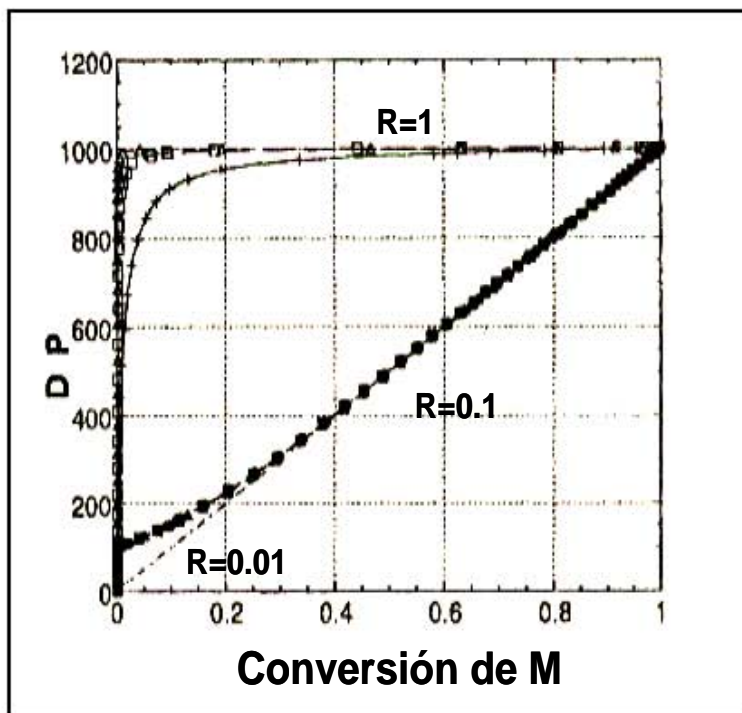


Figura 2.4b. Dependencia en los grados de polimerización en función de la conversión para los sistemas con intercambio lento y con la relación de $R = ([I]_0 k_p) / ([X] k_d) = [0.01]$ (---), $[0.1]$; variable k_a : ($\blacktriangle = 1$), ($\bullet = 0.01$), ($\blacksquare = 0.001$) y $[1]$; variable k_a : ($+ = 1$), ($\Delta = 0.01$), ($\square = 0.001$).

Por otro lado, en la Figura 2.4b se puede notar claramente que para un sistema bien controlado que presenta una $R < 1$, el grado de polimerización se incrementa linealmente con la conversión. Este comportamiento no se presenta en los sistemas de polimerizaciones convencionales en donde no existen sustancias controladoras, por eso mismo el grado de polimerización tiende a ser prácticamente constante a lo largo de la conversión.

El efecto del intercambio lento discutido anteriormente es válido para ciertos sistemas cuando es la única razón para producir polidispersidades elevadas. Si existe alguna reacción paralela, ya sea de transferencia, terminación, etc., es probable que las polidispersidades se incrementen conforme avanza la conversión debido a que las reacciones paralelas se van haciendo notables progresivamente. Además, se ha observado en algunos sistemas que el intercambio lento puede producir polímeros con polidispersidades mayores a 2 y aún presentarse en sistemas donde la contribución de las reacciones de rompimiento de cadena sea realmente insignificante.

2.3.3 Iniciación: Controlador/Aducto

Algunas características que se atribuyen a las polimerizaciones controladas/“vivientes” incluyen la evolución lineal de los pesos moleculares a través de la conversión, la formación de polímeros con bajas polidispersidades, altos grados de funcionalidades terminales y la obtención eficiente de copolímeros en bloque. Dichos atributos requieren de una iniciación cuantitativa para que los radicales tengan la misma oportunidad de crecer en los sistemas controlados, esto se traduce a un número constante o casi constante de cadenas crecientes. En los mecanismos controlados por nitróxidos y ATRP (polimerización de radicales por transferencia de átomo) en particular, es necesario seleccionar un iniciador que sea similar a la estructura de las cadenas inactivas o que tenga una alta reactividad intrínseca para conseguir el mejor control. Si el iniciador genera muchos radicales, la terminación podría reducir su eficiencia, pero no es el caso para todos los aductos. Existe una notable excepción para los haluros de sulfonilo que no dimerizan lo

suficientemente rápido y permiten una iniciación rápida, especialmente para los monómeros del tipo metacrilato⁵¹.

En la mayoría de los sistemas controlados, donde el número de las cadenas propagantes se mantiene casi constante y existen diferencias entre las velocidades de propagación e iniciación, se obtienen distribuciones de pesos moleculares tipo Poisson modificadas. Estas distribuciones se denominan como distribuciones de Gold, donde las polidispersidades más altas toman valores por debajo de 1.35⁵². Este punto máximo se alcanza, para el mejor de los casos, en los sistemas que no presentan un intercambio entre especies y reacciones de rompimiento de cadena.

Es importante mencionar que en el caso de los sistemas donde existe un equilibrio entre las especies, la iniciación lenta viene acompañada de una concentración baja de radicales persistentes que se forman espontáneamente y provocan un intercambio lento que resultará en polímeros que presenten polidispersidades mayores. Debe quedar claro que la iniciación rápida es un requisito para la síntesis de polímeros con grados de polimerización predeterminados por las relaciones $\Delta[M]/[I]_0$. Cuando el iniciador y las cadenas crecientes existen en forma activa y “durmiente”, las polidispersidades originadas por la iniciación lenta pueden ser notablemente mayores. Además, la iniciación lenta provoca, asimismo, una polimerización lenta que generalmente está acompañada por periodos de inducción y pesos moleculares mayores a los calculados por la relación $\Delta[M]/[I]_0$. En base a esto, la iniciación lenta no es recomendable especialmente cuando se sintetizan polímeros de bajo peso molecular.

Los sistemas basados en la transferencia degenerativa incluyendo el mecanismo RAFT (transferencia de cadena por adición por fragmentación

reversible) pertenecen a un caso especial donde la iniciación es muy lenta y por ende nunca completada. Debido a este fenómeno, una gran mayoría de las cadenas se forman tempranamente por la acción de un agente de transferencia eficiente que generalmente está presente en exceso en comparación al iniciador. Por tal efecto, la generación de una pequeña cantidad de cadenas a lo largo de la reacción no contribuye significativamente al número global de las cadenas y se puede alcanzar un buen control, tanto en los pesos moleculares como en las polidispersidades.

2.4. DESARROLLOS RECIENTES EN LA POLIMERIZACIÓN “VIVIENTE”

2.4.1 Elementos de polimerización catiónica con un enfoque “viviente”

La polimerización “viviente” se reportó inicialmente para la polimerización aniónica de los alquenos y dienos. En este tipo de polimerización los carboaniones crecientes sobreviven por un periodo de tiempo excesivo al necesario para completar la conversión del monómero⁵³. Actualmente, existen otros sistemas “vivos” como la polimerización aniónica por apertura de anillo de epóxidos y la polimerización por apertura de anillo catiónico de varios heterocíclicos que contienen diferentes grupos químicos como éteres, sulfuros, aminas, aminoéteres, etc. por la ventaja en la estabilidad que presentan sus iones^{16,54}. La polimerización viviente se extendió recientemente a sistemas que son más difíciles de controlar como la polimerización de acrilatos⁵⁵⁻⁵⁷ y la polimerización por metatesis de olefinas cíclicas²⁸ entre otros. También se han preparado polímeros bien definidos mediante la polimerización catiónica de los alquenos⁵⁸⁻⁶⁰.

Algunos métodos utilizados para mejorar la “viveza” de la polimerización catiónica se pueden aplicar exitosamente a los sistemas por radicales libres⁶¹. Para el sistema que se lleva a cabo por polimerización catiónica la transferencia es la mejor reacción de rompimiento de cadena debido a la facilidad de eliminación de los átomos de hidrógeno de los carbocationes crecientes. Al igual que en las reacciones por radicales libres controlados, la proporción de las cadenas marcadas por transferencia incrementa con la conversión y con el grado de polimerización.

En el caso de la transferencia espontánea al disolvente, la relación del grado de polimerización promedio observado DP al grado de polimerización teórico sin transferencia $DP_{(T)}$ decrece con la conversión. Esto se puede explicar mejor con la siguiente ecuación:

$$\frac{DP}{DP_{(T)}} = \frac{1}{\left\{ 1 + \ln\left(\frac{1}{1-p}\right)\left(\frac{k_{tr}}{k_p}\right)\left(\frac{1}{[I]_0}\right) \right\}} \quad (2)$$

Cuando existen cadenas de bajo peso molecular las reacciones de transferencia no son tan importantes y se pueden obtener directamente los grados de polimerización descritos por la ecuación 2.

En la Figura 2.5 la relación $DP/DP_{(T)}$ decrece con la conversión y se observa que la caída es más pronunciada para los valores altos del parámetro $b=(k_{tr}/k_p)/[I]_0$. Esto se debe a un incremento en la constante de transferencia k_{tr} o a la disminución de la concentración del iniciador $[I]_0$ que es proporcional a las cadenas con pesos moleculares grandes. La relación de dichas constantes de velocidades k_{tr}/k_p se rige por la “química” del medio, por el mecanismo intrínseco del contraión, el monómero, el disolvente, la temperatura, etc.

Además, la concentración del iniciador se puede aumentar para obtener relaciones de $DP/DP_{(T)}$ cercanas a la unidad y de esta manera conseguir sistemas con grados de polimerización más bajos que el esperado.

Como se ha mencionado, para producir cadenas con el mismo grado de polimerización se necesita una velocidad de iniciación más rápida que la de propagación para que todas las cadenas crezcan al mismo tiempo. También se requiere de un grado de polimerización lo suficientemente bajo para que las cadenas no se marquen por las reacciones de transferencia. Para tal efecto es necesario mantener concentraciones de iniciador relativamente altas ($[I]_0 \geq 10^{-2}$ mol/L). Si todas las cadenas crecientes estuvieran en la forma de carbocationes la polimerización debería terminarse en una fracción de segundo y por ende su control podría dificultarse y hasta ser explosiva. Se sabe que los carbocationes reaccionan muy rápido con los alquenos ($k_p \approx 10^5$ L/mol s) a 20°C aproximadamente.

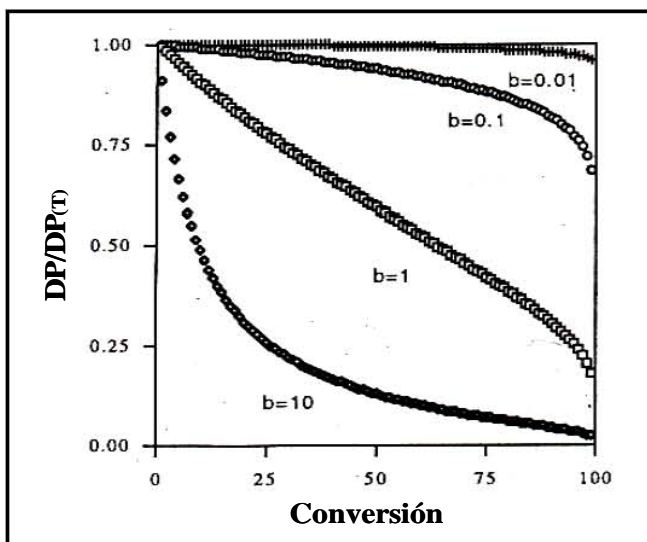


Figura 2.5. Efecto de la transferencia unimolecular en el grado de polimerización como una función de la conversión para varias relaciones de $b=(k_{tr}/k_p)/[I]_0$ en la polimerización catiónica.

Para reducir estas velocidades de polimerización es recomendable la presencia de un equilibrio dinámico entre los carbocationes reactivos y las especies inactivas o “dormidas”. De esta manera, la ionización reversible de las especies covalentes y la formación reversible de los iones permitirá sistemas bien controlados con cierto número de cadenas definidas por la concentración total de las especies crecientes y “dormidas”. En este caso, la concentración del iniciador sería prácticamente $[I]_0 \approx 10^{-2}$ mol/L, pero con velocidades de propagación proporcionales a la concentración de los carbocationes presentes en cantidades muy bajas ($[C^+] \approx 10^{-7}$ mol/L), permitiendo alcanzar conversiones altas en tiempos mucho más largos.

2.4.2 Requerimientos cinéticos para una polimerización por radicales libres “vivalentes”

La polimerización por radicales libres convencional incluye cuatro reacciones elementales:

(1) Iniciación lenta por la ruptura homolítica de una molécula con una baja estabilidad térmica, por ejemplo un peróxido, un compuesto diazo, etc. donde el valor de su constante de disociación es $k_d < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para permitir la formación de radicales primarios:



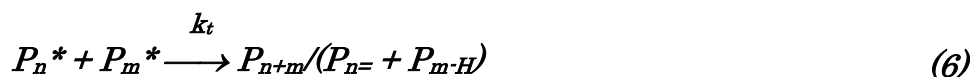
(2) Reacción relativamente rápida de los radicales primarios con el monómero para generar las primeras especies crecientes donde $k_d < k_i[M]$, por tal motivo la reacción de descomposición es la velocidad que determina el paso de iniciación:



(3) Propagación rápida de las especies crecientes con una regioselectividad moderada y una baja estereoselectividad ($k_p \approx 10^3$ L/mol s):



(4) Terminación muy rápida entre los radicales crecientes ($k_t \approx 10^7$ L/mol s) ya sea por combinación (n+m) o desproporción (n=, m-H):



Para simplificar, las reacciones de transferencia para este caso en particular no serán tan importantes a menos que se adicionen sustancias o agentes de transferencia de cadena.

Para la síntesis de ciertos polímeros con alto peso molecular se requiere de una iniciación lenta para producir concentraciones de radicales bajas y evitar de alguna manera las reacciones de terminación ya que por otro lado las concentraciones altas de radicales podrían producir cadenas más cortas. Es importante recordar que la proporción de las cadenas marcadas por cualquier reacción lateral (p.ej. transferencia de cadena en los procesos catiónicos y terminación en los procesos por radicales) se incrementa con la longitud de la cadena polimérica. De esta manera si se incrementa la cantidad de radicales la reacción de polimerización favorablemente será más rápida, pero al incrementar las reacciones de terminación se disminuirá el peso molecular del

polímero. Solamente bajo este argumento se pueden formar polímeros bien definidos por radicales libres si las cadenas son relativamente cortas y si la concentración de los radicales es lo suficientemente baja para evitar las reacciones de terminación.

Estos dos requerimientos están en una contradicción aparente, no se puede tener una concentración baja de radicales y cadenas cortas a la vez. Sin embargo, ambos criterios pueden acomodarse a través de una vía de desactivación reversible de radicales libres crecientes, en una forma similar a la desactivación mencionada anteriormente para los carbocationes. Otra posibilidad para lograr una concentración de radicales y de cadenas cortas lo suficientemente baja, es el empleo de sistemas de iniciación convencionales con agentes de transferencia muy eficientes que puedan generar los mismos radicales crecientes o similares.

La polimerización “viviente”, como se ha mencionado, debería permitir la síntesis de polímeros bien definidos con una cantidad despreciable de reacciones de rompimiento de cadena. El criterio de “viveza” no ha sido bien definido, pero se ha dado énfasis en que las cadenas que sufren rompimiento no deberían observarse (<5%) en conversiones casi completas de monómero (>99%) a un tiempo de reacción cinéticamente conveniente (>10 minutos). Es interesante indicar que el criterio del tiempo es más importante para las reacciones iónicas que son mucho más rápidas que las reacciones que comprenden únicamente radicales.

El comportamiento de los sistemas de polimerización por radicales libres es diferente al catiónico. Las reacciones de transferencia de cadena son más importantes en los sistemas catiónicos ya que tienen un efecto nulo o insignificante en las velocidades de polimerización, pero permiten la producción

de un gran número de cadenas de bajo peso molecular al esperado como se demostró en la Figura 2.5. Por otro lado, en las reacciones por radicales, la terminación es el proceso de rompimiento de cadena más importante. Si se supone un sistema con una iniciación rápida, el número total de cadenas será constante y si además se asume una terminación por desproporción, se esperará un peso molecular muy cercano al teórico. Al mismo tiempo, la terminación como una reacción indeseable reducirá el número de las cadenas activas provocando un decremento en la velocidad de polimerización y por consiguiente la producción de cadenas con polidispersidades altas.

Como se discutió en la sección previa, la síntesis de polímeros bien definidos a través de una polimerización “viviente” debe ocurrir en medios que contengan una baja concentración de radicales propagantes que deberán desactivarse reversiblemente para mantener un número relativamente grande de macromoléculas. Para controlar el peso molecular de una manera eficiente, la velocidad de iniciación deberá ser equivalente a la de propagación. Cuando se trabaja en un sistema de polimerización por radicales controlados, generalmente se le llama iniciador al aducto o controlador ya que existe un equilibrio entre las especies activas e inactivas en la misma sustancia. En base a esto, la velocidad de iniciación sería equivalente a la velocidad de activación, siempre y cuando no se utilice otro medio de iniciación, pero se podrá hacer una excepción para el caso de los monómeros que presentan iniciación térmica.

Retomando los conceptos de la sección 2.3.2, se asumirá que el iniciador de estructura P-R es el aducto del modelo del radical creciente P^* y un radical R^* . El radical controlador R^* como se ha mencionado, puede reaccionar solamente con P^* pero no con el monómero M y además no puede iniciar una polimerización. El aducto, con un enlace covalente se rompe homolíticamente

Capítulo 2 Polimerización por radicalica “viviente”/controlada

en P^* y R^* con la constante de velocidad de activación k_{act} y se reforma con la constante de velocidad de desactivación k_{deact} :



Si se asume un estado estacionario para la concentración de las cadenas durmientes se tiene la siguiente expresión:

$$-\frac{d[P-R]}{dt} = k_{act}[P-R] - k_{deact}[P^*][R^*] \approx 0 \quad (8)$$

donde se puede despejar la concentración de las cadenas crecientes $[P^*]$ en estado estacionario:

$$[P^*]_{st} = \frac{k_{act}[P-R]}{k_{deact}[R^*]} \quad (9)$$

Si se supone que $[P^*] = [R^*]$, entonces se entiende por completo que las reacciones de terminación y de transferencia son nulas para las especies crecientes P^* . Sustituyendo $[P^*]$ en $[R^*]$ y despejando otra vez $[P^*]$:

$$[P^*]_{st} = \sqrt{\frac{k_{act}[P-R]}{k_{deact}}} \quad (10)$$

En un proceso dinámico los radicales crecientes $[P^*]$ también participan en la propagación manteniendo su concentración constante junto con la indeseable

terminación irreversible de k_t para obtener la siguiente expresión, siempre y cuando la iniciación esté gobernada por la descomposición del iniciador (aducto) inicial:

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_t[P^*]^2 - k_{deact}[P^*][R^*] - k_{act}[P-R] - k_p[P^*][M^*] \quad (11)$$

Hay que hacer hincapié en que la desactivación presente en la reacción de equilibrio (7) no se considera como un proceso de rompimiento de cadena porque es *reversible*. La terminación *irreversible* produce cadenas completamente inactivas por combinación o desproporción de radicales crecientes $[P^*]$. Por consiguiente, la concentración estacionaria de los radicales crecientes es constante porque aunque algunas cadenas han terminado, los radicales son fácilmente reformados de la gran “alberca” de las especies durmientes (*las especies durmientes son al menos un millón de veces mas abundantes que los radicales crecientes*).

Para los sistemas “vivos”, solamente una pequeña fracción de las cadenas crecientes en estado durmiente o activo pueden desactivarse. Esta pequeña fracción de cadenas, alrededor del 5%, terminará dentro del tiempo τ_t . Con un balance sencillo que involucre exclusivamente la reacción de terminación se obtiene la siguiente expresión:

$$0.05[P-R]_0 = k_t[P^*]_{st}^2 \tau_t \quad (12)$$

Esta ecuación aproximada será válida únicamente cuando exista una proporción relativamente baja de cadenas terminadas ($\leq 10\%$), ya que a valores mayores deberá tomarse en cuenta el decremento de $[P-R]$. La ecuación 12 es

válida cuando $[R^*]$ no cambia significativamente con el tiempo, como por ejemplo, en los sistemas de transferencia degenerativa con una fuerte tendencia a formar dímeros R-R y también para los sistemas en donde los radicales R^* están presentes en exceso en comparación a P^* desde el principio de la reacción. En su defecto, si este no es el caso, cada cadena desactivada dará una molécula de R^* y se observará un decremento en la velocidad de polimerización debido a la caída de la concentración de los radicales crecientes. Sin embargo, si la constante de velocidad de polimerización aparente no cambia con la conversión y presenta una cinética en línea recta, entonces el sistema estará basado en una transferencia degenerativa o existe un exceso significativo de radicales.

Ahora, si el monómero se consume a una velocidad proporcional a la concentración del monómero y de los radicales crecientes con la constante de propagación k_p :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^*] [M] \quad (13)$$

Para un buen sistema “viviente”, un total del 99% de monómero se consumirá al tiempo τ_p y deberá ser comparable o menor al tiempo cuando el 5% de las cadenas terminan al tiempo τ_t . Entonces con un balance de materia y resolviendo la ecuación anterior con estas premisas se tiene:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{0.01[M]_0}\right) = k_p [P]_s \tau_p \quad (14)$$

Combinando las ecuaciones 12 y 14:

$$\frac{[P]_{st}}{[P-R]_0} \approx \frac{k_p}{100k_t} \quad (15)$$

Si se utiliza un criterio menos riguroso tal que el 10% de las cadenas terminen dentro de un tiempo correspondiente al 70% de conversión del monómero y siguiendo el mismo procedimiento matemático, se obtendría:

$$\frac{[P]_{st}}{[P-R]_0} \approx \frac{k_p}{10k_t} \quad (16)$$

De esta manera, dependiendo de la calidad del sistema, se deberá emplear la ecuación 15 o 16. Para ser más explícito, a continuación se describe el análisis de la polimerización del estireno, del cual los parámetros cinéticos son bien conocidos: a 60°C, $k_p \approx 10^2$ ($\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$) y $k_t \approx 10^7$ ($\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$)⁶². La concentración estacionaria de los radicales crecientes se puede estimar con la ecuación 15 cuando se alcanza un sistema bien definido.

$$[P^*]_{st} = \frac{[P-R]_0 k_p}{100k_t} \approx 10^{-9} (\text{molL}^{-1}) \quad (17)$$

utilizando $[M]_0 = 1$ (mol L^{-1}) y sintetizando un polímero con un grado de polimerización $DP = 100$, donde $[P-R]_0 = [M]_0 / DP = 10^{-2}$ (mol L^{-1}). Con tal valor bajo de $[P^*]_{st}$, una conversión del 99% se alcanzará después de 4×10^7 s, que es más de un año !

La dinámica de activación del aducto (ruptura homolítica) y desactivación (recombinación con los radicales) es muy importante. El límite superior para la constante de velocidad de la recombinación está dada por la difusión ($k_{desact} \approx 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Si no hay exceso de radicales presentes ($[P^*] \approx [R^*] \approx 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$), entonces:

$$k_{act} \approx \frac{k_{desact}[P^*][R^*]}{[P-R]} \approx \frac{k_{desact}[P^*]^2}{[P-R]} \approx 10^{-7} \text{ s}^{-1} \quad (18)$$

De cualquier manera, la activación es extremadamente lenta y el 90% de las especies durmientes podrían consumirse solamente después de medio año! Sin embargo, las polidispersidades para esos sistemas dependerá de las velocidades relativas de iniciación, así como de la velocidad de intercambio entre las especies activas y durmientes (activación/desactivación)¹² y pueden llegar a ser relativamente altas en algunos sistemas de intercambio más lentos.

Por consiguiente, el primer estimado para llevar a cabo una polimerización por radicales “vivientes” para el estireno no es muy optimista. Un buen sistema que provee polímeros bien definidos requiere de reacciones extremadamente largas y excluye aplicaciones prácticas. Sin embargo, existen ciertas posibilidades para mejorar los sistemas de polimerización por radicales “vivientes”.

2.4.3. Posibles mejoramientos para un sistema de radicales “viviente”

Como se explicó anteriormente, la velocidad de polimerización global está limitada básicamente por una concentración baja de radicales crecientes en

estado estacionario que originan una polimerización por radicales libres “vivientes” muy lenta. Estos valores bajos de las constantes de velocidad de iniciación reportados, como es el caso para un iniciador térmico, impiden la preparación de sistemas bien definidos debido a la iniciación incompleta, esto dará lugar a un incremento en el peso molecular esperado y a una polidispersidad más amplia.

Existen pocas aproximaciones para hacer que las polimerizaciones “vivientes” sean más rápidas⁴⁶. La primera aproximación está basada en formular en exceso la concentración del aducto $[P-R]_0$, esto provocará una reducción en el grado de polimerización a menos que se acompañe con un incremento correspondiente en la concentración del monómero inicial $[M]_0$. Con este principio se puede pensar en trabajar con un sistema en masa donde la concentración del monómero inicial toma valores aproximadamente de $[M]_0 \approx 10 \text{ mol L}^{-1}$, evitando que el grado de polimerización disminuya considerablemente. Ahora, si se incrementa 10 veces el valor de la concentración del aducto $[P-R]_0$ para este sistema, se permitirá por consiguiente un aumento de 10 veces la velocidad de polimerización comparado con un sistema más diluido donde la concentración del monómero toma valores de $[M]_0 \approx 1 \text{ mol L}^{-1}$, sin decrecer el grado de polimerización. Esto podría permitir una reducción en el tiempo de polimerización de un mes a 3 días por ejemplo, pero si se desean polímeros de pesos moleculares más altos es necesario utilizar una menor cantidad de $[P-R]_0$, con el inconveniente de presenciar una polimerización todavía más lenta.

La segunda aproximación se basa fundamentalmente en el incremento de la relación de k_p/k_t con la temperatura de polimerización. La energía de activación de las reacciones de propagación es siempre mayor a la de terminación, por eso

mismo, la relación de k_p/k_t se incrementará con la temperatura. Existe un límite para utilizar esta temperatura, ya que arriba de los 100°C ocurre una iniciación térmica espontánea para los monómeros vinílicos. Otra posibilidad para mejorar la relación de k_p/k_t es incrementando la presión del sistema, las reacciones de propagación tienen un volumen de activación negativo y las reacciones de terminación uno positivo, para este último su efecto es mucho mayor por la viscosidad del medio, de esta forma la propagación se favorecerá a presiones altas. Otra manera de visualizar este fenómeno es con la viscosidad del medio de polimerización: en masa se producirán sistemas más viscosos con una relación alta de k_p/k_t . Asimismo, se pueden producir efectos similares con el uso correcto de los disolventes para el medio de reacción. En los sistemas basados por radicales “vivos” no se espera el efecto Tromsdorff porque los radicales se consumirán predominantemente en la reacción con un “scavenger” de bajo peso molecular.

Finalmente, la relación k_p/k_t cambia drásticamente con la estructura del monómero en el siguiente orden: etileno<estireno<metil metacrilato<acetato de vinilo<metil acrilato presentando los siguientes valores $[(0.0005<0.03<0.2<1<2.1)\times 10^{-4}]$ respectivamente a 60°C⁶². Con base en estos resultados, el monómero de acrilato de metilo permite tener una concentración estacionaria de radicales propagantes 70 veces mayor que el estireno bajo condiciones similares, lográndose una reducción del tiempo de polimerización a horas, que es comparable a las polimerizaciones por radicales libres convencionales.

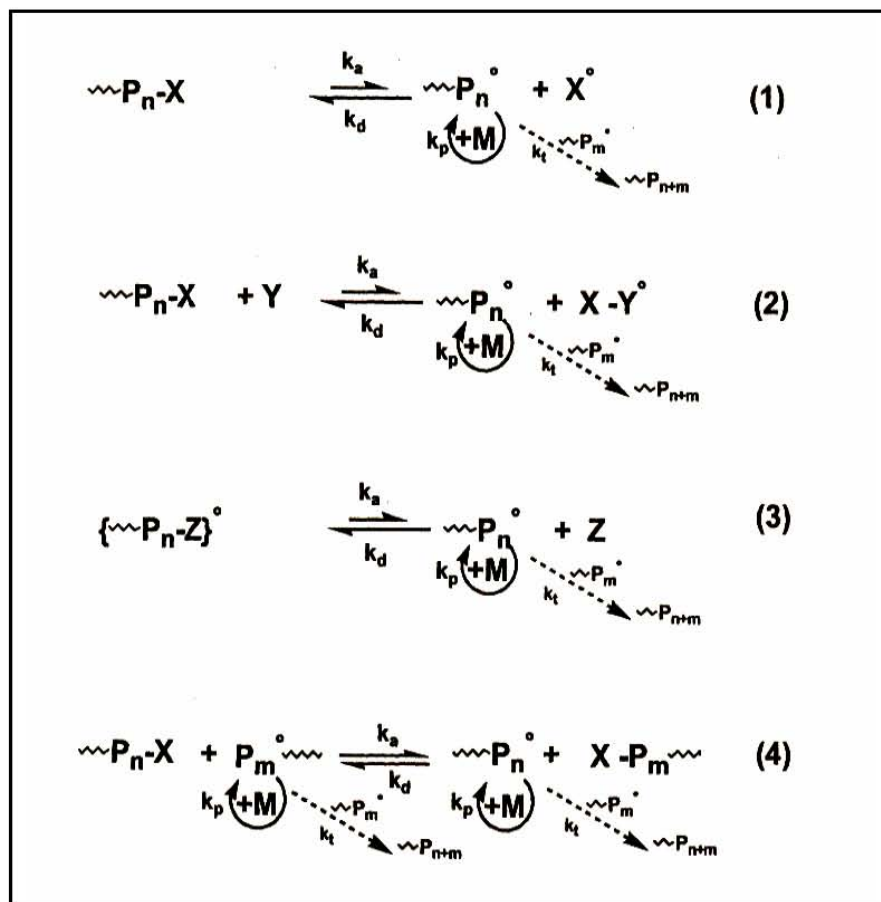
2.5. CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS DE POLIMERIZACIONES POR RADICALES “VIVIENTES”.

Operacionalmente todas las polimerizaciones por radicales controlados desarrollan el principio de equilibrio dinámico entre las especies “durmientes” que se presenta en el Esquema 2.1 (ver página 27). Es posible clasificar las polimerizaciones por radicales controlados en varias categorías dependiendo de la química de intercambio entre las especies involucradas y de las estructuras de las especies “durmientes”. Aunque parece más simple dividir estos sistemas por las estructuras químicas de las especies “durmientes” obtenidas, la clasificación mecanística puede ser más apropiada, ya que permite una mejor correlación entre las velocidades de reacción, pesos moleculares y polidispersidades del polímero resultante en función de la concentración de los reactivos involucrados. De esta manera, las polimerizaciones por radicales controlados se pueden clasificar mecanísticamente en cuatro diferentes casos como se muestra en el Esquema 2.2⁶³:

En todos los casos mencionados en el Esquema 2.2, las especies “durmientes” y no propagantes se activan reversiblemente con la constante de activación (k_a) para formar las especies activas P_n^* que reaccionan con el monómero M , a través de la constante de velocidad de propagación k_p . Por otro lado, los radicales propagantes se pueden desactivar con la constante de velocidad de desactivación k_d o pueden terminar con otro radical creciente con la constante de velocidad de terminación k_t .

Debido a que en todas las polimerizaciones por radicales controlados la concentración de los radicales se mantiene muy baja, algunas veces se puede despreciar la reacción de terminación, si es que no se afecta considerablemente la cinética y las propiedades del polímero. Particularmente, en las reacciones

del 1 al 3 presentadas en el Esquema 2.2, cada acto de terminación genera una trampa de radicales irreversible de las especies X; XY o Z, de tal manera que en este caso la terminación puede tener algún efecto en la cinética.



Esquema 2.2. Clasificación mecánica de las reacciones de polimerización por radicales “vivos”/controlados.

Caso 1. Este mecanismo se caracteriza como un proceso de ruptura homolítica reversible de las especies covalentes P_n-X sin catalizador. Está mejor ejemplificado por la polimerización mediada por la química de un radical controlador X^* como es el caso de los nitróxidos en la presencia del TEMPO^{64,65} y nitróxidos acíclicos^{66,67}, radicales triazolinos⁶⁸, algunos radicales orgánicos como el tritilo^{69,70}, algunas sustancias que presentan enlaces C-S fotolábiles⁷¹ y especies organometálicas^{72,73} que reaccionan con las especies crecientes P_n^* para producir las especies “durmientes” P_n-X a través de su constante de desactivación.

Los nitróxidos parecen ser unos moderadores muy eficientes para la (co)polimerización del estireno, pero se necesitan diseñar otras estructuras más eficientes para las polimerizaciones de los monómeros tales como los acrilatos y metacrilatos, ya que la abstracción del hidrógeno en posición beta es muy difícil de evitar en los nitróxidos principalmente para el TEMPO. Hoy en día se han desarrollado nuevos nitróxidos con grupos grandes en la posición beta del nitrógeno capaces de permitir un impedimento estérico y mejorar su efecto controlador para los monómeros acrílicos y metacrílicos^{74,75}. En esta categoría también entran los famosos sistemas *iniferters*, término que proviene de las palabras en inglés “*initiator-transfer-agent-terminator*” donde se emplean especialmente los disulfuros y ditiocarbamatos que en general son baratos y versátiles, pero tienen la desventaja de un intercambio lento entre las especies en comparación a la velocidad de propagación, resultando polímeros con una alta polidispersidad y evidentemente un control pobre en sus pesos moleculares.

Caso 2. Es una subcategoría del caso 1, pero está basado en la ruptura homolítica y reversible del enlace covalente de las especies “dormidas” P_n-X catalizada por Y vía un proceso redox. Debido a que la etapa clave en el control de la polimerización es por la transferencia del átomo o grupo entre las cadenas crecientes y el catalizador, este proceso se nombró como *polimerización por radicales con transferencia de átomo*, que en inglés se denomina ATRP por las iniciales de “*atom transfer radical polymerization*” y es catalizado por varios elementos como el Ru, Cu, Fe y otros derivados de los metales de transición⁷⁶⁻⁸⁰. La investigación actual en estos sistemas se enfoca en el desarrollo de nuevos catalizadores y en la preparación de nuevos materiales incluyendo polímeros con nuevas topologías, composiciones y funcionalidades⁸¹, así como el diseño de nuevos copolímeros en bloque injertados.

Caso 3. Este punto todavía no ha sido tan exitoso como los dos sistemas anteriores. El proceso en particular, involucra la formación reversible de los radicales persistentes P_nZ^* debido a la reacción de los radicales crecientes P_n^* con las especies Z que contienen cierto número de electrones o son hipervalentes. Los radicales persistentes no reaccionan uno a otro, ni aún con el monómero presente. El papel de un “atrapador” de radicales reversible como es el caso de Z puede ser desempeñado por los fosfitos⁸², por algunos alquenos reactivos pero no polimerizables, tales como los tetratiofulvalenos⁸³ o el estilbena⁸⁴ y también por compuestos metálicos como los complejos orgánicos de aluminio⁸⁵⁻⁸⁷.

Caso 4. Este caso está basado termodinámicamente en un proceso de intercambio entre un radical creciente P_n^* o P_m^* que presenta concentraciones

muy bajas y una especie “durmiente” $X-P_m$ o P_m-X que está en altas concentraciones (al menos tres o cuatro órdenes de magnitud). Este proceso que generalmente se le denomina como de *transferencia degenerativa* reporta una constante de equilibrio entre productos y reactivos igual a la unidad y lo pueden desempeñar los yoduros de alquilo donde X puede ser yodo⁸⁸, ésteres de metacrilato insaturados⁸⁹ o tioésteres⁹⁰. Los últimos dos procesos operan vía química por adición-fragmentación o *Transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible* (RAFT), acrónimo por las iniciales en inglés de “*reversible addition fragmentation chain transfer*”. En este caso especial, los radicales crecientes P_n^* se adicionan a la cadena insaturada P_m formando un radical intermediario con ambas cadenas juntas P_{n+m}^* , posteriormente los fragmentos regresan a las especies iniciales o a las especies P_n y P_m^* . El intercambio promovido entre las cadenas propagantes e instauradas permite un crecimiento continuo de todas las cadenas, aunque este proceso no es generalmente tan rápido como el de propagación.

En los primeros tres casos el equilibrio está fuertemente desplazado hacia las especies “durmientes” no propagantes y las velocidades que conforman el equilibrio dependen de la concentración de las especies de los radicales persistentes tales como X^* . Las únicas diferencias entre los primeros dos casos es la activación bimolecular y la naturaleza catalizada presente en el segundo sistema, además las especies $X-Y\cdot$ desempeñan el papel de radicales persistentes como lo hace X^* para el primer sistema.

Siguiendo en el análisis del Esquema 2.2, a pesar de que el caso 3 es el último mecanismo explorado en este ámbito, es muy parecido al caso 1. La única diferencia entre ambos sistemas radica en que para el caso 3, la especie “durmiente” tiene un número impar de electrones y la especie controladora no

es un radical, adjudicándole el papel del *radical persistente* a las especies no radicalicas. Finalmente, el caso 4 es muy diferente a los otros tres: no hay radicales persistentes y la constante de equilibrio es igual a la unidad $K=1$, es decir, las constantes de velocidad de activación y desactivación son las mismas ($k_a=k_d$). Debido al comportamiento de estas constantes de reacción, se esperaría que las velocidades de polimerización fueran muy parecidas a las de los sistemas llevados a cabo por radicales convencionales, que presentan un orden de reacción de $\frac{1}{2}$ respecto a la concentración del iniciador. Sin embargo, se puede esperar una reducción en esta velocidad si el estado de transición, en donde el átomo o grupo se transfiere de una a otra cadena, se estabiliza fuertemente y se convierte en un producto intermedio.

Las velocidades de polimerización, pesos moleculares y polidispersidades de los sistemas mencionados, dependen de la conversión y de la concentración de los reactivos involucrados como se ilustra en la Tabla 2.1.

La velocidad de polimerización en los primeros tres sistemas depende de la constante de velocidad de propagación del radical libre (k_p), la constante de equilibrio $K_{eq}=k_a/k_d$, la concentración del iniciador $[I]_0$ e inversamente de la concentración del radical controlador ($[X\cdot]$, $[XY\cdot]$ o $[Z]$) según para cada caso. Se ha observado que la concentración del radical controlador, o en otras palabras del radical persistente, cambia durante la polimerización presentando un comportamiento cinético peculiar en estos sistemas: según un estudio por Fischer.⁹¹ La concentración de los radicales persistentes incrementa al inicio de la reacción, pero tiempo después se mantiene prácticamente constante. Además, en el caso 2 se puede observar que la velocidad de polimerización se incrementa conforme se hace mayor la concentración del activador $[Y]$.

Tabla 2.1. Leyes cinéticas, dependencia del grado de polimerización y polidispersidad para los sistemas de polimerización por radicales controlados.

No	Ejemplo	Ley cinética	DP _n	Polidispersidad
1	NMP/TEMPO	$R_p = k_p K_{eq} [I]_0 / [X^*]$	$DP_n = \Delta[M] / [I]_0$	$M_w / M_n = 1 + (2/p-1)(k_p [I]_0) / (k_d [X^*])$
2	ATRP	$R_p = k_p K_{eq} [I]_0 [Y] / [XY^*]$	$DP_n = \Delta[M] / [I]_0$	$M_w / M_n = 1 + (2/p-1)(k_p [I]_0) / (k_d [XY^*])$
3	?	$R_p = k_p K_{eq} [I]_0 / [Z]$	$DP_n = \Delta[M] / [I]_0$	$M_w / M_n = 1 + (2/p-1)(k_p [I]_0) / (k_d [Z])$
4	Transferencia degenerativa/RAFT	$R_p = k_p f k_d (k_t)^{-1/2} ([I]_0)^{1/2}$	$DP_n = \Delta[M] / ([TA]_0 + \Delta[I])$	$M_w / M_n = 1 + (2/p-1)(k_p / k_d)$

Es notorio que los grados de polimerización se incrementan linealmente conforme avanza la conversión y dependen inversamente de la concentración del iniciador, siempre y cuando la reacción global de iniciación sea rápida. Como se comentó en las secciones anteriores, el grado de polimerización podría ser mayor al esperado si los radicales primarios terminan antes de que se adicionen al monómero, que es el resultado de una eficiencia baja del iniciador. Cuando existe el fenómeno de la transferencia degenerativa como en el caso 4, el número de cadenas se aproxima a la suma del agente de transferencia empleado y a la del iniciador consumido.

Analizando nuevamente la Tabla 2.1, las polidispersidades M_w/M_n para estos sistemas decrecen con la conversión y con la longitud de la cadena de polímero que depende inversamente de la concentración del iniciador utilizado. Estas polidispersidades también se vinculan con la relación de las velocidades de propagación y desactivación ($k_p [I]_0 / k_d [X^*, XY^* \text{ o } Z]$) respectivamente, donde la velocidad de desactivación se conoce, por la reacción de equilibrio, que es el producto de la constante de velocidad de desactivación y de la concentración del radical de captura. Sin embargo, en el caso 4 que involucra la transferencia

degenerativa y RAFT donde $K=1$, el intercambio o desactivación de las especies propagantes procede a través de la reacción con el agente de transferencia que predominantemente define la longitud de la cadena. En éste sistema único, las polidispersidades no dependen de la longitud de la cadena del polímero, siempre y cuando la proporción del iniciador sea pequeña en comparación con la del agente de transferencia⁹².

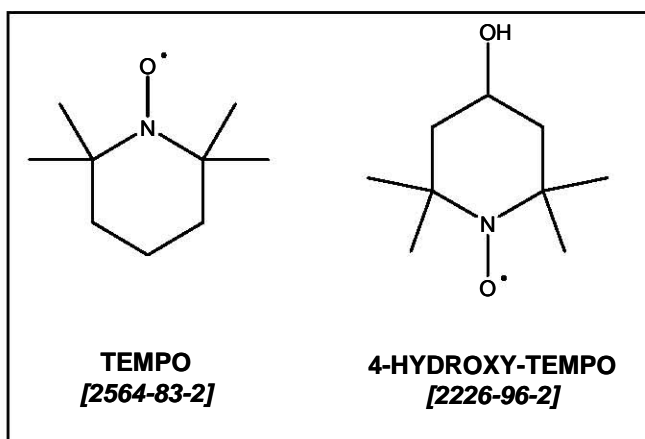
Se debe tener presente, además de los argumentos citados anteriormente, que si las constantes de equilibrio del sistema dinámico descrito son muy bajas ($K_{eq}=k_a/k_d$) y/o la concentración de los reactivos involucrados es lo suficientemente pequeña, entonces la velocidad de polimerización global que depende de una parte de la temperatura y otra de la concentración de los reactivos según la fisicoquímica, se podrá definir por la velocidad intrínseca debido al proceso térmico y eliminar la parte referente a la concentración, concediendo potencias aparentes de órdenes de cero a los reactivos involucrados. También, hay que tener en mente que cuando los radicales persistentes se formen espontáneamente, se observarán desviaciones de primer orden con respecto al monómero, iniciador y catalizador⁹¹.

2.6. COMPARACIÓN DE LOS SISTEMAS DE NMP, ATRP Y RAFT

Los tres métodos más eficientes para controlar la polimerización por radicales libres desde una perspectiva comercial incluyen los sistemas de “Polimerización mediada por nitróxidos” (NMP) por sus siglas en inglés “*Nitroxide Mediated Polymerization*”, la “Polimerización por radicales por transferencia de átomo” (ATRP) “*Atom Transfer Radical Polymerization*” y la “Transferencia de cadena por adición—fragmentación reversible” (RAFT) “*Reversible Addition*

Fragmentation Chain Transfer”. Cada uno de estos métodos tiene sus ventajas y sus limitaciones que se pueden comparar discutiendo cuatro puntos representativos, estos incluyen: los monómeros que pueden ser polimerizables, las condiciones de reacción típicas (temperatura, tiempo, sensibilidad a las impurezas, etc.), la naturaleza transferible a los grupos/átomos terminales y varios aditivos tales como los catalizadores, aceleradores, etc.

La polimerización mediada por nitróxidos fue representada originalmente por el TEMPO, seudónimo que proviene de las siglas en inglés de la sustancia (2,2,6,6-tetramethyl piperidiny1-1-oxy) y que se representa en el Esquema 2.3. Por diversos estudios⁹³⁻⁹⁵, se ha determinado que el TEMPO se puede aplicar exitosamente para polimerizar al estireno y sus copolímeros debido a su constante de equilibrio K_{eq} relativamente pequeña (10^{-11} M aprox.). Asimismo, cuando este controlador se utiliza para polimerizar acrilatos y metacrilatos produce oligómeros insaturados o polímeros carentes de control molecular. Aún así, se han reportado algunos mejoramientos para la polimerización de acrilatos con nitróxidos que presentan una baja estabilidad térmica como es el caso del 4-hidroxi-TEMPO, pero más recientemente se han obtenido mucho mejores resultados para la polimerización de acrilatos y metacrilatos con nitróxidos impedidos estéricamente tales como los derivados de los ésteres fosforilados debido a su alta constante de equilibrio.



Esquema 2.3. Estructuras moleculares de los radicales libres estables TEMPO y 4-Hydroxy-TEMPO.

Cuando se utiliza al TEMPO como agente controlador, las reacciones se deben efectuar básicamente en masa y a temperaturas altas (>120 °C) por su naturaleza reactiva inherentemente lenta, aunque ya se han reportado mejoras en las aceleraciones de las velocidades de polimerización en presencia de azúcares, compuestos de acilo y ácidos⁶³. En cuestión al proceso de síntesis se han reportado polimerizaciones en diferentes medios como son en solución, dispersión y emulsión, aunque en esta última se ha avanzado muy poco. En cuanto a los iniciadores, se han utilizado eficientemente combinaciones de iniciadores convencionales como el BPO (peróxido de benzoilo) o el AIBN (azobis-isobutironitrilo) con el nitróxido libre en una relación aparentemente la mejor de 1.3/1 (nitróxido/iniciador)⁶³, aunque también se pueden emplear alcoxiaminas que tienen algunos inconvenientes: son relativamente costosas, generalmente difíciles de remover de la cadena terminal y aún no están disponibles comercialmente, por ende necesitan ser sintetizadas.

Sin embargo, el proceso NMP generalmente no requiere de un catalizador y se lleva a cabo a temperaturas altas como ya se ha mencionado. Los nitroxidos sintetizados recientemente son aún más prometedores que permiten una fácil ruptura homolítica de las alcoxiaminas y se pueden aplicar a otros monómeros como es el caso de los acrilatos, aunque todavía no es tan eficiente para los metacrilatos. Debido a esto, la síntesis y evaluación de nuevos nitroxidos es probablemente el área mas importante e interesante de investigación para el futuro de la polimerización “viviente” mediada por esta técnica.

El ATRP en cambio, se ha utilizado exitosamente en un número grande de monómeros a pesar de que en la homopolimerización del acetato de vinilo no ha sido tan exitosa, por otro lado, la polimerización del ácido metacrílico se ha podido controlar recientemente con una selección cuidadosa tanto de pH como de los sistemas iniciadores. Las reacciones que involucran el mecanismo de ATRP se han efectuado en sistemas en masa, solución, suspensión, dispersión y emulsión a temperaturas que abarcan un rango que va desde -20 a 130 °C. Como se sabe, el medio de reacción de las polimerizaciones por radicales libres necesita estar libre de oxígeno para evitar problemas en la síntesis, pero al utilizar la técnica de ATRP se necesitan condiciones menos estrictas si se emplea un catalizador metálico con valencia de cero, donde ni el oxígeno ni ciertos inhibidores interfieren con el proceso, de este modo se pueden conseguir sistemas muy bien controlados. Ciertamente esta ventaja es un indicio de que la técnica de ATRP podría ser el método más robusto dentro de las polimerizaciones por radicales libres controlados⁹⁶.

El catalizador para ATRP, basado entonces en un metal de transición que regula tanto la velocidad de polimerización así como las polidispersidades, debe ser compatible y accesible con el medio de reacción, además debe facilitar la

propagación cruzada para la síntesis de copolímeros en bloques difíciles de sintetizar como es el caso de los poliacrilatos y polimetacrilatos; puede atrapar algo de oxígeno, pero éste se puede remover o reciclar del producto final de polimerización.

Tal vez, la ventaja más importante del ATRP es el costo tan económico del grupo terminal que consiste básicamente en los halógenos simples, esto es especialmente importante cuando se requieren diseñar cadenas cortas debido a la alta proporción de grupos terminales necesarios. Otra ventaja que ofrece este tipo de mecanismo, es que el halógeno terminal puede desplazarse fácilmente con otras funcionalidades que son útiles a través de mecanismos S_{N1} , S_{N2} , procesos por radicales y por diversas químicas⁹⁷. Además, existe una multitud de iniciadores y macroiniciadores disponibles comercialmente para llevar a cabo el mecanismo de ATRP, estos incluyen a los haluros de alquilo ya sea con átomos de halógeno α -fenilos, vinilos, carbonilos, ciano, múltiples o con cualquier compuesto que presente un enlace del tipo heteroátomo-halógeno débil como es el caso de los haluros de sulfonilo. Las directrices de investigación futura en cuanto al mecanismo del ATRP deberían orientarse hacia una mejor remoción y reciclado del catalizador, al desarrollo de nuevos sistemas catalíticos para incrementar la disponibilidad de monómeros hacia los menos reactivos como es el caso de las olefinas y finalmente, comprender la relación entre la estructura y la reactividad para los haluros de alquilo y los complejos de metales de transición.

Los sistemas de transferencia degenerativa y en particular el RAFT, pueden emplearse potencialmente para cualquier monómero polimerizable por radicales libres. Sin embargo, las reacciones que involucran ésteres vinílicos son aparentemente más difíciles de sintetizar especialmente para el RAFT, ya

que requieren temperaturas más altas ($T > 140^{\circ}\text{C}$) o se deben reemplazar los controladores ditioésteres por xantatos, además los ditioésteres no se encuentran disponibles comercialmente. En principio, todos los sistemas clásicos o convencionales por radicales libres se pueden convertir a RAFT o a otros sistemas de transferencia degenerativos, siempre y cuando se tenga la presencia de agentes de transferencia eficientes, donde los grupos terminales pueden ser yoduros de alquilo, metacrilatos o tioésteres, este último para el caso de RAFT. Cuando se utilizan tioésteres se pueden obtener medios de reacción coloridos y algo de olor, principalmente para especies de bajo peso molecular que requieren mayor cantidad de agente de transferencia y hasta pueden llegar a necesitar una reacción química extra por radicales libres para removerlos o desplazarlos. Si se pretende preparar oligómeros metacrílicos formados a través de una transferencia de cadena catalítica RAFT, la síntesis es eficiente solamente por medio de una polimerización con metacrilatos como agentes de transferencia.

Es interesante mencionar que no es necesario utilizar un catalizador para llevar a cabo una reacción de transferencia degenerativa, el papel del catalizador puede ser tomado por el iniciador mismo en forma de radical. Esta premisa significa también que el iniciador tiene la capacidad de incorporar algunos grupos terminales indeseados y gobernar la cantidad de cadenas inactivas por terminación debido al iniciador descompuesto. Una gran desventaja para este sistema de transferencia degenerativa es la continua existencia de radicales con bajo peso molecular disponibles para el proceso de terminación. En contraste, para los sistemas ATRP y NMP a conversiones lo suficientemente altas, existen solamente cadenas grandes que permiten una terminación más lenta. La investigación futura para los sistemas de

transferencia degenerativa y en especial el RAFT, deberían dirigirse mejor hacia un punto de vista económico, toxicológico, de bajo color y olor de los grupos transferibles y además en buscar métodos más eficientes para lograr una propagación cruzada.

La Tabla 2.2 resume las principales características de los tres sistemas antes discutidos. Para el caso del sistema mediado por nitróxidos, la principal ventaja radica en la ausencia de cualquier metal, además el TEMPO se destina generalmente para polimerizar al estireno pero se pueden utilizar nuevos nitróxidos para otros tipos de monómeros. Por otro lado, el ATRP se puede situar bien para diseñar polímeros funcionales de bajo peso molecular debido al costo de los grupos terminales utilizados y a la facilidad de remoción del catalizador. Esta técnica también se puede utilizar exitosamente para elaborar copolímeros en bloque difíciles de sintetizar y algunos híbridos especiales funcionalizados terminalmente⁶³. Esta técnica requiere un reciclado del catalizador, pero es capaz de tolerar pequeñas cantidades de oxígeno, inhibidores e impurezas. Finalmente, la transferencia degenerativa, en especial el RAFT, es exitosa para la polimerización de muchos monómeros más reactivos y para la preparación de polímeros de alto peso molecular, pero debido a ciertas limitaciones en los compuestos que contienen azufre, se debe continuar la investigación en el desarrollo de nuevos grupos transferibles que sean eficientes.

Tabla 2.2. Comparación entre los sistemas NMP, ATRP y RAFT (Transferencia degenerativa).

EFECTO	SISTEMAS		
	NMP	ATRP	RAFT (Transferencia Degenerativa)
Monómeros	<ul style="list-style-type: none"> • TEMPO para estireno • Nuevos nitroxidos para acrilatos y acrilamida • Dificultad con metacrilatos 	<ul style="list-style-type: none"> • Casi todos los monómeros con doble enlace • Dificultad con el acetato de vinilo 	<ul style="list-style-type: none"> • Casi todos los monómeros
Condiciones de reacción	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturas elevadas (> 120°C para TEMPO) • Sistemas base agua, solución y masa • Sensible al oxígeno 	<ul style="list-style-type: none"> • Apto para un intervalo de temperatura amplio (-30 a 150°C) • Sistemas base agua • Tolerancia al oxígeno e inhibidores con metales de valencia cero 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturas elevadas para los monómeros menos reactivos • Sistemas base agua. • Sensible al oxígeno
Grupos terminales	<p>Alcoxiaminas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Requiere química de radicales para las transformaciones • Relativamente costoso • Inestable térmicamente 	<p>(Pseudo) haluros de alquilo</p> <ul style="list-style-type: none"> • Química de transformaciones por S_N, eliminación o radicales • Económico y disponible • Termoestable y fotoestable • Intercambio de halógeno para mejorar la propagación cruzada 	<p>Ditioésteres, yoduros y metacrilatos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Transformaciones por química de radicales y S_N para los yoduros de alquilo • Relativamente costoso • Menos termoestable y fotoestable • Color y olor
Aditivos	<p>Ninguno</p> <ul style="list-style-type: none"> • Se puede acelerar con compuestos acilos 	<p>Catalizadores de metales de transición</p> <ul style="list-style-type: none"> • Deben removerse y reciclarse 	<p>Iniciador por radicales convencionales</p> <ul style="list-style-type: none"> • Puede decrecer la funcionalidad terminal • Puede producir muchas cadenas nuevas

Capítulo 3

Antecedentes. Polimerización controlada mediante química de nitróxidos. Enfoque hacia la síntesis de copolímeros estireno-butadieno

Resumen

Este capítulo cubre una gran parte de la literatura científica que abarca desde 1980 hasta la actualidad en lo que respecta al desarrollo de la polimerización por radicales libres vivientes controlados por nitróxidos. De una manera concisa se exponen algunas estrategias para controlar la estructura del polímero y la arquitectura macromolecular, haciendo un énfasis especial en la síntesis de los polímeros funcionalizados. Se consideran otros ejemplos sintéticos importantes como el diseño de nuevos nitróxidos que presentan un desempeño mejorado y el desarrollo de nuevas rutas de síntesis hacia la producción de iniciadores tipo alcoxiaminas para proveer una base en el desarrollo futuro en este campo. Además, se describen algunos detalles mecanísticos y cinéticos del proceso de polimerización que utiliza la química de nitróxidos para controlar la microestructura.

En esta sección se incluye una revisión adicional de algunos materiales que por su importancia mantienen una visión comercial y utilizan una técnica de polimerización por química de nitróxidos para su síntesis. Dentro de estos materiales se encuentran frecuentemente copolímeros bien estructurados para elaborar termoplásticos y hules modificados tipo estireno-butadieno, en donde el mejoramiento de las propiedades es de sumo interés tanto académico como industrial.

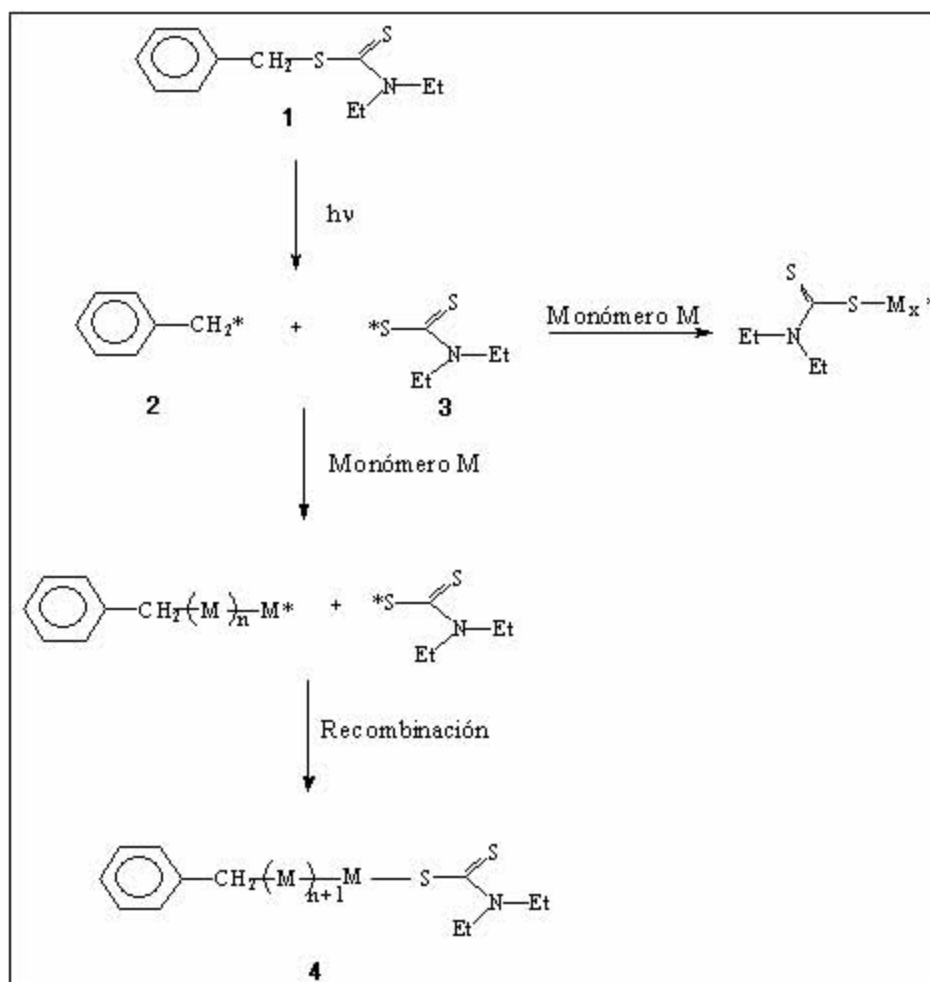
3.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA

En 1955 Werrington y Tobolsky⁹⁸ reportaron el primer intento detallado de una polimerización controlada por radicales libres para los monómeros de estireno y de metacrilato de metilo utilizando nuevos iniciadores que surgieron con el desarrollo de los ditiuram por su gran capacidad de fomentar altas constantes de transferencia de cadena, provocando finalmente un retraso en la velocidad de polimerización. Este concepto fue ignorado posteriormente cerca de 30 años hasta que surgió el uso de los “*iniferters*” que por sus abreviaciones en inglés (*in*itiat*or*-*trans*fer agent-*termi*nator) fue introducido por Otsu en 1982 y probablemente fue el primer intento para desarrollar una técnica de polimerización por radicales libres vivientes^{99,100}. En este sistema, como se puede ver de una manera mecanística en el Esquema 3.1, los componenetes ditio carbonílicos **1** incluyendo el ditiuram y carbamatos de diacilo se presentan en un medio de polimerización como iniciadores fotoquímicos donde la ruptura homolítica puede ocurrir en el enlace C-S para obtener un radical propagante basado en el carbón **2** y el radical controlador centrado en el azufre **3**. Para ejemplificar brevemente este mecanismo, el radical propagante **2** puede llevar a cabo la adición de monómero seguido por una recombinación de un radical sulfuro primario **3** para dar especies “durmientes” **4**, pero también puede realizar una reacción de transferencia de cadena al mismo iniciador.

La técnica *iniferter* permite obtener sistemas vivientes típicos con características rudimentarias tales como el incremento lineal del peso molecular en función de la conversión. Nunca se pudieron obtener otras particularidades de un sistema viviente como es el control exacto de los pesos moleculares y las bajas polidispersidades a través de un radical del tipo tio **3**, que además puede iniciar una polimerización. Hay que recordar que uno de los

Capítulo 3 Polimerización controlada por química de nitróxidos

requerimientos primordiales para que un radical sea controlador es que lleve a cabo una terminación reversible de cadenas propagantes sin actuar como iniciador. Posteriormente, se examinó una amplia variedad de radicales estabilizadores para controlar las reacciones de polimerización con el propósito de desarrollar sistemas por radicales “vivos”¹⁰¹⁻¹⁰³ como se ha mencionado en secciones anteriores.



Esquema 3.1. Sistema de polimerización por el mecanismo iniferter con disulfuros.

Cabe destacar que en el trabajo preliminar de Otsu en iniferters, se sufrió de un control incompleto en la etapa de iniciación y terminación reversible, pero de alguna manera estimuló la investigación hacia temas interesantes que pueden ser relevantes en el desarrollo futuro de este tipo de tecnologías (ver Figura 3.1). Además, es necesario tener presente que los sistemas que contienen sustancias con átomos deslocalizados, heteroátomos e impedimento estérico, juegan un papel clave para determinar el éxito de los radicales controladores.

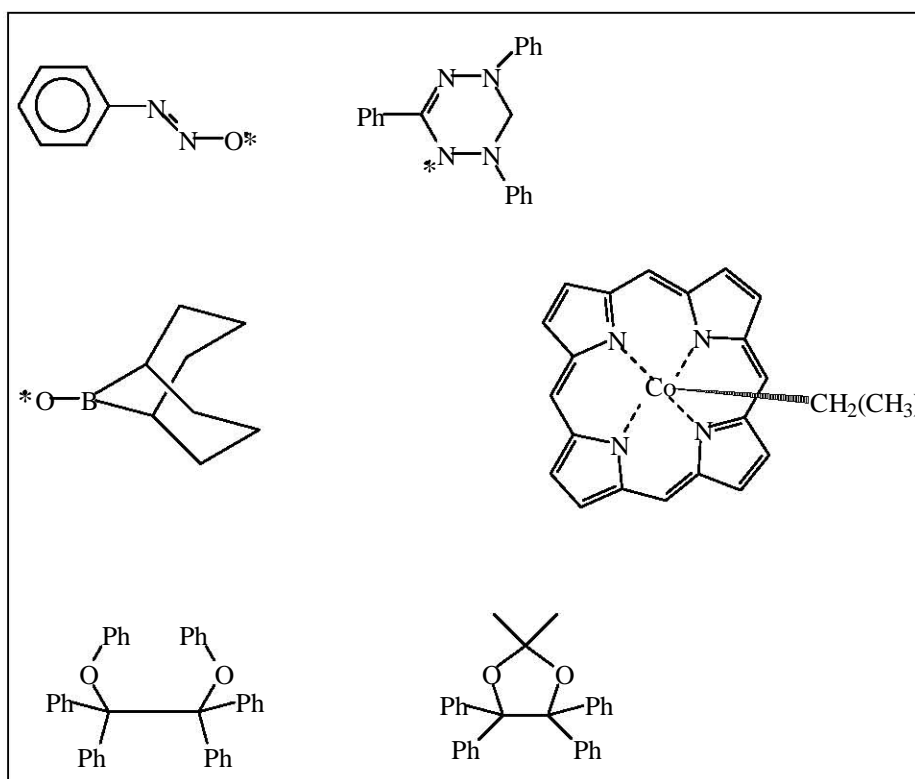


Figura 3.1. Controladores tipo iniferter empleados por Otsu.

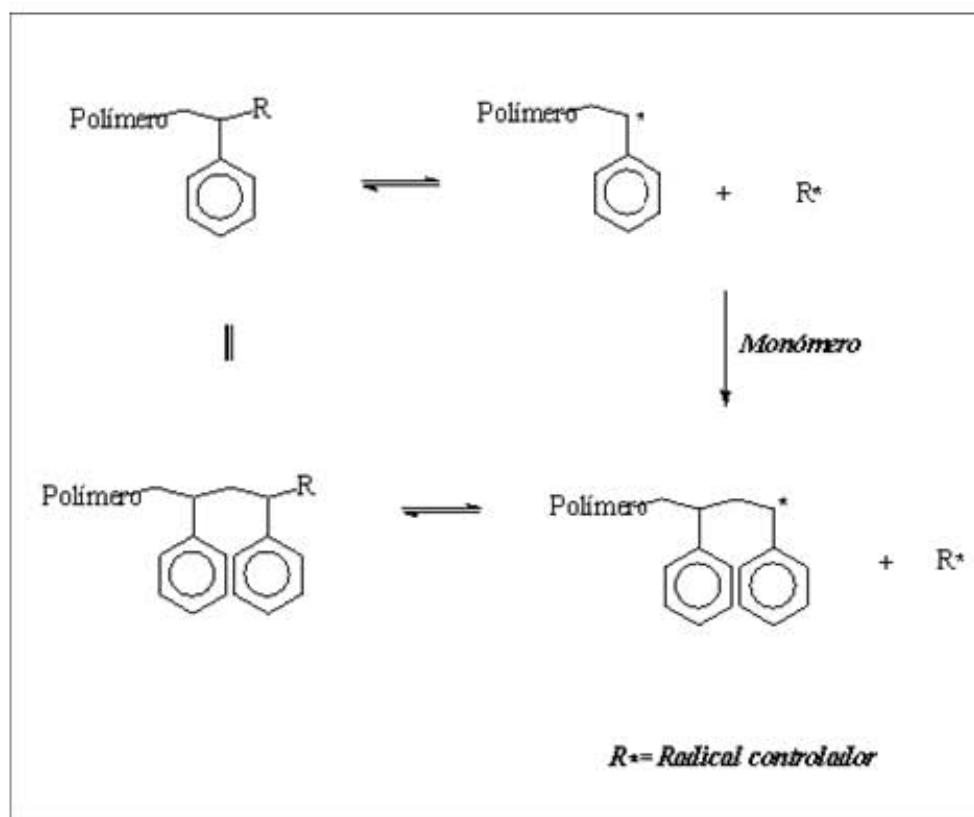
3.2. POLIMERIZACIONES POR RADICALES LIBRES MEDIADOS POR NITRÓXIDOS

El trabajo pionero de los *iniferters* permitió la base para el desarrollo de las polimerizaciones por radicales libres “vivientes” y es interesante notar la similitud entre el mecanismo por iniferter propuesto en el Esquema 3.1 y el de un mecanismo por radicales libres “vivientes” exitoso (Esquema 3.2). En este mecanismo general propuesto por el Esquema 3.2, la terminación reversible de las cadenas poliméricas crecientes es el paso clave para reducir la concentración global de los radicales propagantes que están funcionalizados terminalmente. En la ausencia de ciertas reacciones ajenas que permitan la iniciación de cadenas nuevas de polímero nuevas, la concentración de las cadenas reactivas controladas terminalmente sería extremadamente baja, minimizando las reacciones de terminación irreversible. Tal fenómeno hace que todas las cadenas se puedan iniciar a través de las especies iniciadoras y el crecimiento de ellas se pueda llevar a cabo de una manera “viviente”. Esto favorece un alto grado de control en el proceso de polimerización y permite obtener polímeros bien definidos.

La identidad de los radicales controladores R^* es crítica para el éxito de los procesos por radicales libres “vivientes”, por eso mismo ha habido un amplio desarrollo de diferentes radicales persistentes o estabilizadores (NMP, RAFT, ATRP, etc.). La investigación inicia con el estudio de ciertos radicales que provienen del (arilazo)oxi¹⁰⁴, de los trifenilos substituidos¹⁰⁵, del verdazilo¹⁰⁶, del triazolinilo¹⁰⁷, de los nitróxidos¹⁰⁸, etc. Los radicales controladores que han sido ampliamente estudiados y de cierta manera la clase de compuestos más exitosos han sido los nitróxidos y sus derivados alquilados, las alcoxiaminas. Interesantemente, el desarrollo de los nitróxidos como controladores para los

Capítulo 3 Polimerización controlada por química de nitróxidos

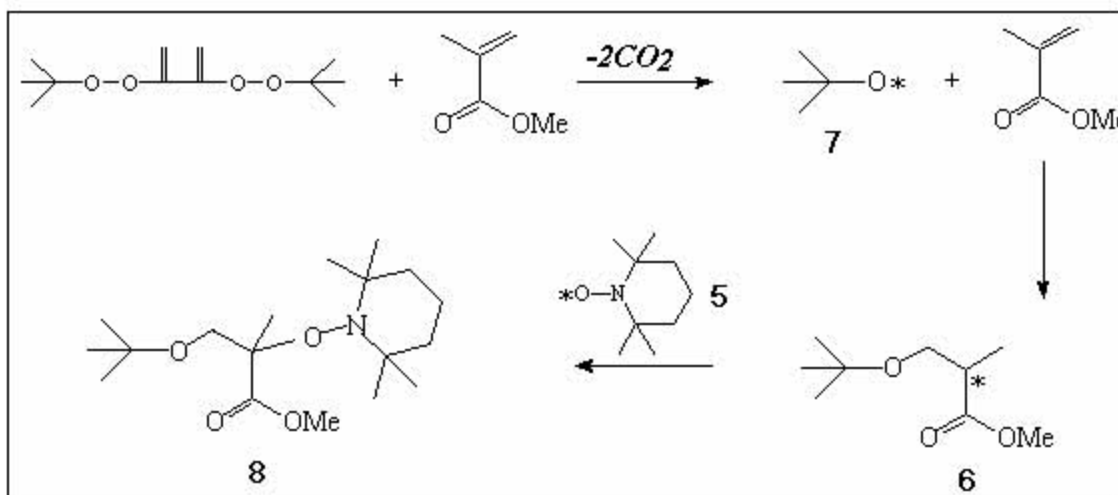
sistemas de polimerización por radicales libres proviene del trabajo exploratorio de la naturaleza mecánica de la iniciación por radicales libres y del deseo de capturar eficientemente los radicales libres centrados en carbono de las especies propagantes.



Esquema 3.2. Mecanismo por radicales libres “viviente”/controlado exitoso.

Moad, Rizzardo y Solomon⁸¹ demostraron que a las bajas temperaturas asociadas típicamente a los procesos de polimerización por radicales libres convencionales, que comprenden un intervalo de 40 a 60°C, las velocidades de

polimerización son muy parecidas a aquellas controladas por la difusión. Como ejemplo, en el Esquema 3.3 se observa que los nitróxidos tales como el 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi (TEMPO) **5** reaccionan con los radicales libres centrados en carbono **6** que se generan por la adición de los radicales iniciadores **7** a los monómeros tipo vinílicos¹⁰⁹⁻¹¹⁰. Los derivados del proceso de obtención de las alcoxiaminas **8** fueron esencialmente estables a estas temperaturas y no participaron en la reacción como radicales controladores.



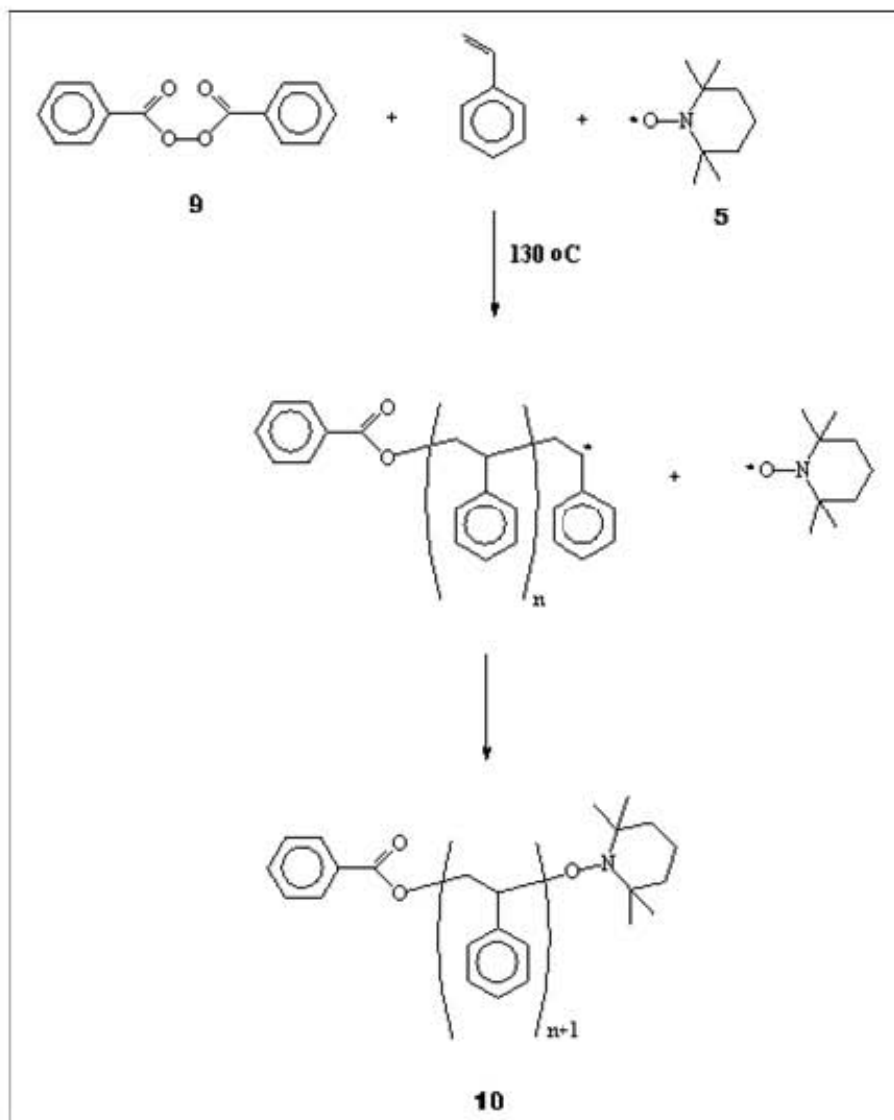
Esquema 3.3. Polimerización por radicales libres mediada por el TEMPO como radical controlador.

Estos estudios se aplicaron posteriormente a mecanismos similares tales como los monómero tipo acrilatos para la síntesis de polímeros de bajo peso molecular y oligómeros a temperaturas más altas, de 80 a 100°C con nitróxidos impedidos estéricamente⁶⁴. A pesar de que la polimerización de los acrilatos no se puede considerar “viviente” a bajas temperaturas, esta herramienta dio

origen a muchos estudios posteriores en todo el campo de la polimerización por radicales libres “vivientes”.

3.3. PROCESOS BIMOLECULARES Y UNIMOLECULARES

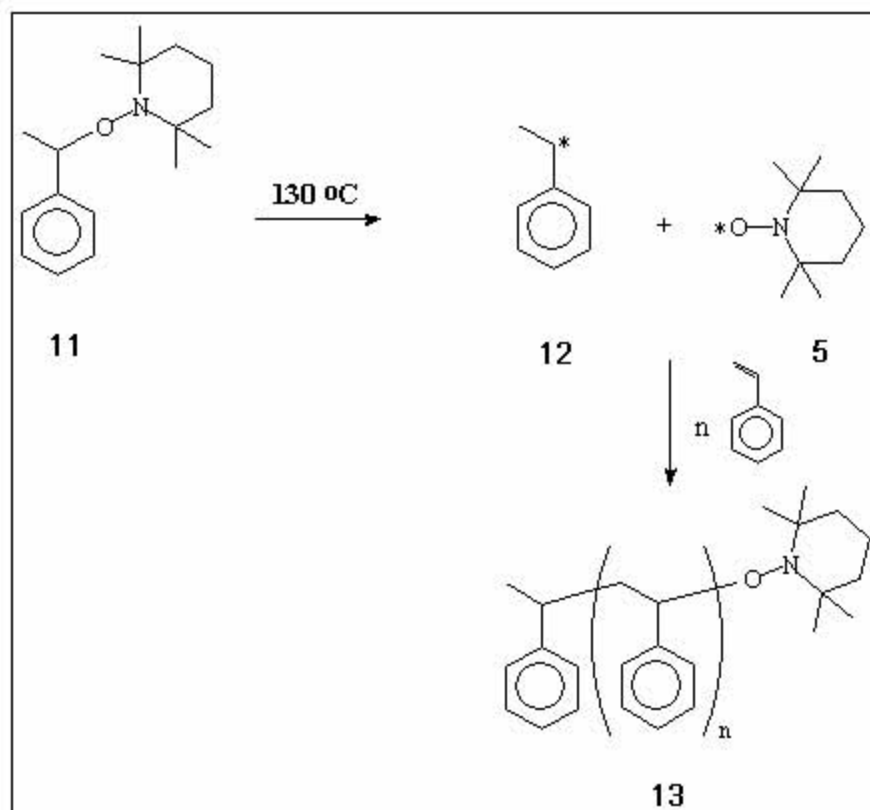
La segunda contribución importante que permitió una gran participación de grupos de investigación en las polimerizaciones por radicales libres “vivientes” con una metodología sintética viable, fue aquella reportada por M. K. Georges de la empresa Xerox, quien describió la preparación de poliestireno con una baja polidispersidad⁶⁵ como se muestra en el Esquema 3.4. La clave importante de este trabajo fue la preparación de materiales con altos pesos moleculares y bajas polidispersidades. Para la síntesis de este material se incrementó la temperatura a 130°C en un proceso de polimerización en masa, con la combinación de un sistema que comprende un iniciador convencional como el peróxido de benzoilo **9** y un nitróxido estable, que en particular fue el TEMPO **5** en una relación molar de 1.3:1 (TEMPO:peróxido de benzoilo) para tener un proceso bimolecular que consiste en la mezcla de un iniciador y un controlador. Esto permitió la producción de derivados de poliestireno **10** por un proceso “viviente”, en donde el peso molecular incrementó linealmente con la conversión. Aún más sorprendente fueron los valores de las polidispersidades obtenidas, desde 1.2 hasta 1.3, y que además fueron significativamente menores a los límites mínimos teóricos reportados para un proceso típico por radicales libres entre 1.5 y 2.0. A esas temperaturas (130°C), el enlace C-ON se hace inestable liberando al nitróxido que puede actuar como un mediador o controlador de la polimerización, aplicación que utilizó Solomon para atrapar radicales en un sistema de polimerización y no como un inhibidor cuando está a bajas temperaturas.



Esquema 3.4. Polimerización controlada del monómero de estireno a 130°C empleando un proceso bimolecular con un iniciador peróxido de benzoilo y TEMPO en una relación molar 1.3:1 (TEMPO:peróxido de benzoilo).

Mientras que este trabajo se consolidó por estudios originales del grupo de Xerox, aclaró muchos aspectos fundamentales sobre el proceso de polimerización “viviente”, haciendo énfasis en que tales sistemas no son realmente vivientes como se dijo en secciones anteriores¹¹¹⁻¹¹⁴. A pesar de la baja concentración y reactividad de los radicales propagantes funcionalizados, estos no son todavía lo suficientemente despreciables y aún pueden ocurrir las reacciones de terminación.

A pesar del éxito de las especies iniciadoras en los procesos bimoleculares (iniciador y controlador nitróxido), su naturaleza y concentración desconocidas en aquel entonces, dieron lugar al desarrollo de un sistema iniciador constituido por una sola molécula (unimolecular) que permite controlar el peso molecular y la arquitectura del polímero. La estructura de estos iniciadores se basó en la funcionalidad de las alcoxiaminas que están presentes al final de la cadena del polímero creciente durante la fase “dormida”. Este mecanismo de polimerización a través de las alcoxiaminas se puede ejemplificar de la siguiente manera en el Esquema 3.5: el enlace C-O de la molécula pequeña derivada de la alcoxiamina **11** que es termodinámicamente inestable, se descompone por calentamiento para producir un radical iniciador, como por ejemplo el radical α -metilbenzilo **12** y el radical controlador nitróxido **5** en la estequiometría correcta 1:1. Siguiendo el proceso de iniciación, la polimerización puede proceder como se describió previamente para el caso bimolecular para obtener el derivado macromolecular de poliestireno **13**.



Esquema 3.5. Mecanismo de polimerización del monómero de estireno con un sistema unimolecular (alcoxiamina).

3.4. EL DESARROLLO DE LOS NITRÓXIDOS

A pesar de que las estrategias antes citadas permitieron un procedimiento viable para polimerizar monómeros vinílicos por radicales libres “vivos”, existieron ciertos problemas en el empleo del TEMPO como un radical controlador¹¹⁵, además los métodos de síntesis disponibles para la preparación de las alcoxiaminas no eran aplicables a gran escala. Algunas desventajas que presentan estos sistemas es el empleo de altas temperaturas de polimerización de 125 a 145°C, tiempos largos de reacción desde 24 a 72 horas y una alta

incompatibilidad con muchas familias de monómeros importantes. Sin embargo, Hawker y colaboradores¹¹⁶ demostraron la capacidad de estos sistemas para la preparación de copolímeros al azar a base de estireno/acrilato de butilo y estireno/metacrilato de metilo, utilizando al TEMPO para conseguir conversiones de monómero lo suficientemente altas, casi arriba del 50%. En este mismo estudio se observó que la homopolimerización de los acrilatos y metacrilatos no es “viviente” por mucho tiempo.

Para mejorar esta serie de deficiencias, aparentemente se necesitan cambios en la estructura química de los nitróxidos. Indistintamente del tipo de radical iniciador que se involucra en la polimerización, los radicales controladores están incluidos en numerosos pasos, principalmente en las reacciones de activación/desactivación. De esta manera se podría esperar que algún cambio en la estructura del radical controlador tuviera un efecto sustancial en el mecanismo de polimerización.

Se llevaron a cabo grandes esfuerzos para desarrollar nuevos nitróxidos con capacidades controladores basados en los derivados del TEMPO. Por ejemplo, el grupo de Xerox⁶ fue capaz de polimerizar acrilatos a temperaturas elevadas de 145 a 155°C en presencia de 4-oxi-TEMPO **14** como un nitróxido controlador. Mientras este controlador mostró un mejoramiento importante en la velocidad de polimerización cuando se compara con el TEMPO, las polidispersidades aún seguían altas entre 1.4 y 1.67, por tal motivo la naturaleza “viviente” de la polimerización fue cuestionable. Similarmente Matyjaszewski¹¹⁷ observó que la velocidad de polimerización del estireno podría mejorarse notablemente utilizando un derivado del TEMPO como el **15**, substituyendo la posición del carbono 4 con un grupo de ácido fosfónico. Probablemente, la capacidad de formar un enlace de hidrógeno intramolecular en **15** permite un cambio efectivo

en la capacidad controladora (ver Figura 3.2). Esta situación aceleró la investigación en una amplia gama de estructuras similares a la del TEMPO tales como la de los di-terbutil-nitróxidos¹¹⁸. Todas estas aproximaciones sintéticas para mejorar el control del polímero permitieron un incremento en las velocidades de polimerización, especialmente para aditivos tales como el ácido camforsulfónico¹¹⁹ o el anhídrido acético¹²⁰. Sin embargo, los mejoramientos citados no fueron suficientes para hacer que las polimerizaciones controladas por nitróxidos fueran competidoras viables a otras técnicas “vivientes”.

El avance más importante en el mejoramiento de los nitróxidos fue el uso de los nitróxidos alicíclicos que no comparten una semejanza estructural a la del TEMPO. La diferencia más sorprendente entre ambas moléculas radica en la presencia de un átomo de hidrógeno sobre uno de los carbonos alfa, en contraste a los dos carbonos alfa cuaternarios presentes en el TEMPO y en todos los nitróxidos que se han discutido anteriormente. Interesantemente, la localización de este átomo de hidrógeno en la molécula del controlador está asociada a los nitróxidos inestables y esto podría tener alguna relación con el éxito de dichos compuestos. Los mejores ejemplos encontrados en la literatura para estos nuevos materiales son los derivados fosforilados **16**, introducidos por Gnanou y Tordo¹²¹ y la familia de los arenos **17**, introducidos por Hawker⁶⁷ (ver Figura 3.2). Estos tipos de nitróxidos han demostrado ser enormemente superiores a los derivados del TEMPO original para efectuar polimerizaciones estirénicas selectas. Además, el uso de los nitróxidos tales como el **16** y **17** permiten llevar a cabo polimerizaciones en una amplia variedad de familias de monómeros. Los monómeros basados en funcionalidades de acrilatos,

acrilamidas, 1,3-dienos y acrilonitrilo pueden polimerizarse con un control exacto en sus pesos moleculares y con polidispersidades tan bajas como 1.05¹²².

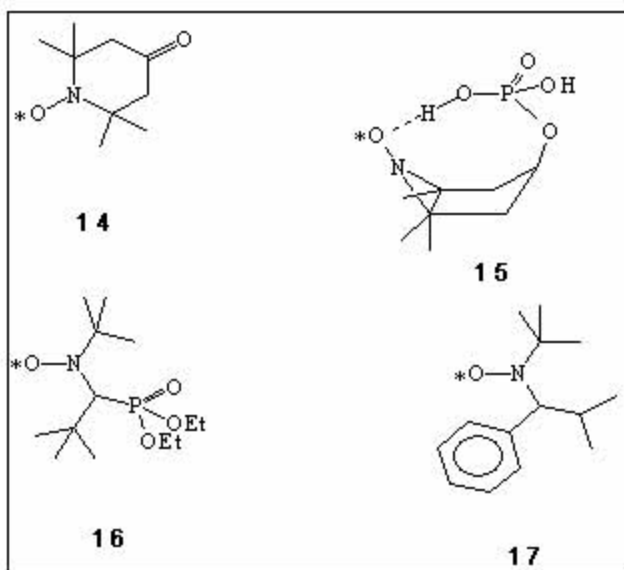


Figura 3.2. Nitróxidos mejorados para la síntesis controlada del poliestireno.

La naturaleza versátil de estos compuestos permite controlar la formación de los copolímeros al azar y en bloque de una amplia selección de unidades de monómeros que contienen grupos funcionales reactivos tales como los grupos amino, ácidos carboxílicos y glicidilo entre otros. Por eso mismo, la naturaleza universal de estos nitróxidos mejorados supera muchas de las limitaciones asociadas típicamente a los sistemas mediados por nitróxidos simples. Estos nuevos nitróxidos permiten un cierto nivel de versatilidad que los asemeja a los sistemas basados en las polimerizaciones por radicales por transferencia de átomo (ATRP) y a la adición de radicales por fragmentación y transferencia

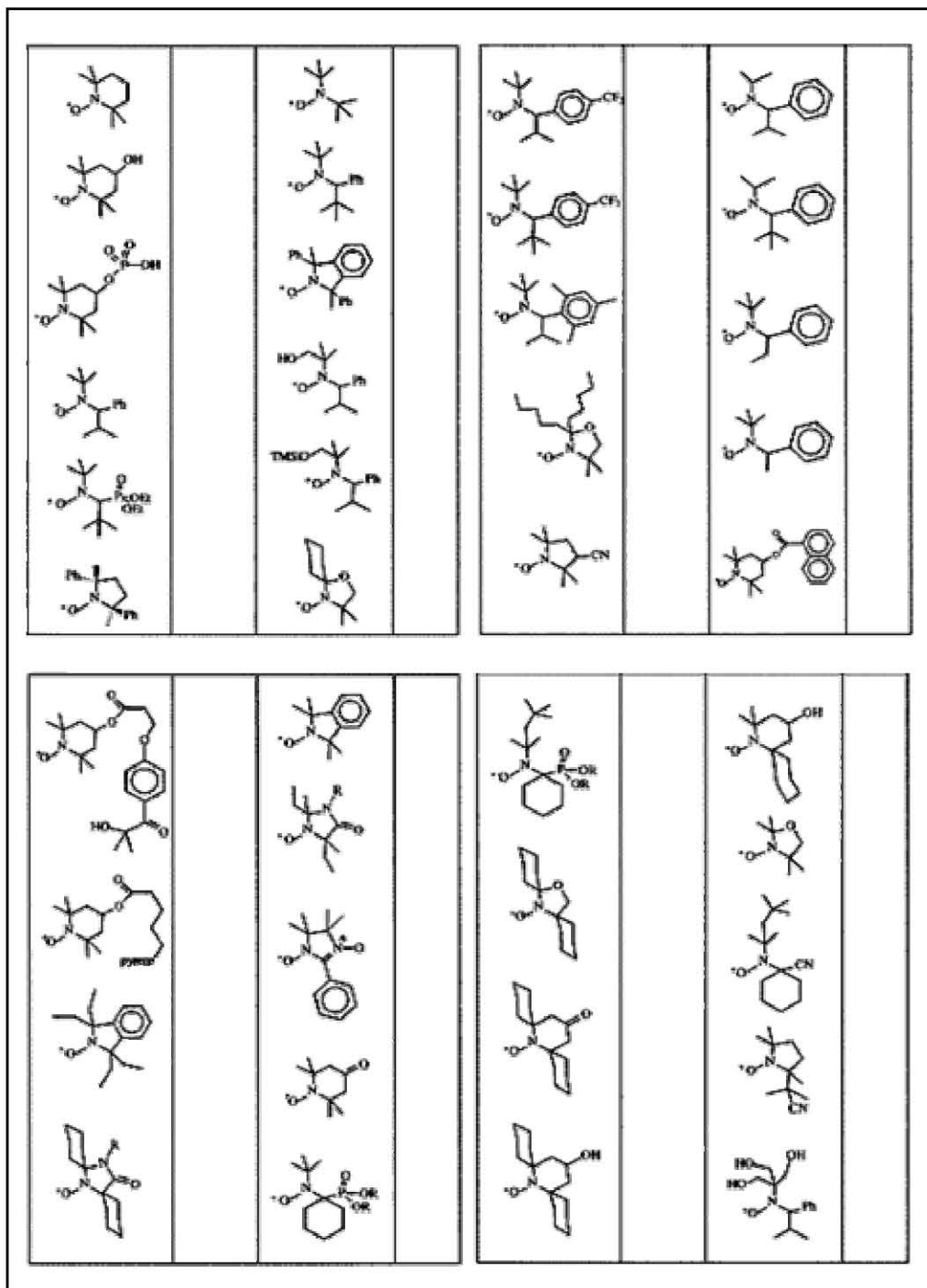
(RAFT)^{76,77,123}. En la Tabla 3.1 se incluye una lista de los nitróxidos exitosos que han sido empleados como controladores en las polimerizaciones por radicales libres “vivientes”.

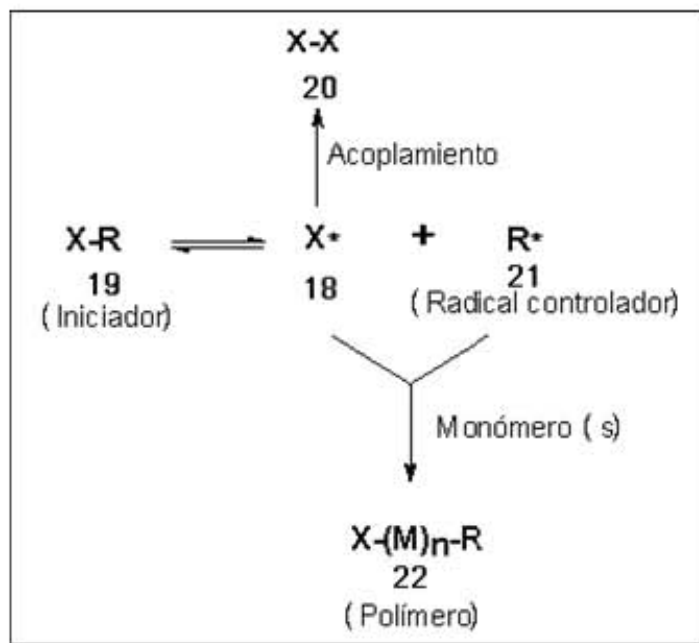
3.5. PUNTOS CINÉTICOS Y MECANÍSTICOS

3.5.1 Reacciones de intercambio del nitróxido

El punto clave de la cinética de polimerización por radicales libres llevada a cabo por los nitróxidos es la aparición de un fenómeno cinético especial denominado como el *efecto del radical persistente*. Fisher H.^{124,125} en una de sus publicaciones, desarrolló modelos para las velocidades de polimerización y para las polidispersidades de sistemas de polimerización con nitróxidos, en donde los polímeros resultantes han demostrado efectivamente la validez de estos modelos en la polimerización por radicales libres “viviente”. Este proceso se describe en el Esquema 3.6: en las etapas iniciales de la polimerización, una pequeña fracción de los radicales iniciadores **18** formados de la descomposición de un iniciador unimolecular **19**, llevan a cabo reacciones de acoplamiento radical-radical permitiendo la formación de una molécula “muerta” de bajo peso molecular u oligómero **20**, que resulta en la eliminación de dos radicales iniciadores. En una etapa prematura de polimerización esta es una reacción altamente probable si es que los radicales no están impedidos estéricamente y el medio de reacción no es viscoso. Sin embargo, los radicales “controladores” o radicales persistentes **21**, por su naturaleza, no llevan a cabo reacciones de acoplamiento, por consiguiente se observa un pequeño incremento en la

Tabla 3.1. Estructuras químicas de nitróxidos desarrollados en la polimerización por radicales libres “viviente”.



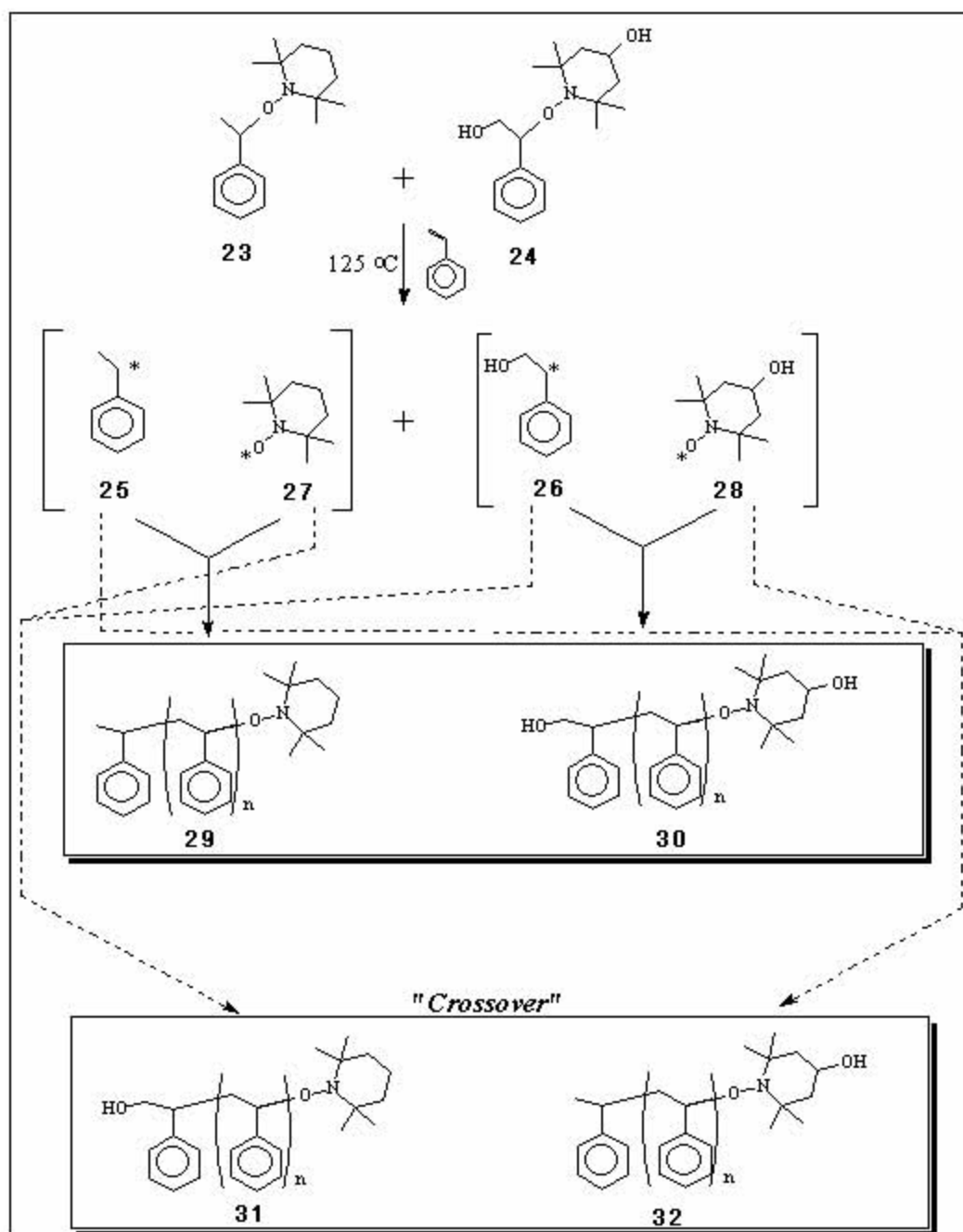


Esquema 3.6. Efecto mecánico del radical persistente propuesto por Fisher.

concentración global de los mismos, que es similar a lo que ocurre con los radicales propagantes o iniciadores 18. Este nivel de incremento en los radicales “controladores” 21 es autolimitante, si existe una concentración relativamente alta se permitirá la formación más eficiente de las cadenas “durmientes” 22 por el desplazamiento del equilibrio dinámico, pero existirá un decremento en la cantidad de acoplamientos radical-radical 20. Como consecuencia de este proceso, la interacción entre la reacción de terminación y el control de las especies permite la producción de un exceso de radicales libres controlados, originando un crecimiento en el efecto del radical persistente y en el control eventual en los procesos de polimerización.

La naturaleza del equilibrio entre el sistema “durmiente” **22** y el par de radicales **18** y **21** ha sido comprobado y explorado por varios investigadores. La naturaleza exacta de este par de radicales que se difunden libremente se justificó por una serie de experimentos de intercambio (*crossover*) por Hawker¹²⁶. Este es un tema importante desde un punto de vista sintético para conocer si los radicales nitróxidos están asociados con la misma cadena polimérica terminal durante todo el transcurso de la polimerización, o se difunden libremente en el medio de reacción afectando la capacidad de insertar grupos funcionales al final de las cadenas. En este estudio que se visualiza en el Esquema 3.7 se comprobó la difusión potencial de los radicales controladores que provienen de las cadenas propagantes empleando dos alcoxiaminas que difieren en la presencia o ausencia de los grupos funcionales hidroxilos. Uno de estos derivados carece de grupos funcionales **23**, mientras que la otra alcoxiamina **24** contiene dos grupos hidroxilos, uno enlazado a la unidad del TEMPO, mientras que el otro hidroxilo está localizado en la posición beta del átomo de carbono de la unidad del etilbenceno. Si se utiliza una mezcla de 1:1 de **23** y **24** para iniciar la polimerización por radicales libres “viviente” del estireno, la homólisis del enlace carbono-oxígeno del **23** y **24** permitirá la producción de cuatro especies radicales **25-28**.

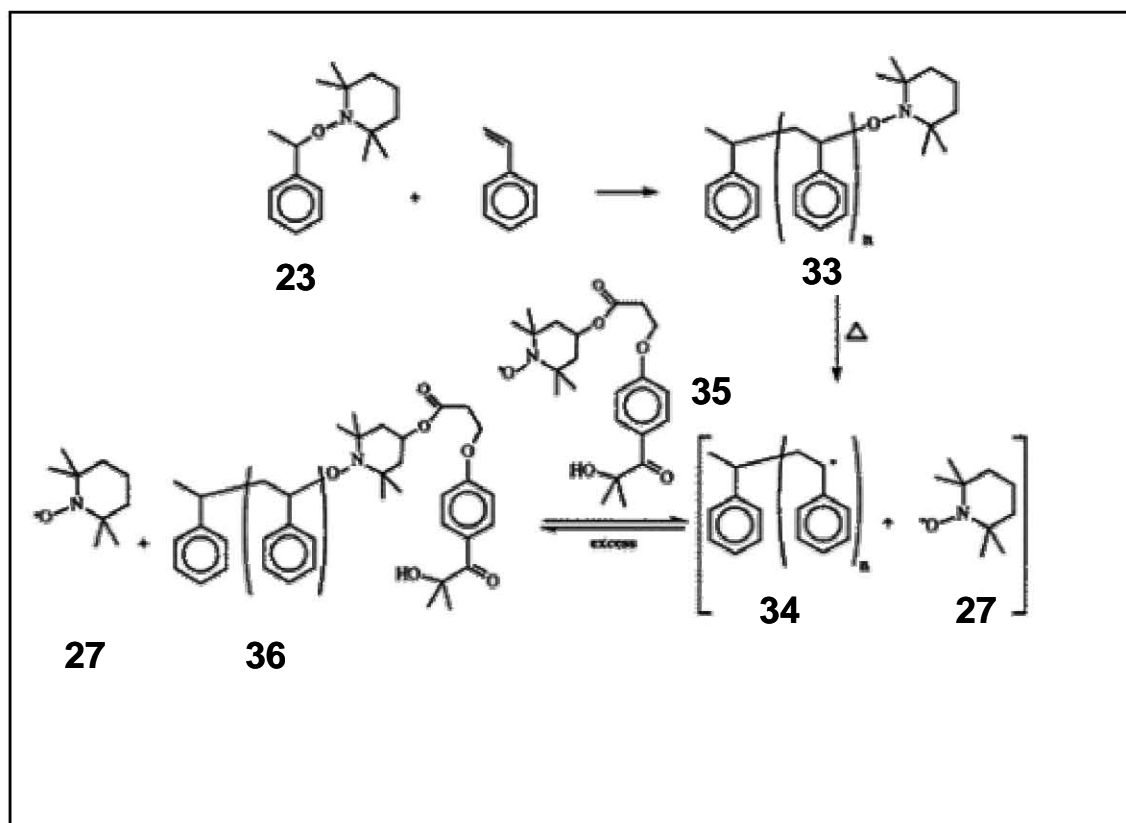
Cada uno de los radicales producidos son químicamente diferentes y se componen de un par de radicales iniciadores o propagantes **25** y **26**, un par de radicales mediados por nitróxidos, TEMPO **27** y 4-hidroxi-TEMPO **28**. Si no existiera un escape de los radicales nitróxidos de las cadenas propagantes, solamente se formarían dos derivados de poliestireno **29** y **30**. En contraste, si ocurre una reacción de intercambio (*crossover*), los radicales mediados por los nitróxidos son libres de difundirse por el medio de polimerización y se



Esquema 3.7. Efecto de "crossover" propuesto por Hawker en los radicales nitroxidos.

obtendrían cuatro poliestirenos con diferentes identidades substituidas^{115,116}. Los resultados experimentales de este intercambio revelaron una mezcla estadística de los cuatro productos aún a conversiones bajas cercanas al 5%, indicando un proceso de polimerización que se lleva a cabo con radicales que se difunden libremente.

Este intercambio de radicales controladores (*crossover*) se puede explorar como una herramienta sintética para introducir grupos funcionales en las partes terminales de las cadenas de polímero. Turro, N.¹²⁷ ha tomado elegantemente ventaja de este punto para desarrollar una estrategia de fácil preparación de macromoléculas funcionalizadas terminalmente (ver Esquema 3.8). En esta estrategia se sintetiza un polímero estirénico precursor **33** a partir de una alcoxiamina estándar sin funcionalizar como la **23**, se purifica y redisuelve en un disolvente de alto punto de ebullición como el clorobenceno y se calienta a 125°C en presencia de un exceso de nitróxido funcionalizado, **35**. A esta temperatura, el equilibrio entre **34** y los dos radicales **35** y **27** se establece a partir de la liberación del nitróxido **27**, que se difunde en la solución e intercambia con el nitróxido funcionalizado **35** para obtener la macromolécula deseada funcionalizada terminalmente **36**. Esta estrategia presenta varias ventajas: los grupos funcionales reactivos se pueden introducir bajo condiciones suaves y a partir del mismo polímero precursor, se pueden preparar una variedad de diferentes macromoléculas etiquetadas y aplicar la misma estrategia a macromoléculas con diferentes arquitecturas.



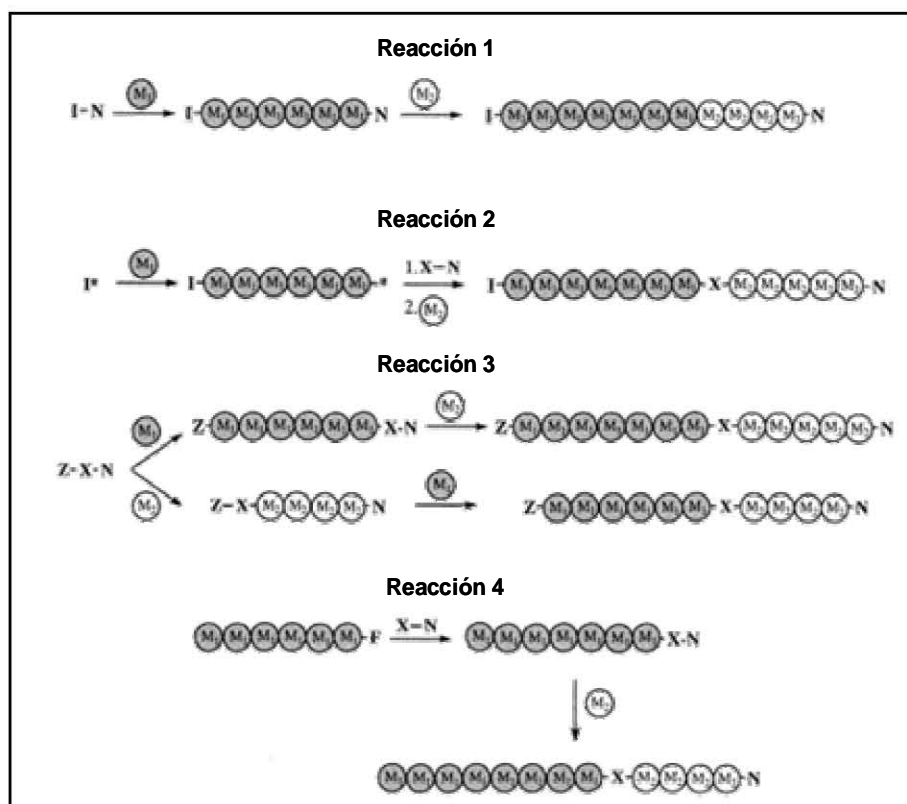
Esquema 3.8. Funcionalización terminal de cadenas de polímero.

3.5.2. Síntesis de copolímeros en bloque

La preparación de copolímeros en bloque ha sido uno de los intereses más importantes que concierne a los procesos por radicalica “viviente”. Mediante esta técnica se pueden preparar eficientemente copolímeros con un mayor grado de control, además se tiene la capacidad de sintetizar nuevos copolímeros en bloque que no son accesibles por otras técnicas convencionales.

La versatilidad en esta ruta de síntesis está asociada a los iniciadores del tipo alcoxiamina y a la facilidad de introducir una gran variedad de grupos

funcionales que permiten una síntesis de copolímeros en bloque por cuatro caminos diferentes como se muestra en el Esquema 3.9¹²⁸.



Esquema 3.9. Diferentes rutas de reacción para sintetizar copolímeros en bloque.

Reacción 1. Los copolímeros vinílicos en bloques se pueden preparar por una secuencia tradicional polimerizando un monómero seguido por el segundo. Sin embargo, se puede utilizar una alcoxiamina funcionalizada para terminar la polimerización del monómero inicial. Posteriormente este polímero se puede emplear como un macroiniciador para preparar copolímeros en bloque.

Reacción 2. Este tipo de reacción permite funcionalizar la cadena de polímero en su parte segmental, introduciendo un grupo funcional específico o cromóforo X en el punto de unión entre los dos bloques. Para llevar a cabo este tipo de proceso es necesario contar con una alcoxiamina que incluya el grupo funcional en cuestión.

Reacción 3. Para llevar a cabo este tipo de reacción, se puede utilizar un controlador con dos grupos iniciadores, un fragmento de alcoxiamina y otro grupo iniciador que lleve a cabo una química de polimerización diferente. Dependiendo de la compatibilidad de los grupos iniciadores, las condiciones del proceso de polimerización y la estructura requerida del copolímero, se puede modificar el orden de polimerización para obtener el bloque deseado.

Reacción 4. Finalmente, en este tipo de reacción se puede mono o difuncionalizar un polímero telequérico con la alcoxiamina apropiada para dar un macroiniciador en donde un bloque vinílico puede crecer bajo condiciones vivientes.

No existe una lista larga de los posibles procesos antes mencionados, la mayoría de las estrategias sintéticas que se han explorado indican la gran versatilidad y posibilidad extrema para la formación de copolímeros en bloque utilizando esta nueva técnica.

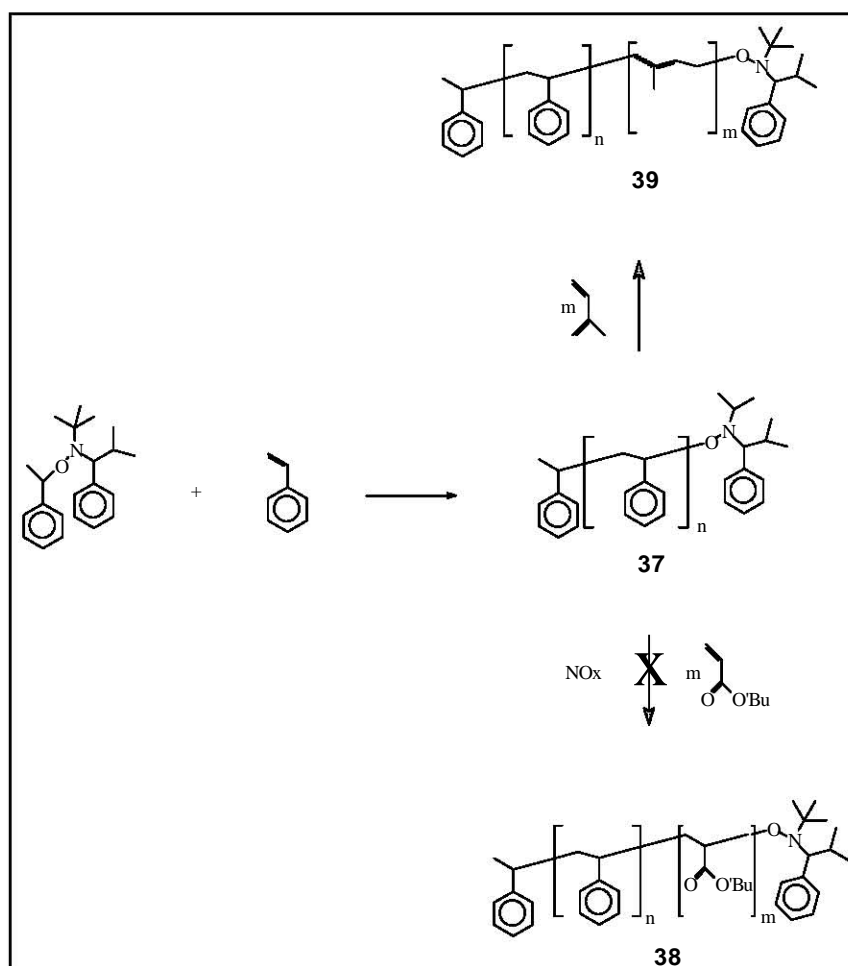
Para ilustrar el caso de la reacción 1 del Esquema 3.9 (ver página 83), la llegada de una segunda generación de alcoxiaminas que son interesantes por su capacidad de polimerizar monómeros diferentes al estireno, son adecuadas para emplearse en un rango amplio de familias de monómeros. Este beneficio ha incrementado el número de copolímeros en bloques que se pueden preparar utilizando procesos controlados por los nitróxidos. Por citar algunos ejemplos se tienen a los copolímeros en bloque tales como el poli(estireno-*b*-isopreno) y

poli(terbutilacrilato-*b*-N,N, dimetilacrilamida), que pueden obtenerse fácilmente por la polimerización del primer monómero para dar el bloque iniciador que se puede aislar o polimerizar “in situ”⁶⁷. Posteriormente se adiciona el segundo monómero con o sin la presencia de un disolvente para ayudar en la solubilidad y finalmente se calienta la mezcla para que crezca el segundo bloque de una manera controlada.

Una de las estrategias interesantes en los procesos “vivos” es la preparación de copolímeros en bloque utilizando nitróxidos, ATRP o RAFT donde el bloque inicial se puede caracterizar y almacenar antes de proceder con el segundo bloque, esto es totalmente diferente a los procesos aniónicos y es extremadamente útil y atractivo desde un punto de vista sintético. Sin embargo, esta ventaja es casual, ya que las conversiones obtenidas en los procesos por radicales libres “vivos” no alcanzan valores del 100%. Por eso mismo, la polimerización “in situ” permite sintetizar un segundo bloque impuro que se contamina con el primer monómero.

Una peculiaridad que comparten la polimerización controlada por nitróxidos y aniónica, y que hay que tomar muy en cuenta, es que ambos se ven afectados por la secuencia de adición del monómero cuando se preparan copolímeros en bloque específicos. Los ejemplos clásicos que ilustran los sistemas por radicales libres “vivos” son la preparación de copolímeros en bloque estireno-acrílicos. A manera de ejemplo y como se describe en el Esquema 3.10, si se utiliza un macroiniciador inicial de poliestireno **37** para polimerizar *n*-butil acrilato y dar el copolímero en bloque **38**, en la distribución de pesos moleculares se observa un hombro de bajo peso molecular, aunque parece ser insignificante. La naturaleza exacta de la presencia de este hombro se debe al bloque de poliestireno inicial sin reaccionar o que ya se encuentra terminado. La

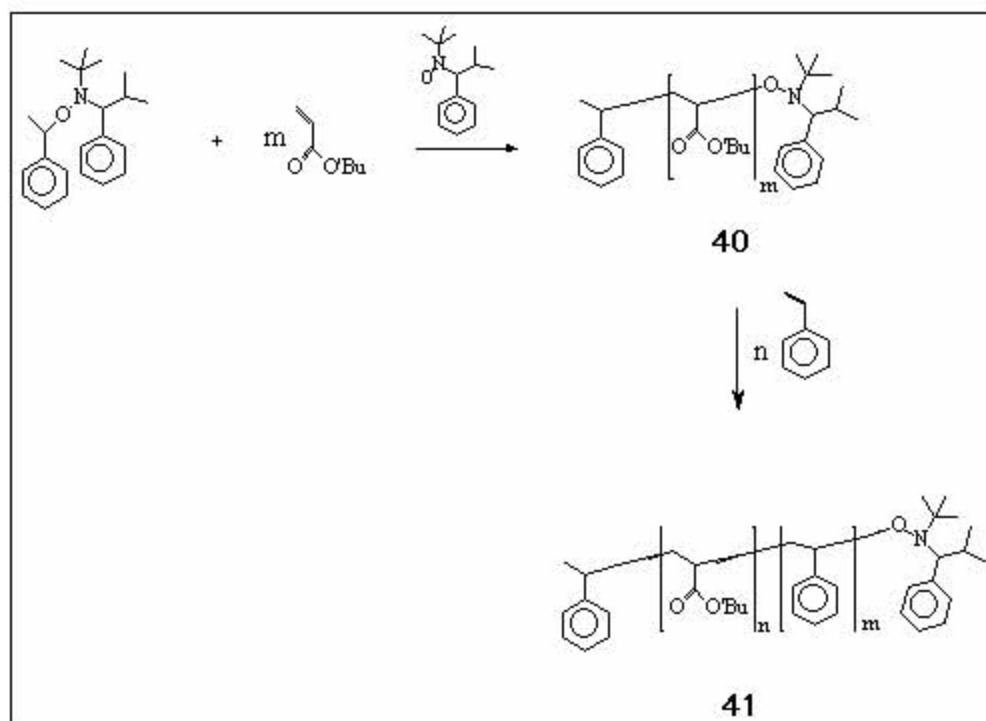
habilidad iniciante del bloque de poliestireno no es el problema, se puede utilizar para iniciar la polimerización del isopreno eficientemente para sintetizar copolímeros en bloque bien definidos **39** sin la contaminación de homopolímeros u oligómeros que se presenta para los monómeros acrílicos.



Esquema 3.10. Diferencias de selectividades de los radicales nitróxidos hacia el monómero de estireno y acrílicos.

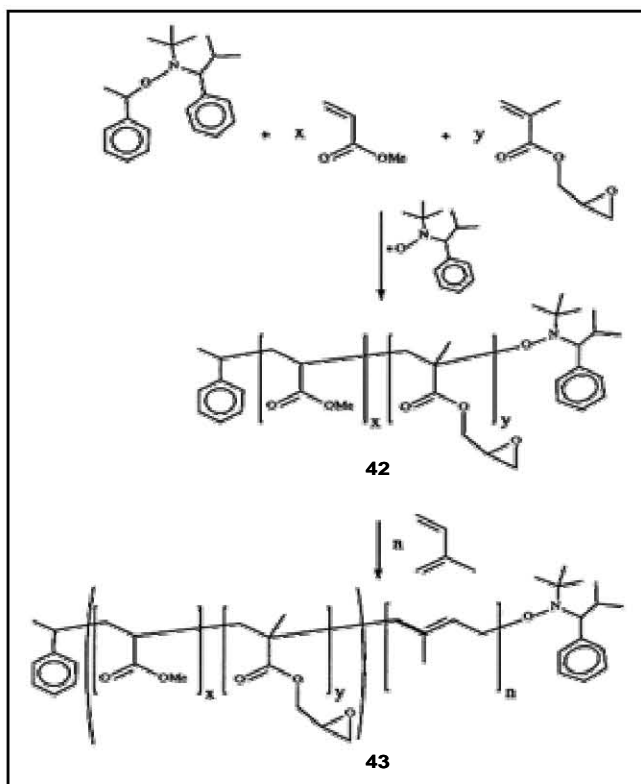
Existe una manera de obtener el copolímero en bloque del *n*-butil acrilato-*b*-estireno con nitroxidos empleando la estrategia inversa mencionada en el párrafo anterior. Para tal finalidad se lleva a cabo la polimerización del bloque de acrilato de *n*-butilo seguido por la del estireno como se muestra en el Esquema 3.11. Esta estrategia ha sido muy exitosa y ha permitido la preparación de copolímeros en bloque bien definidos con niveles de control comparables a los procesos por ATRP. En esta estrategia en particular, se hace crecer en primera instancia un bloque de la alcoxiamina funcionalizada con poli(*n*-butil acrilato) **40** que posteriormente es utilizado para polimerizar estireno a 123°C bajo argón durante 8 horas. Finalmente se obtiene el copolímero en bloque **41** con una conversión aproximada del 92%, con un peso molecular esperado y una polidispersidad muy baja (1.06-1.19), además no se detecta cantidad alguna del bloque inicial del poliacrilato.

Para el caso de las reacciones del tipo 2 del Esquema 3.9 (ver página 83), el potencial de los copolímeros en bloque funcionalizados se aprecia mejor si se considera tanto la síntesis como su aplicación. Como ejemplo, en el Esquema 3.12 se presenta la preparación de un copolímero en bloque al azar **43** a través de una polimerización “viviente” mediada por nitroxidos. En primera instancia se sintetiza el copolímero al azar **42** con los monómeros acrilato de metilo y metacrilato de glicidilo con una alcoxiamina por ejemplo. Este copolímero se utiliza posteriormente para iniciar la polimerización del isopreno y finalmente obtener el copolímero en bloque al azar **43**.



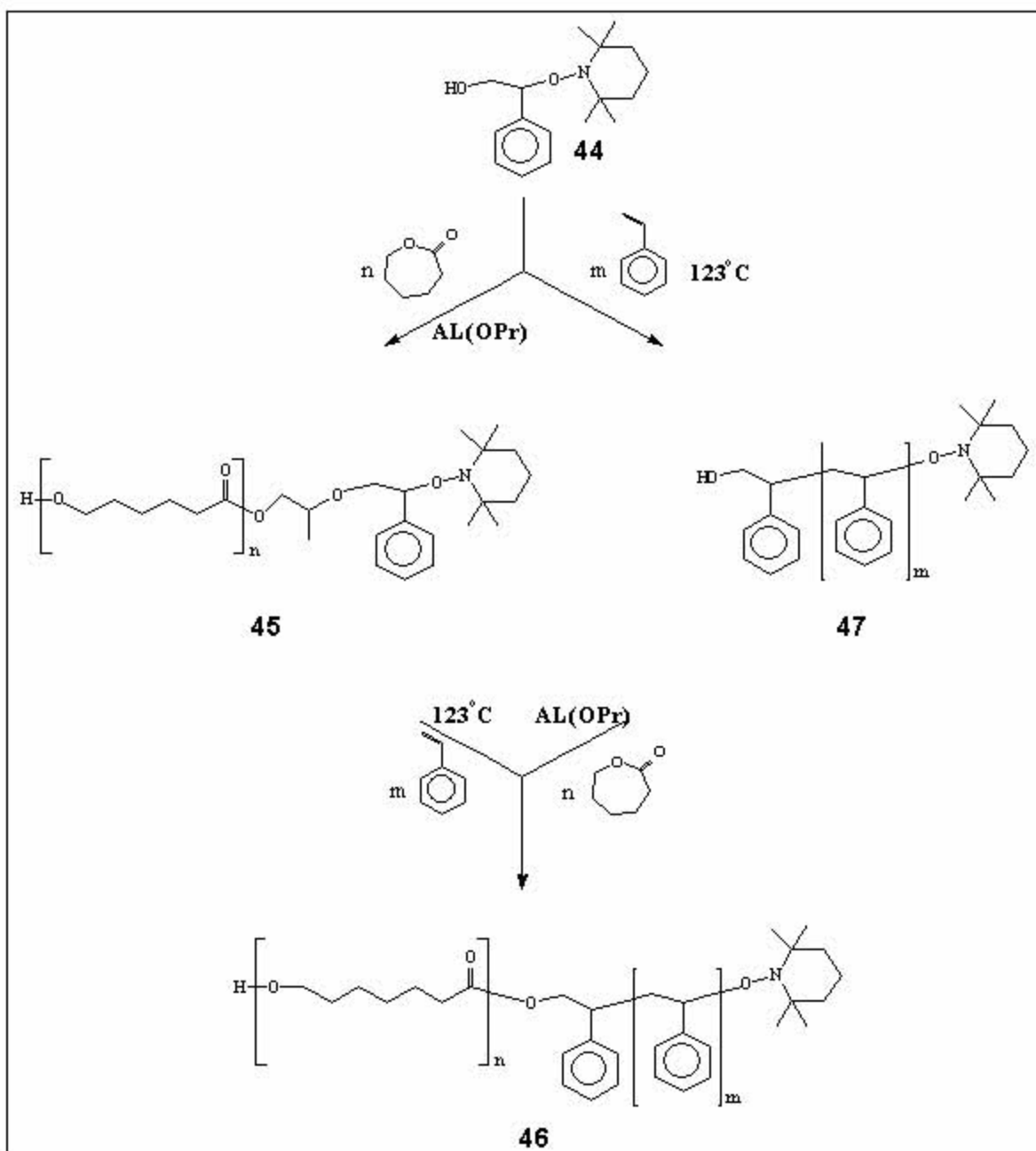
Esquema 3.11. Síntesis eficiente de copolímeros en bloque de estireno-*b*-acrilato de butilo controlados por nitróxidos.

El diseño de estas macromoléculas incorpora un bloque al azar que no es solamente miscible con los grupos epóxicos termoestables sino también puede llevar a cabo reacciones para producir enlaces covalentes entre la microestructura y la resina epóxica. El bloque de poliisopreno es inmisible y permite la formación de una estructura separada de fase nanoscópica que puede modificar las propiedades físicas y mecánicas de los epóxidos termoestables. La facilidad de síntesis de **43** que combina funcionalidades epóxicas reactivas con una estructura de copolímero en bloque y un copolímero al azar demuestra el alcance potencial de los procesos por radicales “vivos”.



Esquema 3.12. Síntesis de un copolímero en bloque con una sección al azar mediante química de nitróxidos.

Para el caso de las reacciones del tipo 3 del Esquema 3.9 (ver página 83), la versatilidad de la síntesis y la combinación de diferentes técnicas de polimerización se puede ilustrar con la preparación de copolímeros de policaprolactama-b-estireno combinando una polimerización por apertura de anillo viviente con procesos de radicales libres mediados por nitróxidos. Para llevar a cabo ambos mecanismos se puede emplear un iniciador del tipo alcoxiamina bisustituida que contenga un grupo hidroxilo **44**¹²⁸ como se presenta en el Esquema 3.13.

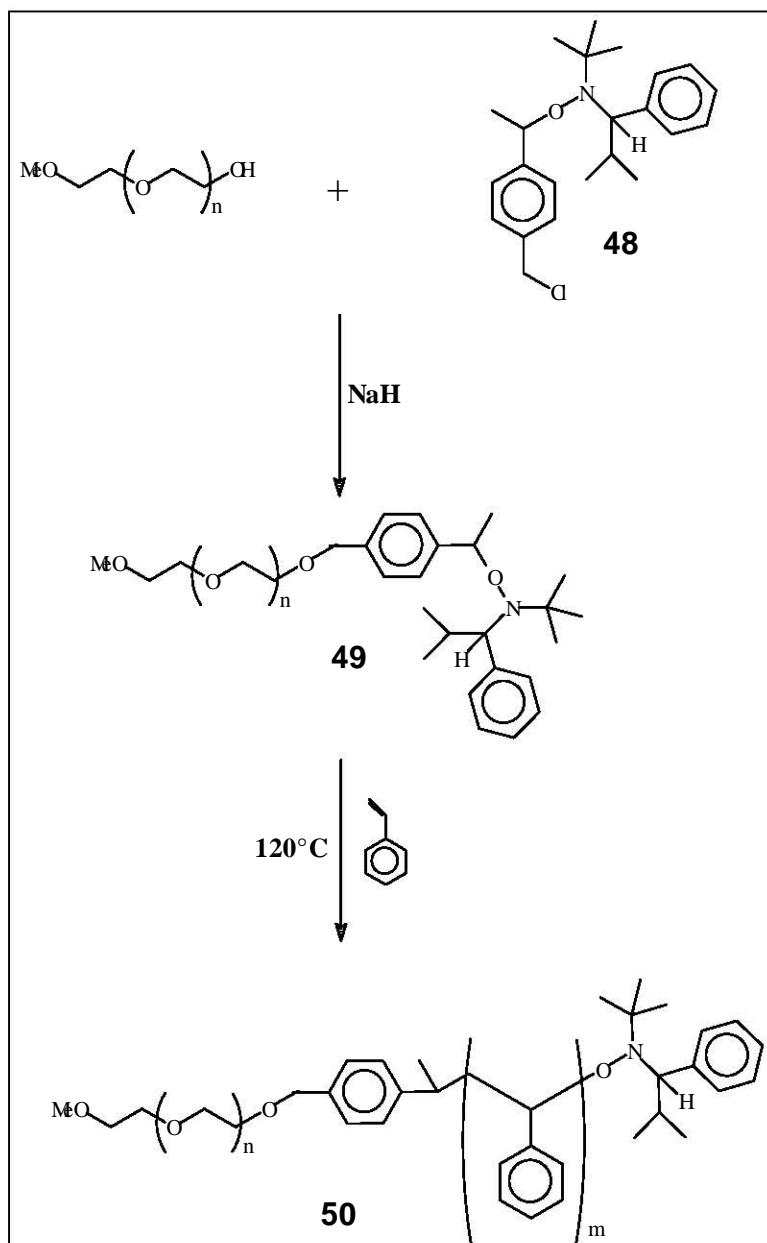


Esquema 3.13. Empleo de nitróxidos con otros procesos de polimerización para producir copolímeros en bloque.

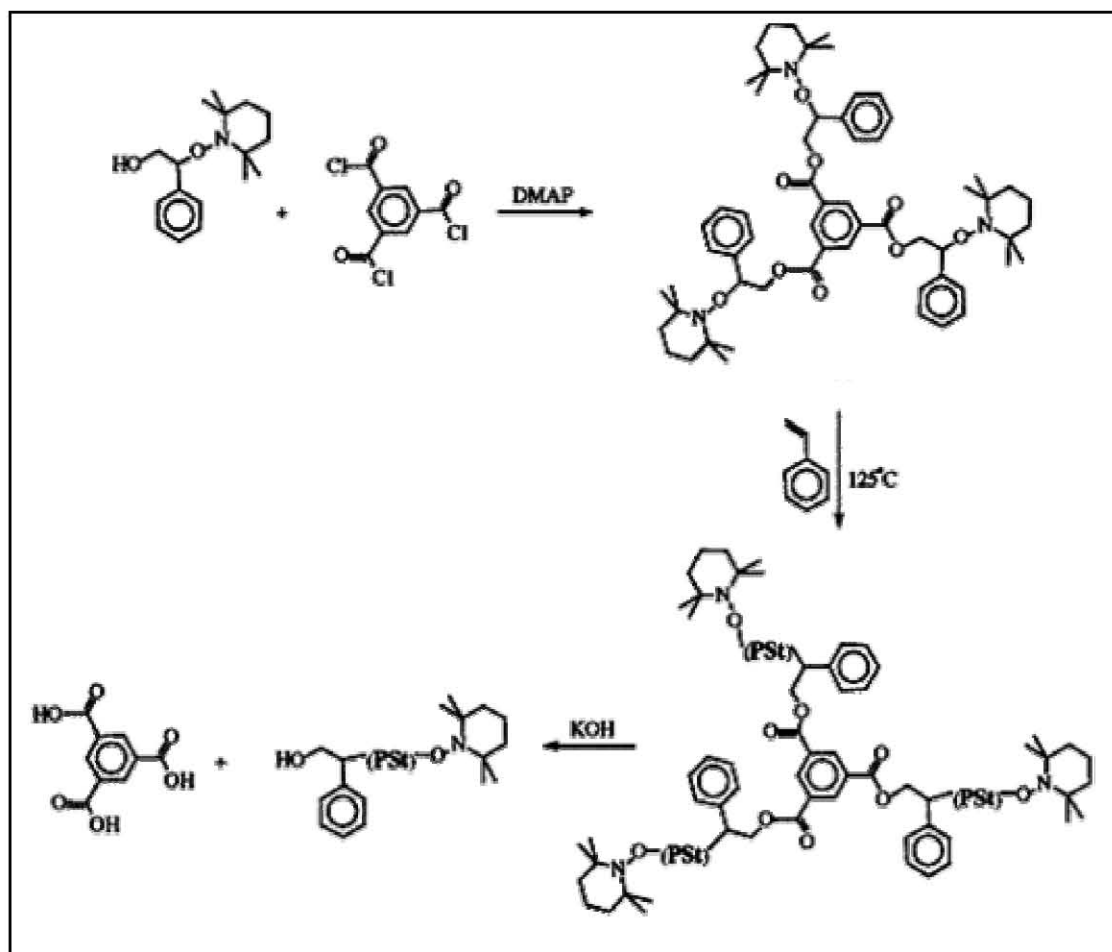
El primer alcohol se utiliza como un grupo iniciador en la polimerización por apertura del anillo de la caprolactama catalizada con tri-isopropóxido de aluminio para obtener el macroiniciador terminado en alcoxiamina **45**. La ruptura homolítica del enlace C-O de la alcoxiamina posteriormente inicia la polimerización “viviente” del estireno para permitir la síntesis de un copolímero en bloque bien definido **46**. Paralelamente, el grupo de la alcoxiamina **44** puede iniciar la polimerización controlada del estireno con un grupo hidroxilo terminal **47** que permitirá una polimerización por apertura de anillo con la caprolactama para dar el copolímero en bloque análogo **46**. El argumento principal de este esquema permite sintetizar la misma estructura polimérica con cualquier secuencia de polimerización viviente. De una forma similar, Sogah^{129,130} combinó técnicas de polimerización por radicalica “viviente” con la apertura de anillo catiónica de las oxazolininas y la apertura de anillo aniónica dentro del mismo iniciador multifuncional. Este sistema trifuncional ha mostrado ser altamente efectivo para producir bloques de copolímeros bien definidos que además pueden combinarse en una sola etapa a través de los procesos simultáneos de radicales libres y apertura de anillo, catiónica o aniónica. Esta clase de catalizadores se pueden emplear para estructurar copolímeros tipo peine o estrella con crecimientos controlados que son capaces de desempeñar los grupos químicos involucrados. En base a esto, una de las ventajas de las polimerizaciones por radicales libres “vivientes” es que no están restringidas únicamente a la síntesis de copolímeros en bloque que carecen de grupos vinílicos como es el caso de la caprolactama.

Hay que recordar y hacer hincapié en que los copolímeros en bloque sintetizados mediante los procesos por radicales libres “vivos” no se encuentran tan bien definidos como aquellos que son sintetizados por las técnicas aniónicas, pero tienen la ventaja de presentar una mayor disponibilidad y una mejor tolerancia que es impartida por los grupos funcionales. Se han asignado diferentes aplicaciones tecnológicas para estos copolímeros en bloque que incluyen dispersantes para pigmentos^{131,132}, precursores para recubrir nanopartículas entrecruzadas en la liberación de fármacos^{133,134}, soportes para química combinatoria¹³⁵ y materiales resistentes para fotolitografía¹³⁶.

El caso de la reacción del tipo 4 del Esquema 3.9 (ver página 83), es muy similar a la anterior, la diferencia radica en que se incrusta una unidad estructural de la alcoxiamina dentro de la división del bloque de la cadena del copolímero. Una buena ilustración para este caso podría ser la preparación del copolímero en bloque basado en el polietilenglicol y el monómero de estireno como se muestra en el Esquema 3.14^{137,138,139,140}. El polietilenglicol que contiene un grupo hidroxilo terminal se hace reaccionar con una alcoxiamina **48** substituida con un clorometilo junto con el hidruro de sodio para llevar a cabo una reacción de alquilación y producir el macroiniciador **49**. Este macroiniciador basado en etilenglicol presenta una polidispersidad muy cerrada de 1.05 a 1.10 y se puede emplear para polimerizar una variedad de monómeros vinílicos como el estireno para dar bloques anfifílicos **50** y alcanzar pesos moleculares controlados con polidispersidades muy bajas.



Esquema 3.14. Síntesis de un copolímero en bloque empleando una alcoxiamina monofuncionalizada con cloro.



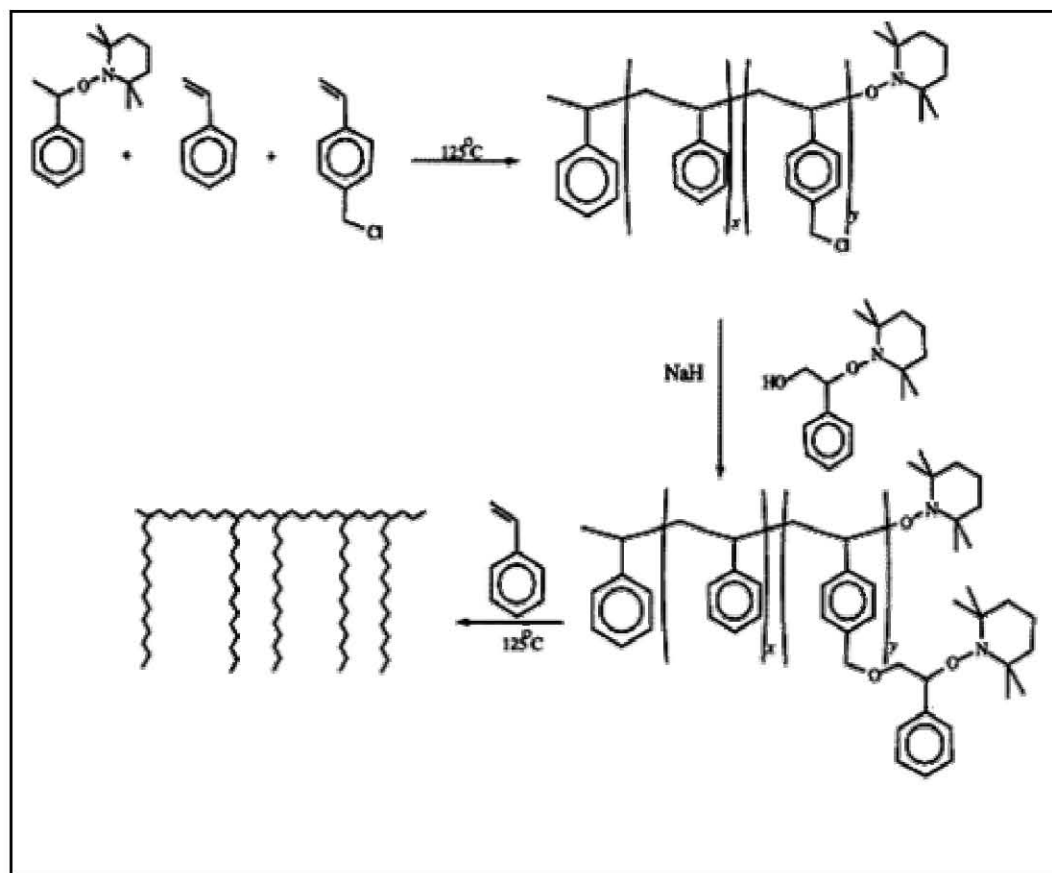
Esquema 3.15. Síntesis de copolímeros en estrella empleando alcoxaminas trifuncionalizadas.

Se pueden obtener polidispersidades extremadamente bajas con el uso de un macroiniciador en lugar de iniciadores típicos que contienen moléculas pequeñas, ya que la movilidad y reactividad de los radicales iniciadores pequeños es tan alta que permite un acoplamiento radical-radical. Para el macroiniciador, en cambio, la difusión y reactividad disminuyen permitiendo

Capítulo 3 Polimerización controlada por química de nitróxidos

una reducción en el acoplamiento de los radicales y por consiguiente una polimerización más controlada.

Mediante esta última técnica se pueden obtener estructuras mucho más complejas como es el caso de estrellas que contienen tres brazos que se preparan a través de alcoxiaminas trifuncionales como se muestra en el Esquema 3.15 y para la síntesis de copolímeros tipo peine en el Esquema 3.16.



Esquema 3.16. Síntesis de copolímeros en peine con el empleo de alcoxiaminas y monómeros funcionalizados.

3.6. SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS DE BUTADIENO

La mayoría de las síntesis de los copolímeros que contienen butadieno se han enfocado al campo industrial por las bondades que ofrecen estos productos en el mercado. Existen diversas patentes que se orientan al desarrollo de polímeros injertados o altamente ramificados para producir materiales con ciertas características para cumplir un desempeño predeterminado. En la actualidad existen copolímeros en bloque de polibutadieno que abarcan un mercado industrial muy grande dentro de los materiales modificados con hule y son especialmente elaborados a través de procesos de polimerización aniónica. Sin embargo, gracias a los avances en la tecnología de los radicales libres “vivientes”/controlados, el empleo de los grupos nitróxidos como radicales libres para controlar la estructura de estos polímeros presenta una alta ventaja en su diseño arquitectónico^{64,142-147}. Actualmente existen pocos trabajos reportados en la literatura sobre este tipo de mecanismos para sintetizar especialmente copolímeros de butadieno con estructuras bien definidas, pero seguramente tenderá a incrementarse en años posteriores.

Dentro de los trabajos reportados, en 1986 Solomon y Rizzardo⁶⁴ intentaron hacer anclajes de grupos nitróxidos como controladores del peso molecular a lo largo de una cadena polimérica (backbone). Esto inició un gran interés en este campo de estudio, ya que anteriormente se trataban de controlar los procesos de polimerización por radicales libres convencionales empleando agentes de transferencia de cadena, altas presiones y temperaturas, además los productos presentaban olores desagradables y altas toxicidades. Los polímeros que se obtenían mediante estos procesos presentaban polidispersidades muy grandes, que de alguna manera no eran atractivos para su fin comercial¹⁴¹.

Actualmente, los copolímeros injertados tienen un gran interés en el área industrial por las propiedades que presentan y que se pueden nivelar y diseñar a partir de monómeros con diferentes naturalezas químicas. Estos monómeros pueden estar unidos químicamente a través de bloques y de una manera ordenada para impartir diferentes propiedades al material modificado final. Por tal motivo, es interesante el estudio de aquellas técnicas de síntesis que puedan emplearse para la elaboración de estos materiales.

Un método muy común para producir copolímeros injertados por radicales libres es a través de la generación de sitios de reacción en el esqueleto del polímero (backbone) en presencia del monómero a ser injertado. Estos sitios se pueden generar por la abstracción de un átomo de hidrógeno del polímero que forma el esqueleto por diferentes mecanismos, ya sea por radicales libres, irradiación ultravioleta, radiación ionizante o por el uso de un sistema redox, siempre y cuando el esqueleto contenga grupos funcionales adecuados, como por ejemplo los grupos hidroxilos. Este procedimiento generalmente da origen al crecimiento del homopolímero, o en su caso al copolímero injertado deseado si es que se agregan monómeros de diferentes naturalezas. Sin embargo, con este método es difícil controlar la longitud de las cadenas injertadas debido a que las cadenas iniciadas crecen muy rápido y terminan por reacción con otro radical.

Otro método alternativo es la producción de unidades monoméricas reactivas en las cadenas del polímero mediante tratamiento químico del esqueleto. Por citar algún ejemplo, los polímeros acrílicos y sus copolímeros pueden tratarse con pentacloruro de fósforo y después reaccionar con un hidroperóxido para formar un peréster que bajo su descomposición permite la formación de radicales libres para llevar a cabo reacciones de injerto. Cabe mencionar que la peroxidación

directa del esqueleto del polímero con peróxidos e hidroperóxidos no ha sido tan exitosa, a veces es necesario que el esqueleto contenga comonómeros con grupos isopropílicos para llevarla a cabo eficientemente.

Volviendo a la patente de Solomon, en ella se presenta una manera alterna de preparar copolímeros injertados de polibutadieno a partir del diterbutilperoxioxalato como iniciador para permitir el anclaje de los grupos nitróxidos utilizando una alcoxiamina del tipo di-t-butilnitróxido. Esta alcoxiamina posteriormente actuará como un controlador de pesos moleculares en las reacciones de injerto del esqueleto del polímero como se presenta en el Esquema 3.17. Las condiciones de proceso que se reportaron para llevar a cabo la funcionalización del polibutadieno comprenden una temperatura de reacción de 50°C durante 2 horas en tetracloroetileno, de esta manera, mediante análisis de RMN H¹ se concluye la obtención de un polímero de butadieno con nitróxido injertado en una relación de 1 unidad de nitróxido por 27 unidades de butadieno. En esta misma patente, en uno de sus ejemplos el polibutadieno funcionalizado puede copolimerizarse posteriormente con el metacrilato de metilo. Además, esta técnica se puede proyectar a la producción de injertos de nitróxidos en el poliisobutilmetacrilato en lugar del polibutadieno.

En otra patente, Boutiller de la compañía Atofina¹⁴² menciona la síntesis de materiales modificados con hule que contienen injertos prácticamente de monómeros vinil aromáticos sintetizados por radicales libres estables tipo nitróxidos. Estos materiales tienen la capacidad de presentar morfologías diferentes a las del tipo “salami” y ayudan a mejorar las propiedades de brillo e impacto. En este estudio se emplearon principalmente como hules al polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de estireno-butadieno, como generadores de radicales libres estables a la familia de los grupos nitróxidos y

Durante este proceso de polimerización toma lugar el bien conocido proceso de inversión de fases que permite la formación de partículas dispersas en una matriz del polímero vinílico (también llamadas nódulos). La agitación en esta etapa debe ser lo suficientemente adecuada para permitir que la dispersión de las partículas de hule sea uniforme. Se pueden observar diferencias en la morfología de las partículas obtenidas, desde cápsulas, salamis y micelas con diferentes tamaños dependiendo de la forma en que se adicionan los reactivos y se funcionaliza el hule con el radical controlador.

Por otro lado, Priddy^{143,144} de la compañía Dow Chemical, en una de sus patentes presenta la invención de un proceso de polimerización en masa para sintetizar materiales modificados con hule a partir de monómeros aromáticos del tipo estireno principalmente. Los procesos en emulsión como generalmente se acostumbra elaborar este tipo de materiales presentan productos con un buen balance en las propiedades de brillo e impacto, sin embargo los procesos en masa se ven favorecidos debido al bajo costo que representan. En la actualidad existe la necesidad de un proceso eficiente y económico para producir hules modificados que presenten excelentes propiedades.

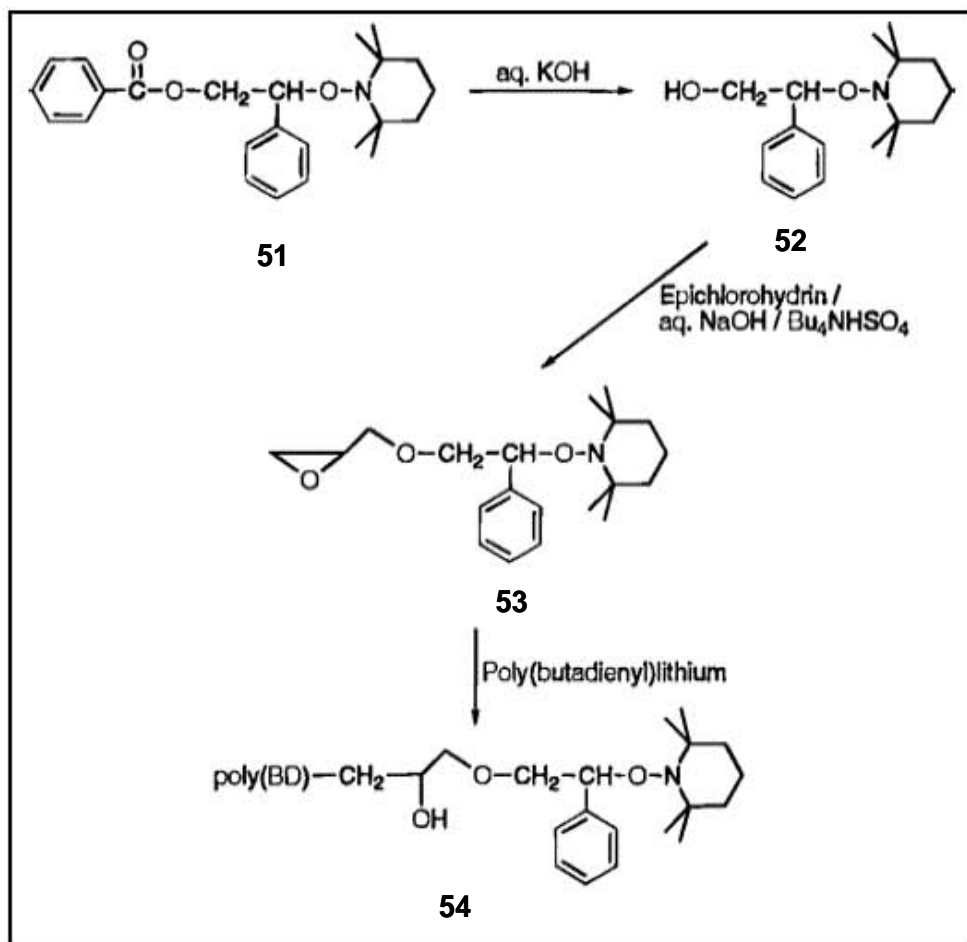
Particularmente, el proceso en masa para la obtención de ciertos hules reforzados presentados en este estudio se elaboran a través de copolímeros en bloque y/o con injertos “in situ” en una sola etapa. Esto afortunadamente implica evitar el alto costo que presentan los hules en bloque y pre-injertados convencionales que requieren diferentes etapas de síntesis. Además en estas síntesis es necesario un buen control de la arquitectura de la macromolécula, ya que es bien conocido que el proceso de injerto y el peso molecular son difíciles de controlar pudiendo afectar las propiedades de brillo e impacto del material. Sin embargo, los procesos de esta invención pueden aplicarse para

elaborar materiales modificados transparentes debido a que presentan un buen control tanto en el crecimiento de las cadenas como en la morfología. Este papel definitivamente está a cargo de los radicales libres controladores tipo alcoxiaminas que se emplean durante la síntesis.

Por ejemplo, el copolímero de hule estireno-butadieno se puede producir polimerizando el monómero de estireno en presencia de un polibutadieno que contenga un grupo radical libre estable como el nitróxido para producir un elastómero tipo polibutadieno-*b*-poliestireno. El polibutadieno inicial funcionalizado puede prepararse por polimerización aniónica del monómero butadieno en presencia de un iniciador como el sec-butil litio por 24 horas a temperatura ambiente. Este polímero posteriormente se hace terminar con un precursor de radicales libres estables como el 2,2,6,6-Tetrametil-1-[2-(oxiranilmetoxi)-1-feniletoxi] Piperidina durante otras 24 horas a temperatura ambiente para tener un grupo nitróxido unido químicamente al final de la cadena del polímero, generalmente con una eficiencia >95%, de acuerdo a los análisis de RMN H¹. Posteriormente el polímero funcionalizado continua copolimerizándose en masa en presencia del monómero de estireno en una proporción de 95/5 partes en peso de monómero/polímero a 140°C durante 2 horas. Finalmente el copolímero en bloque obtenido se disuelve en 2 partes de cloruro de metileno, se vierte en un plato de evaporación en una estufa de vacío y se observa una película flexible y transparente con conversiones de monómero por encima del 90%.

Este tipo de técnica se puede emplear para elaborar diferentes materiales reforzados transparentes como los del tipo ABS, siempre y cuando se utilice el precursor de radicales libres adecuado como terminador de la cadena del primer bloque de hule. La bibliografía presenta al 4,4'-azobis [4-ciano-is [2-fenil-

2-(2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil)oxy]etil] pentanoato como un precursor adecuado y eficiente para la elaboración de estos materiales.



Esquema 3.18. Ruta de síntesis para la obtención de cadenas macromoleculares de polibutadieno funcionalizadas terminalmente por nitroxidos.

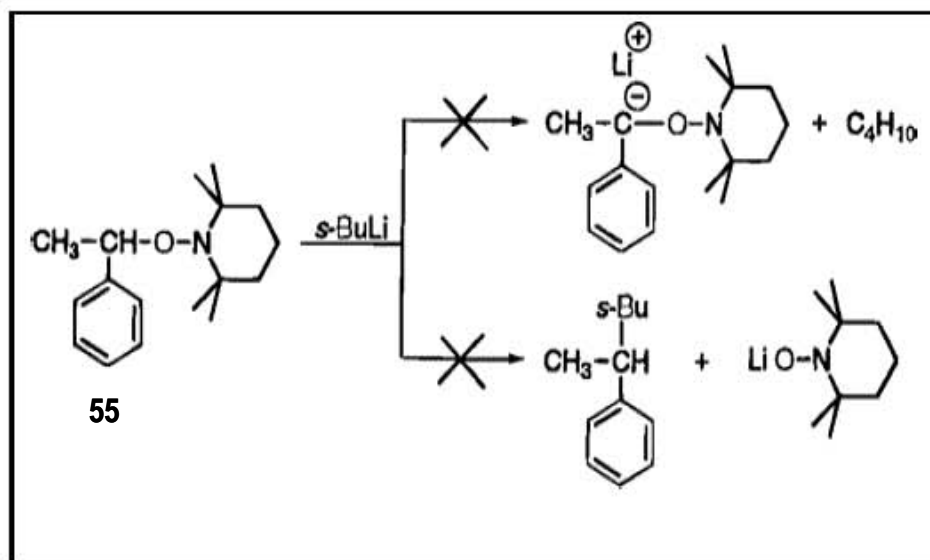
Cabe destacar que en la literatura no se ha reportado ningún proceso de formación de injertos controlados en hules polibutadienos que funcione eficientemente y que represente un costo lo suficiente bajo como para producir

hules reforzados transparentes. Sin embargo, en la actualidad existe prácticamente una bibliografía algo escasa pero de gran utilidad para apoyar el desarrollo de este tipo de tecnologías. Por ejemplo, S. Kobatake y D.B. Priddy¹⁴⁵ publicaron la síntesis de alcoxiaminas funcionalizadas con grupos epóxidos para emplearse como terminadores para la polimerización aniónica del polibutadieno, como se mencionó anteriormente en el empleo de los hules modificados por el grupo de investigación de este mismo autor.

De acuerdo a los estudios realizados anteriormente por Rizzardo et. al⁶⁴, a través de las reacciones de peróxido de benzoilo, estireno y TEMPO, es posible sintetizar el compuesto **51** con rendimientos cercanos al 80% (ver Esquema 3.18). Esta sustancia después se hidroliza calentándola bajo reflujo con una mezcla de etanol y una solución de hidróxido de potasio 2N con nitrógeno a 80°C durante 5 horas. Esta mezcla de reacción se concentró removiendo el etanol, luego se diluyó con agua que fue posteriormente eliminada por extracción con cloruro de metileno. El extracto se secó con sulfato de magnesio y el cloruro de metileno se removió por destilación para obtener la sustancia **52** como un líquido ligeramente amarillo.

La preparación de la sustancia **53** llevó a cabo el siguiente procedimiento, la epicloridrina se adicionó por goteo a una mezcla de NaOH al 50% y Bu₄NHSO₄. La solución se agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 2 horas, después la sustancia **52** fue adicionada en intervalos durante 1 hora a la misma temperatura. La mezcla de reacción se diluyó con agua y posteriormente fue extraída con cloruro de metileno para finalmente secar el extracto con sulfato de magnesio. El cloruro de metileno se removió por destilación y la sustancia **53** se purificó por recristalización con metanol. El rendimiento global del proceso para obtener esta sustancia fue del 70% aproximadamente.

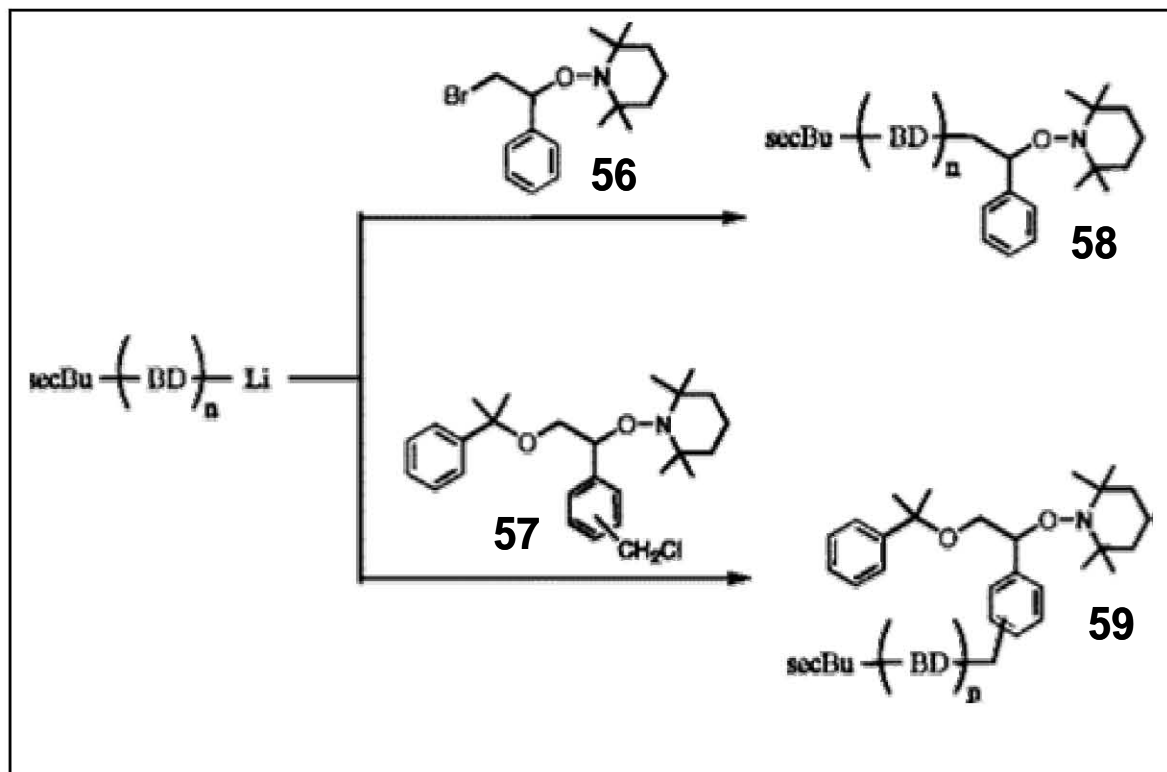
Ahora, para que la sustancia **53** se pueda emplear como un agente terminador en la polimerización aniónica del polibutadieno, es necesario que el grupo de la alcoxiamina no reaccione con las sustancias de litio alquiladas y otras bases fuertes con el fin de no destruir la funcionalidad de la alcoxiamina. Para esto se llevó a cabo otro experimento donde se hizo reaccionar la sustancia 2,2,6,6-tertamil-1-(1-feniletoksi) piperidina **55** con el sec-butil litio en ciclohexano durante 24 horas a temperatura ambiente (ver Esquema 3.19). La solución de la reacción se mantuvo sin color y la sustancia **55** no tuvo ningún cambio cuantitativo en cuanto a producción. Esto demuestra que las alcoxiaminas son estables a las sustancias de litio alquiladas y que los compuestos que contienen tales grupos como el **53** pueden emplearse en las polimerizaciones aniónicas. De esta manera se puede obtener el copolímero de polibutadieno-b-poliestireno **54** prácticamente sin ningún problema como lo indica el Esquema 3.18.



Esquema 3.19. Estabilidad de la alcoxiamina a los compuestos alquil litio en la polimerización aniónica.

En otro estudio, D.B. Priddy y S. Kobatake¹⁴⁶ mejoraron el proceso anterior optimizándolo con una menor cantidad de etapas de síntesis para formar al polibutadieno funcionalizado por medio de una benciloxiamina que contiene grupos halógenos como agentes terminadores en la cadena del polibutadieno. Esto da lugar a un proceso viable para la síntesis de polibutadienos funcionalizados más económicos, con mejores rendimientos y que posteriormente pueden copolimerizarse con el estireno para obtener bloques bien definidos. En el Esquema 3.20 se observa que el polibutadieno polimerizado aniómicamente contiene en su parte terminal un átomo de litio que se puede funcionalizar con la bencilalcoxiamina **56** 2,2,6,6-Tetrametil-1-(2-bromo-1-feniletoksi) piperidina a través de una sustitución para producir al polibutadieno funcionalizado **58** con un rendimiento relativamente alto < 90%. De igual manera, si se emplea otra benciloxiamina del tipo **57** 2,2,6,6-Tetrametil-1-(2-cumiloxi-1(clorometilfenil)etoksi) piperidina se puede obtener el polibutadieno funcionalizado con rendimientos altos >90% y con polidispersidades bajas.

Para este proceso en especial es importante tomar en cuenta que la temperatura de reacción es crítica para el rendimiento del polibutadieno funcionalizado. A pesar de que ambas benciloxiaminas trabajan como terminadores lo suficientemente buenos, se logran observar conversiones altas cuando la temperatura de reacción es lo suficientemente baja de -78°C, sin embargo cuando este tipo de reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente se obtienen bajos rendimientos.



Esquema 3.20. Preparación de polibutadienos funcionalizados terminalmente con benciloxiaminas.

Mediante un análisis bibliográfico riguroso se observa que existe una gran cantidad de estudios para sintetizar copolímeros en bloque con diferentes naturalezas y mecanismos de polimerización vivientes. En el caso particular de la síntesis de los copolímeros polibutadienos bien definidos, estos generalmente se elaboran a través de la polimerización aniónica, pero sería interesante probar la elaboración de estos copolímeros a través de radicales libres “vivientes”/controlados con rutas de síntesis adecuadas y con diferentes arquitecturas.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

Resumen

Los procesos de polimerización controlados se han extrapolado últimamente para el diseño de arquitecturas más complejas y por consiguiente mecanismos y cinéticas más difíciles de interpretar. En este capítulo se explicará de una manera detallada la metodología seguida para modificar hules del tipo polibutadieno con el fin de formar macroalcoxiaminas a través de los grupos nitróxidos y su posterior reacción con monómeros vinílicos como son el estireno y el metacrilato de metilo para elaborar materiales tipo HIPS.

También se menciona la dinámica de trabajo efectuada para cubrir los objetivos propuestos en esta investigación. Esto engloba la formulación para la funcionalización de dos hules tipo polibutadienos, uno de bajo y otro de alto peso molecular con diferentes densidades de grupos nitróxidos a lo largo de la cadena. Finalmente se mencionará la metodología para hacer los injertos en estos hules polibutadienos con y sin grupos nitróxidos anclados químicamente.

4.1. INTRODUCCIÓN

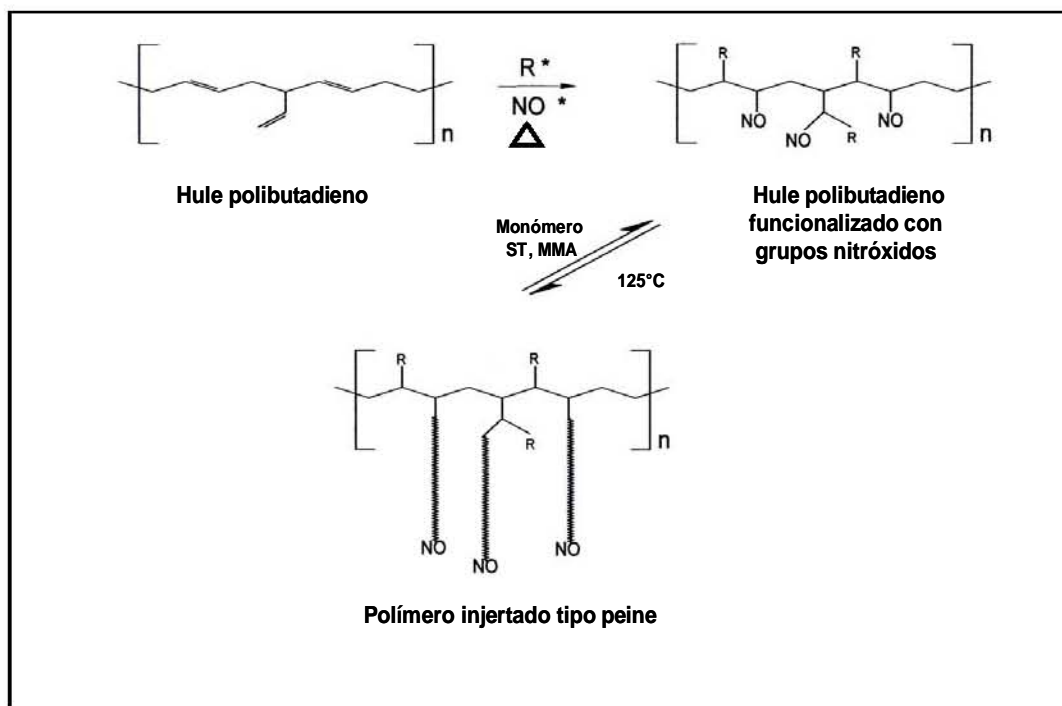
La presente sección está dirigida a la obtención de polímeros de hule modificados a partir de monómeros vinílicos con crecimientos de cadena controlados. La síntesis de estos hules consistió en dos etapas de proceso que involucran la funcionalización del hule polibutadieno a través de los grupos nitróxidos y el injerto del monómero para formar teóricamente los peines de la microestructura como se muestra en el Esquema 4.1.

Dentro de los procesos típicos que se conocen para elaborar materiales de alto impacto generalmente el hule se mezcla con un monómero vinílico aromático capaz de crecer por un mecanismo de adición por radicales libres. Finalmente el monómero polimeriza a través de los grupos vinílicos disponibles que contiene el hule para dejar al polímero parcialmente injertado en el elastómero. Sin embargo, la cantidad de injerto y el peso molecular son difíciles de controlar a tal grado que pueden influir negativamente en ciertas propiedades finales del material como pueden ser el brillo y las propiedades de impacto.

Esta técnica de injerto se ha utilizado para producir por ejemplo, copolímeros del tipo ABS (por las palabras en inglés de acrylonitrile-butadiene-styrene) con diferentes procesos de polimerización tales como suspensión, masa y emulsión. En especial, el proceso de polimerización en emulsión da como resultados productos que presentan un mejor balance entre las propiedades de brillo y las propiedades mecánicas, sin embargo los procesos en masa se ven favorecidos debido al bajo costo que implica su preparación.

Se han sintetizado otros tipos de elastómeros en masa, que presentan cadenas ordenadas en bloque como son las de estireno-butadieno que tienen la capacidad de mejorar las propiedades de brillo y/o impacto. Estos hules en

particular son más caros, pero por las bondades que presentan son requeridos en el mercado en cantidades mucho mayores que los hules de polibutadieno convencionales. Por tales circunstancias, existe la necesidad de desarrollar procesos cada día más eficientes y económicos para producir hules modificados a partir de monómeros vinílicos que tengan un balance entre las propiedades de desempeño requeridas.



Esquema 4.1. Ruta de síntesis para la obtención de hules injertados a partir de la funcionalización del hule polibutadieno con grupos nitróxidos para formar la macroalcoxiamina.

La base principal de este trabajo se centra en el control del crecimiento de las cadenas de polímero injertadas del monómero vinílico para explorar la capacidad que presentan los nitróxidos en la elaboración de materiales modificados con hule especialmente en masa. Para esto se emplea un controlador del tipo nitróxido que se ancle en cierta cantidad en los grupos vinílicos del elastómero y formar una macroalcoxiamina que permitirá el injerto del monómero.

4.2. MATERIALES

Monómeros.

El estireno se obtuvo de Aldrich Inc. (99% de pureza), el inhibidor se eliminó a través de un proceso de lavado con una solución al 10% de hidróxido de sodio en relaciones volumétricas 1:1 NaOH:estireno repetido tres veces. Posteriormente se lavó con agua deionizada con la finalidad de remover el hidróxido remanente (tres veces fue suficiente). Finalmente se retiraron las trazas de agua con sulfato de sodio anhidro en una concentración de 100g/kg de monómero durante media hora con agitación constante. El estireno se utilizó reciente a su purificación.

El metacrilato de metilo se obtuvo de Aldrich Inc.(99% de pureza). Para eliminar el inhibidor el monómero se destiló con vacío a una temperatura de 30°C para evitar su prepolimerización; se separaron 10% como cabezas y otro 10% como colas de la destilación. El monómero se utilizó reciente a su purificación.

Hules.

El hule polibutadieno BPB50 fue obtenido por Dynasol con un peso molecular $M_n=7,000$ (referido al estireno) y una polidispersidad baja (1.5 o menos). El hule BPB260 se obtuvo de GIRSA con un peso molecular $M_n= 170,000$ (referido al estireno) y una polidispersidad baja (1.5 o menos) pero que contiene un agente acoplante de estaño. Estos materiales se utilizaron como lo entrega el proveedor sin una purificación adicional.

Reactivos.

El iniciador térmico utilizado fue el Peroxibenzoato de ter-Butilo (Trigonox C) suministrado por Akzo-Nobel Chemicals S.A. de C.V. con una pureza del 98% y una eficiencia del 60% y un peso molecular de 194.2 g/mol. Se utilizó como lo entrega el proveedor.

El controlador utilizado en este estudio fue el nitróxido NO_x^* , un prototipo proporcionado por Ciba Co. Se utilizó como lo entregó el proveedor.

Otros.

El xileno se consiguió por J.T. Baker (99.9% de pureza), el hidróxido de sodio se adquirió por J.T. Baker en perlas con un 98.4% de pureza, el sulfato de sodio anhidro se obtuvo por Merck-México S.A. (99% pureza). El cloroformo y el metanol utilizado fueron de grado industrial. Todos estos materiales se utilizaron como los entrega el proveedor sin emplear una purificación previa.

4.3. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS

Cromatografía de permeación en gel (GPC).

Para determinar la distribución de los pesos moleculares y sus momentos se utilizó un equipo Waters 717 Plus Autosampler con una bomba Waters 515 HPLC conectado en línea. El equipo empleó un detector refractómetro diferencial Waters 410 y un detector de UV-Vis programable Waters 490E (190-600 nm). Las columnas utilizadas fueron Styragel[®] HR-3, 4, 5, 6 de 7.8 x 300 mm en THF como fase móvil, las muestras se inyectaron con un flujo de 1 mL/min.

Infrarrojo (IR).

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 20SXB a temperatura ambiente con 32 barridos en celdas de KBr. Las muestras se disolvieron en cloroformo al 10% de sólidos y se utilizó el software Omnic 4.0 para la interpretación de los espectros.

Baño térmico.

Para los experimentos de cinética se utilizó un equipo Head Space Sampler de Hewlett Packard modelo 19395A con capacidad para 24 frascos viales. Este baño permite mantener una temperatura constante empleando un aceite térmico que hace a este aparato útil para seguir cinéticas de reacción. El instrumento funciona como dispensador de viales para el cromatógrafo de gases HP 5890, no empleado en estos experimentos.

* Por razones de confidencialidad no se conoce y no se está autorizado en revelar la estructura del nitróxido. La patente está en trámite.

4.4. PROCEDIMIENTO PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE LOS HULES POLIBUTADIENO

4.4.1. Procedimiento para la funcionalización de los hules con nitróxidos.

Con el fin de anclar los radicales nitróxidos en los enlaces insaturados del hule polibutadieno se hizo reaccionar el hule simultáneamente con el controlador NO_x y el iniciador Trigonox C en una relación molar 1:3. El empleo de los radicales libres provenientes del iniciador permite la apertura de los dobles enlaces del hule y deja químicamente unido al nitróxido en la cadena del elastómero. Estos hules funcionalizados fueron sintetizados en solución con xileno a concentraciones del 10% (p/p) para el hule BPB50 (bajo peso molecular) y 5% (p/p) para el hule BPB260 (alto peso molecular). Para favorecer la disolución de los hules en el disolvente las mezclas fueron preparadas aproximadamente 12 horas antes de iniciar la funcionalización y se mantuvieron a condiciones ambientales en frascos completamente oscuros para asegurar una mezcla homogénea.

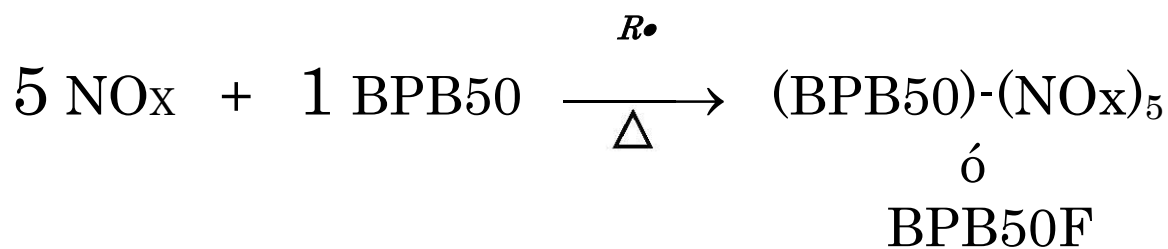
El sistema de reacción utilizado para la síntesis de los hules funcionalizados comprendió prácticamente reactores de bola de 500 mL equipados con un condensador para reflujo y una mantilla eléctrica como fuente de calentamiento. Debido a la baja viscosidad que presentó la mezcla del hule BPB50 con el xileno, la agitación fue proporcionada por una pastilla magnética. Para el caso de la mezcla del hule BPB 260 que presentaba una viscosidad alta, la agitación se llevó a cabo por medio de una agitador de 2 paletas a una velocidad de 200 rpm. Ambas funcionalizaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 120°C, en realidad las funcionalizaciones se pueden hacer a menos de 100°C, pues no se requiere la disociación del nitróxido para tal efecto.

El controlador nitróxido NO_x se adicionó completamente como carga inicial en el reactor que contiene la mezcla del hule y el xileno. Se inició calentamiento a 120°C, al alcanzar el medio de reacción esta temperatura se añadió el iniciador Trigonox C en cinco partes iguales con la siguiente política de adición: una dosis cada hora a lo largo de las cuatro horas de adición. Se requirieron tres horas extras de reacción para agotar el nitróxido lo máximo posible.

Después de la reacción de funcionalización, el hule se purificó por precipitación con metanol y disolución en cloroformo, este proceso se repitió tres veces y se secó en condiciones ambientales durante cinco días fuera del alcance de la luz para evitar reacciones ajenas y así mantener un control.

4.4.2. Formulación para la funcionalización del hule BPB50.

La idea para funcionalizar el hule de bajo peso molecular fue hacer reaccionar cinco moles de nitróxido NO_x en una mol de polibutadieno BPB50 como lo indica la siguiente reacción teórica:



Las cantidades utilizadas para cada una de las sustancias se muestran en la Tabla 4.1, cabe señalar que se tomó como base 10% (p/p) de Hule BPB50 y 90% (p/p) de xileno como disolvente. La distribución de los grupos nitróxido en el hule polibutadieno funcionalizado BPB50F es de una molécula de nitróxido por 18.51 unidades de repetición de butadieno.

Tabla 4.1. Formulación para funcionalizar el hule BPB50 con el nitróxido NOx Base 10% hule/90% xileno.

Sustancia	Descripción	% Peso base sólidos
BPB50 (Mw=5,000)	Hule polibutadieno de bajo peso molecular	78.23
NOx	Controlador	13.76
Trigonox C*,**	Iniciador térmico	8.01
Xileno	Disolvente	-----

*Cantidades que toman en cuenta la eficiencia (68%) y pureza del iniciador (98%).

** La adición del iniciador se hizo en cinco partes iguales, introduciendo una cada hora. Se utilizó una relación de moles de nitróxido/moles de iniciador =1.3.

Tabla 4.2. Formulación para funcionalizar el hule BPB260 con el nitróxido NOx Base 5% hule/95% xileno.

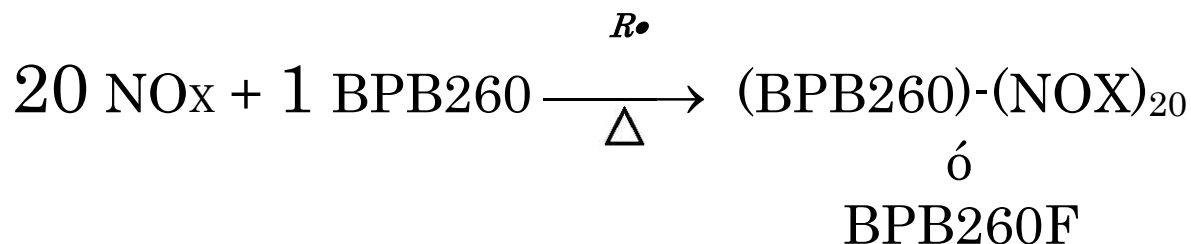
Sustancia	Descripción	% Peso base sólidos
BPB260 (M _w =170,000)	Hule	93.52
NO _x	Controlador	4.11
Trigonox C*,**	Iniciador térmico	2.37
Xileno	Disolvente	-----

*Cantidades que toman en cuenta la eficiencia (68%) y pureza del iniciador (98%).

**La adición del iniciador se hizo en cinco partes iguales, introduciendo una cada hora. Se utilizó una relación de moles de nitróxido/moles de iniciador =1.3.

4.4.3. Formulación para la funcionalización del hule BPB260

Para la funcionalización del hule BPB260 que presenta un alto peso molecular se hicieron reaccionar 20 moles de NO_x por cada mol de polibutadieno. La reacción de funcionalización es la siguiente:



Para este hule en especial, la síntesis se llevó a cabo utilizando una mezcla con 5% (p/p) de hule BPB260 y 95% (p/p) de xileno como disolvente debido a las altas viscosidades que presenta la solución de este elastómero. Cabe señalar de manera adicional que cuando se lleva a cabo una reacción de funcionalización con una concentración del 10% de BPB260 en 90% de xileno con las mismas proporciones de hule, controlador e iniciador, como en el caso de la funcionalización del hule de bajo peso molecular (BPB50), el hule BPB260 se gela a las cuatro horas de reacción.

Entonces, la formulación para la funcionalización del hule BPB260 con 5% (p/p) de hule y 10% (p/p) de xileno que no presentó gelación, se muestra en la Tabla 4.2, en donde la relación nitróxido/iniciador se mantuvo en 1.3. Sin embargo, la distribución de los grupos nitróxido en el hule polibutadieno funcionalizado BPB260F es de una molécula de nitróxido por 157.4 unidades de repetición de butadieno. No obstante, esto resulta en una densidad menor de grupos nitróxido por unidad monomérica comparado al caso anterior del hule BPB50.

4.5. PROCEDIMIENTO PARA LAS REACCIONES DE INJERTO EN LOS DIFERENTES HULES POLIBUTADIENOS

4.5.1. Procedimiento de injerto del monómero vinílico

Las reacciones de injerto se llevaron a cabo en masa haciendo únicamente una mezcla con 10% (p/p) de hule (ya sea funcionalizado o sin funcionalizar) y 90% (p/p) de monómero sin introducir iniciador ni controlador adicional. La mezcla se vertió en frascos viales con capacidad de 20 mL de una manera equitativa de

aproximadamente 8 gramos en cada uno. Los viales fueron sellados en atmósfera inerte, burbujeando nitrógeno de alta pureza durante 1 minuto. Posteriormente los viales se colocaron en el baño de temperatura del equipo Head Space estabilizado a una temperatura de 125°C y que se mantuvo a lo largo de toda la reacción durante 8 horas (480 min). Para determinar cinéticas de reacción por gravimetría a diferentes intervalos de tiempos se retiraron los viales correspondientes y se enfrió el vial en un baño de hielo. Se evitó el uso de una solución de hidroquinona (que generalmente se emplea para detener la cinética de polimerización) debido a que no se solubiliza en el medio de reacción por la alta viscosidad que se tiene.

Los experimentos que se llevaron a cabo para las reacciones de injerto se presentan en la Tabla 4.3 para los hules BPB50 de bajo peso molecular con los monómeros de estireno y metacrilato de metilo a las condiciones antes especificadas. Para el caso de los hules de alto peso molecular BPB260 en la Tabla 4.4 se presentan las reacciones efectuadas.

Las cinéticas de las reacciones de injerto de los monómero vinílicos en los hules polibutadienos se calcularon por gravimetría a través del porcentaje de sólidos para cada una de las muestras con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión} = \frac{(\text{mezcla_total}) \times (\% \text{ sólidos}) - (\text{hule}) \times 100}{\text{monómero_total}}$$

Tabla 4.3. Serie de reacciones de injerto para los hules de bajo peso molecular BPB50 y BPB50F.

No. exp	Clave experimento	Tipo de hule	Monómero de injerto	Temperatura (°C)
1	BPB50-ST	BPB50	Estireno	125
2	BPB50-MMA	BPB50	MMA	125
3	BPB50F-ST	BPB50F	Estireno	125
4	BPB50F-MMA	BPB50F	MMA	125

BPB50F= Hule polibutadieno BPB50 funcionalizado con NOx

MMA= Monómero Metacrilato de Metilo

ST= Monómero de Estireno

Tabla 4.4. Serie de reacciones de injerto para los hules de bajo peso molecular BPB260 y BP260F.

No. exp	Clave experimento	Tipo de hule	Monómero de injerto	Temperatura (°C)
5	BPB260-ST	BPB260	Estireno	125
6	BPB260-MMA	BPB260	MMA	125
7	BPB260F-ST	BPB260F	Estireno	125
8	BPB260F-MMA	BPB260F	MMA	125

BPB260F= Hule polibutadieno BPB260 funcionalizado con NOx

MMA= Monómero Metacrilato de Metilo

ST= Monómero de Estireno

Capítulo 5

Análisis y discusión de resultados

Resumen

En este capítulo se describirán detalladamente los resultados obtenidos durante la experimentación. Existe evidencia del anclaje químico de los grupos nitróxidos en los enlaces vinílicos del polibutadieno de acuerdo a la metodología propuesta. Es posible llevar a cabo la cuantificación de estos grupos nitróxidos mediante técnicas de FTIR para los hules funcionalizados de acuerdo a ciertos grupos característicos que conforman la molécula del nitróxido.

Se presentan las diferentes cinéticas de injerto de monómeros vinílicos como el estireno y el metacrilato de metilo para cada una de las reacciones que contienen a los hules funcionarizados y sin funcionalizar, así como la evolución de sus pesos moleculares en función del tiempo de acuerdo a los resultados de GPC.

Así mismo, se exhiben las morfologías por TEM para algunos hules injertados de acuerdo a sus diferentes densidades de funcionalización del grupo controlador nitróxido que apoyan la evidencia de las suposiciones comentadas.

5.1. RESULTADOS DE FTIR EN HULES POLIBUTADIENOS.

Los espectros de infrarrojo FTIR para cada uno de los hules funcionalizados BPB50F y BPB260F con el nitróxido NO_x junto con sus contratipos BPB50 Y BPB260 sin funcionalizar se muestran en las Figuras 5.1 y 5.2 respectivamente. En los espectros de los hules funcionalizados BPB50F y BPB260F se observa una banda en la región de 1630-1780 cm⁻¹ que es característica del grupo carbonilo que contiene el nitróxido. Además, disminuye el área de las bandas concernientes a los grupos cis-1,4 en 740cm⁻¹, trans-1,4 en 967 cm⁻¹ y vinilo-1,2 en 910 cm⁻¹ en comparación a los respectivos hules sin funcionalizar, indicando que el radical nitróxido está unido químicamente al hule polibutadieno. Con estos resultados fue posible cuantificar el nitróxido funcionalizado en los diferentes hules polibutadienos por medio de un análisis de áreas de las bandas de las espectroscopías en infrarrojo.

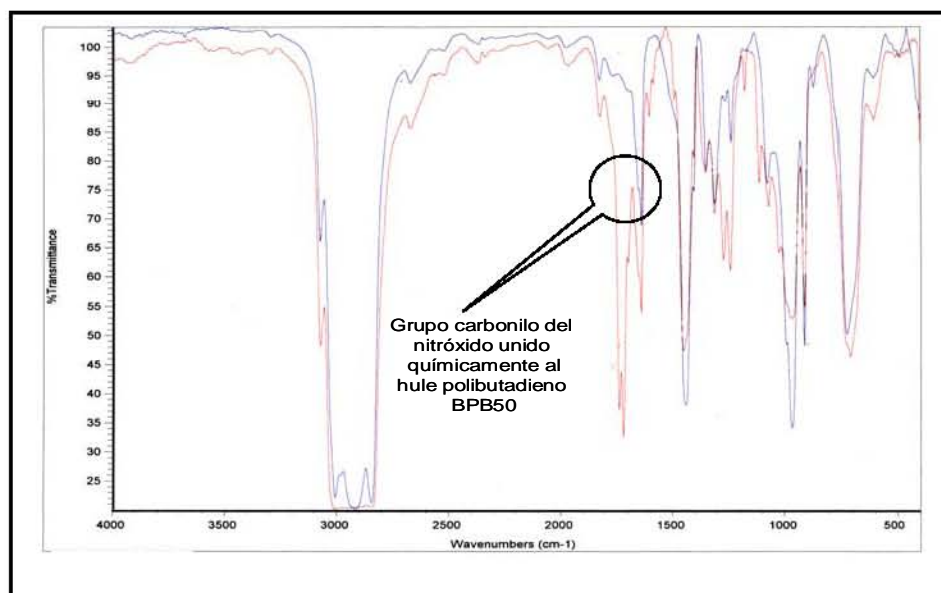


Figura 5.1. Espectro de infrarrojo para los hules BPB50 y BPB50F.

— BPB50, — BPB50F

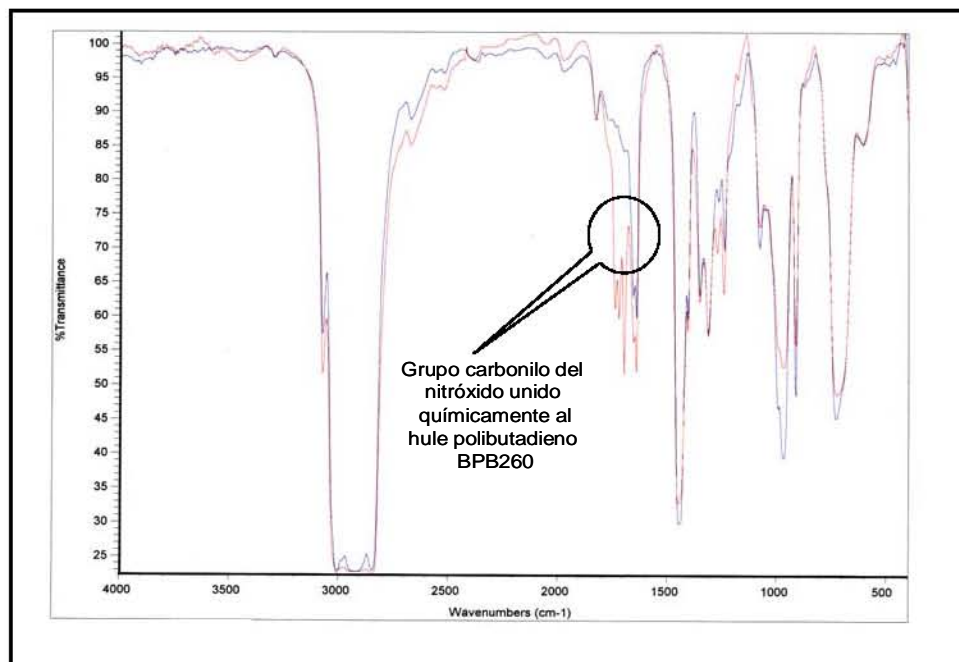
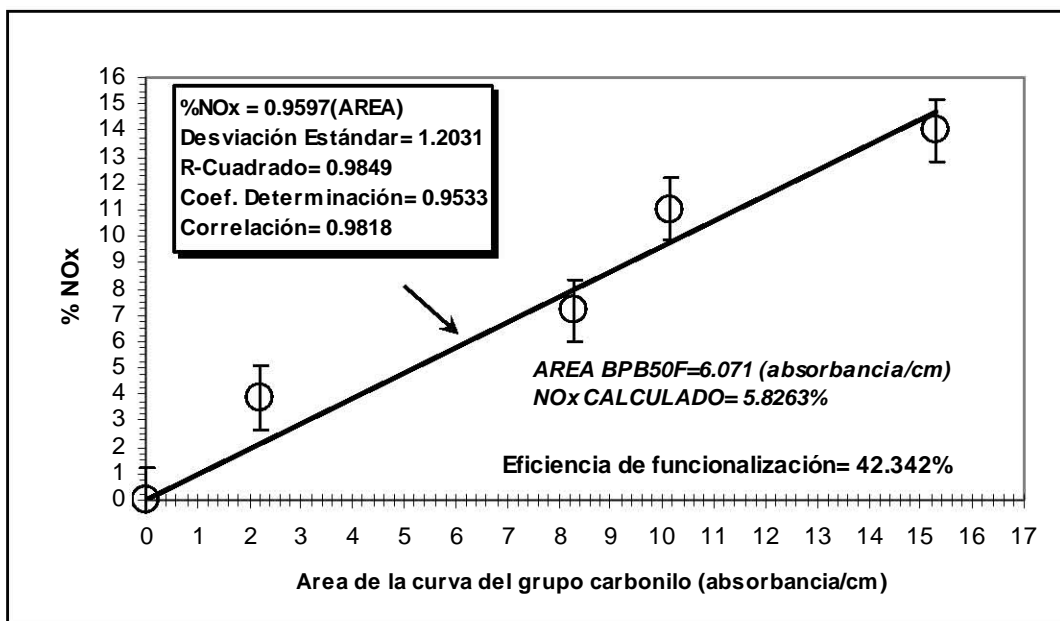


Figura 5.2. Espectro de infrarrojo para los hules BPB260 y BPB260F.

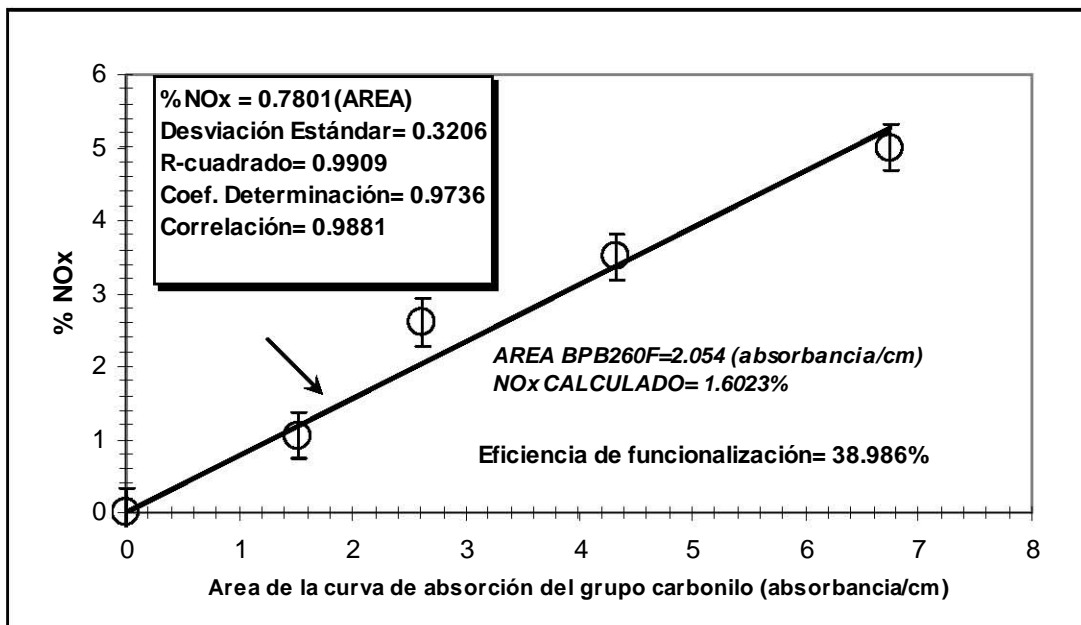
— BPB260, — BPB260F

5.1.1. Cuantificación del nitróxido funcionalizado en los hules polibutadienos por FTIR.

El procedimiento para cuantificar el nitróxido funcionalizado en los hules polibutadienos involucra la elaboración de una curva de calibración a partir de una mezcla de hule polibutadieno y nitróxido. Esta curva toma en cuenta el área del pico de la banda de absorción característica del grupo carbonilo determinado por FTIR a diferentes concentraciones del nitróxido NO_x con el hule BPB50 o el BPB260 como muestras testigo. Cuatro concentraciones fueron suficientes para construir la curva de calibración y observar que los valores obtenidos son contundentes como se muestra en las Gráficas 5.1 y 5.2 para los hules BPB50F y BPB260F respectivamente. Se midió el área bajo la curva de la



Gráfica 5.1. Curva de calibración para el hule BPB50F por FTIR.



Gráfica 5.2. Curva de calibración para el hule BPB260F por FTIR.

banda característica para cada uno de los hules funcionalizados, posteriormente se detectó el valor del porcentaje de nitróxido correspondiente mediante esta curva de calibración. De esta manera, se consiguió determinar la eficiencia de la reacción de funcionalización con la siguiente relación matemática:

$$\% \text{ Eficiencia de funcionalización} = \frac{\% \text{ Nitróxido por la curva de calibración} \times 100}{\% \text{ Nitróxido alimentado al reactor}}$$

De acuerdo a los resultados obtenidos por las gráficas anteriores, en el caso del hule BPB50 la eficiencia de funcionalización calculada fue del 42.34% y para el hule BPB260 del 38.99%*. Esta pequeña diferencia entre las eficiencias de ambos hules como se puede observar radica principalmente en el error experimental inherente al método. El hule BPB50 que tiene una concentración del 10% (p/p) en xileno tiene una viscosidad menor a pesar de tener una mayor concentración de sólidos, en cambio el hule BPB260 funcionalizado al 5% (p/p) tiene una viscosidad alta, pero su eficiencia es menor. Por consiguiente, el proceso difusivo para este sistema en particular no es de gran trascendencia en la funcionalización de los hules BPB50 y BPB260, ya que independientemente de las viscosidades las eficiencias son prácticamente las mismas.

* Se utiliza el peso molecular del nitróxido pero no se está autorizado a revelar el dato.

5.2. ESTUDIO DE INJERTO DEL MONÓMERO VINÍLICO EN LOS HULES POLIBUTADIENOS

5.2.1. Efecto de la pureza del monómero vinílico en la cinética de injerto

Para conocer el efecto de la pureza de los monómeros en las cinéticas de injerto de los hules polibutadienos se efectuaron experimentos en dos series. La primera serie de experimentos se llevó a cabo con monómeros de estireno y metacrilato de metilo puros, que fueron lavados o destilados, según sea el caso particular para cada uno de los monómeros con el objetivo de eliminar las impurezas. La segunda serie empleó monómeros sin ninguna purificación adicional, es decir, en calidad de grado industrial para conocer su efecto cinético en este tipo de reacciones.

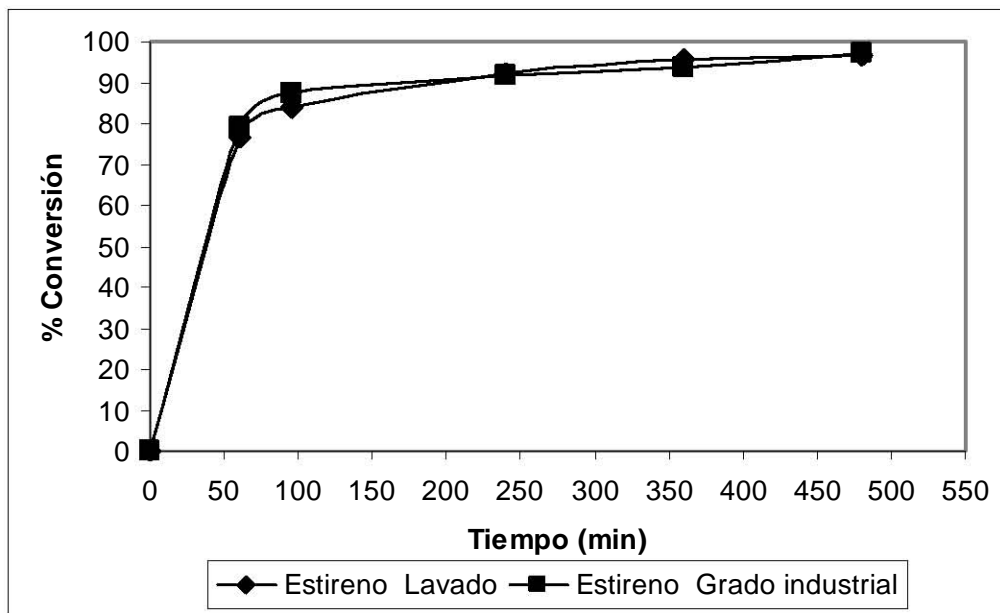
El proceso consistió en hacer reaccionar un hule polibutadieno funcionalizado con grupos nitróxidos del tipo BPB50F con el monómero de estireno y otro con el monómero de metacrilato de metilo, ambos monómeros en calidad de puros y grado industrial. Para el caso del monómero de estireno, en la Tabla 5.1 y en la Gráfica 5.3 se muestran las conversiones y cinéticas en sus dos calidades en presencia del hule BPB50F con iniciación térmica a 125°C.

Como lo indican las cinéticas, a esta temperatura de polimerización del estireno existe una contribución importante por parte de la iniciación térmica, en la primera hora de reacción se alcanzan conversiones cercanas al 80% sin importar la pureza del monómero. Además, a tiempos lo suficientemente largos no se observa prácticamente diferencia alguna en los valores de conversión vs tiempo de estireno lavado y estireno industrial. Todo esto indica que el estireno industrial utilizado contiene una cantidad poco significativa de impurezas que propicien una iniciación química. Sin embargo, hay que mencionar que en este

caso no se hace un análisis sobre el grado de injerto del monómero al esqueleto del polibutadieno, ya que este tema se explicará más adelante.

Tabla 5.1. Cinética de injerto de hule BPB50F con diferentes grados de pureza del monómero de estireno a 125°C.

Tiempo de reacción (min)	Conversión Estireno Lavado (%)	σ Desv. Estándar (%)	Conversión Estireno Grado industrial (%)	σ Desv. Estándar (%)
0	0.00	± 0.00	0.00	± 0.00
60	76.57	± 0.46	79.20	± 0.76
96	83.97	± 0.84	87.16	± 0.43
240	92.29	± 0.75	91.63	± 0.54
360	95.63	± 0.52	93.66	± 0.92
480	96.48	± 0.58	97.06	± 0.83

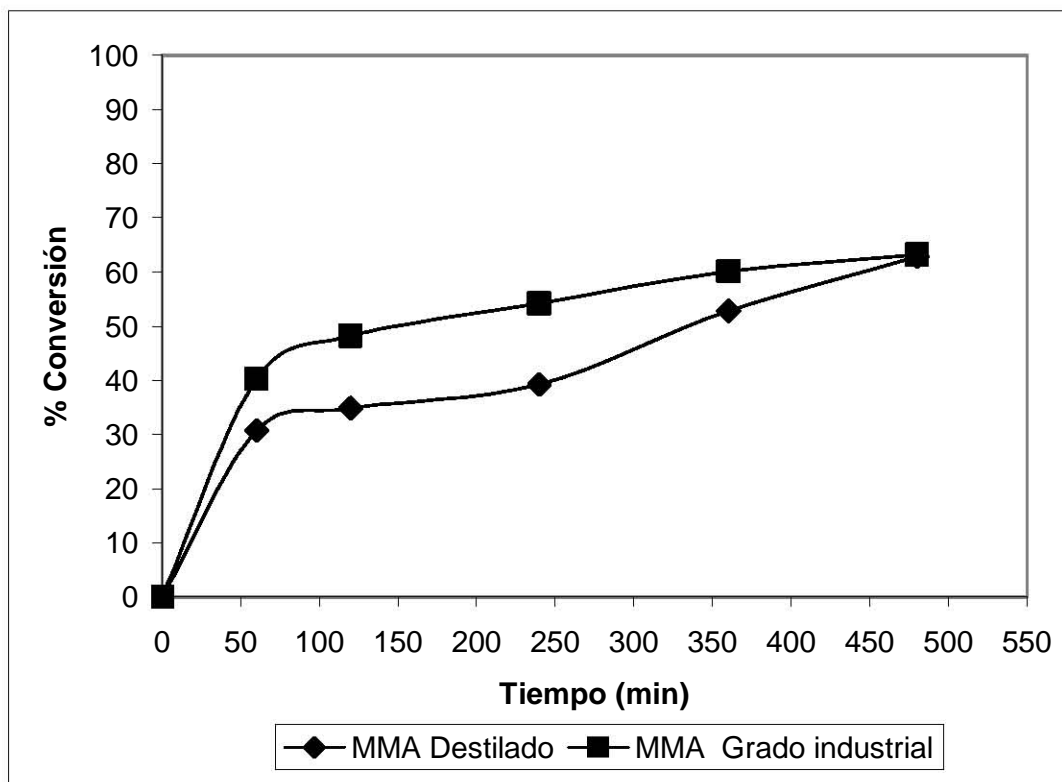


Gráfica 5.3. Cinética de injerto para el hule BPB50F con monómero de estireno lavado y grado industrial con iniciación térmica a 125°C.

Para el caso de la cinética de polimerización de este mismo hule BPB50F en presencia del monómero de metacrilato de metilo (MMA) puro y grado industrial, el comportamiento cinético se presenta en la Tabla 5.2 y en la Gráfica 5.4. De estos resultados se observa que existe una gran diferencia en los grados de conversión para cada uno de los monómeros con diferentes purezas. En este caso en particular, desde las primeras horas de reacción se aprecian diferencias en el avance. Esto se debe principalmente a la presencia de impurezas en el monómero de MMA industrial que promueven la iniciación química a pesar de que el monómero purificado no contiene inhibidor *terbutil catecol*, estos comportamientos han sido reportados en la literatura por otras investigaciones¹⁴⁸ Para evitar efectos secundarios en las cinéticas de estos estudios, fue necesario entonces trabajar con monómeros con la mayor pureza posible; por eso mismo se emplearon monómeros lavados y/o destilados.

Tabla 5.2. Cinética de injerto de hule BPB50F con diferentes grados de pureza del monómero metacrilato de metilo a 125°C.

Tiempo de reacción (min)	Conversión MMA Destilado (%)	σ Desv. Estándar (%)	Conversión MMA Grado industrial (%)	σ Desv. Estándar (%)
0	0.00	± 0.00	0.00	± 0.58
60	30.74	± 0.85	40.31	± 0.92
120	34.82	± 0.47	48.12	± 0.76
240	39.22	± 0.63	54.19	± 0.49
360	52.78	± 0.92	60.11	± 0.78
480	62.82	± 0.44	63.15	± 0.86



Gráfica 5.4. Cinética de injerto para el hule BPB50F con monómero de metacrilato de metilo lavado y grado industrial con iniciación térmica a 125°C.

5.2.2. Estudio de injerto del monómero de estireno en el hule polibutadieno BPB50

Para corroborar la presencia de un sistema de polimerización controlado es necesario que cumpla con ciertos parámetros teóricos como son principalmente el mantener una concentración de radicales activos constantes y que el

crecimiento molecular de la cadena sea lineal, como se mencionó en capítulos anteriores.

Para un sistema de reacción de injerto, si se toma en cuenta el balance de materia del monómero ausente de reacciones ajenas a excepción de la reacción de propagación, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^*]$$

Si se integra esta ecuación, sabiendo de antemano que la concentración de radicales es constante, entonces se deduce la siguiente relación:

$$-\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = k_p [M^*] \int_{t_0}^t dt$$

con la siguiente solución:

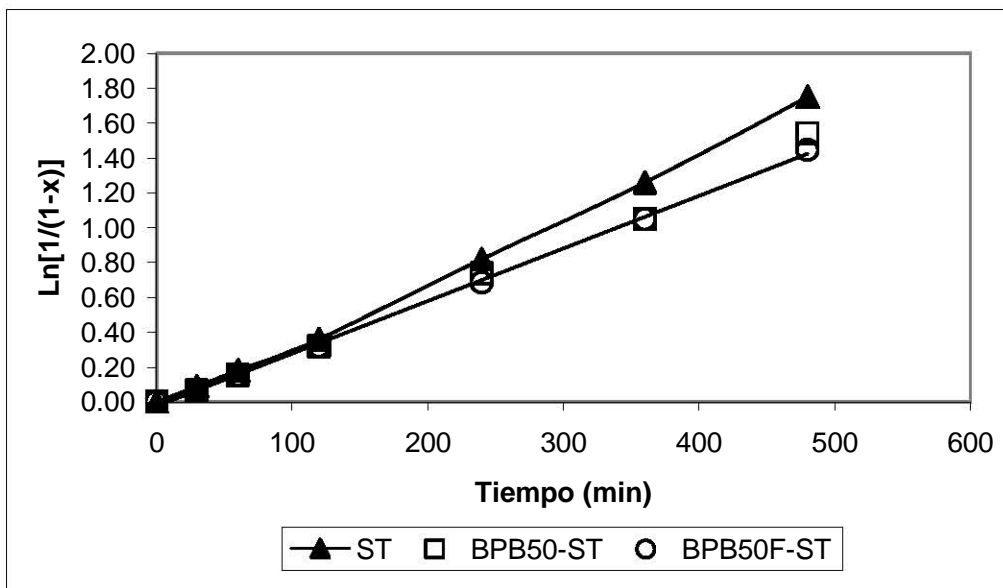
$$-Ln \left[\frac{[M]}{[M]_0} \right] = k_p [M^*] (t - t_0)$$

Tomando en cuenta los valores límites $t_0 = 0$ y $[M] = [M]_0(1-x)$, donde x es la fracción de conversión, entonces se tiene finalmente la siguiente expresión matemática:

$$Ln \left(\frac{1}{(1-x)} \right) = k_p [M^*] t$$

que es la ecuación de una línea recta con pendiente $k_p/[M^*]$. De esta manera, un sistema controlado deberá cumplir con esta premisa. En caso de que se presenten comportamientos diferentes al de una línea recta, entonces el sistema carecerá de un control molecular en su crecimiento.

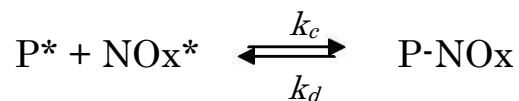
Para dar cabida a estas suposiciones, en la Gráfica 5.5 se presenta la conversión lineal $\ln[1/(1-x)]$ en función del tiempo para las diferentes reacciones de injerto que contienen al hule polibutadieno de bajo peso molecular con estireno funcionalizado y sin funcionalizar con grupos nitróxidos (BPB50F-ST y BPB50-ST respectivamente); además, de manera comparativa, en esa misma gráfica se presenta la homopolimerización del estireno por si solo con autoiniciación térmica. Se puede observar que no existe diferencia en la cinética de reacción entre un hule de bajo peso molecular funcionalizado con nitróxido y sin funcionalizar, ambas curvas presentan un comportamiento lineal en función del tiempo indicando aparentemente que los sistemas están controlados. Sin embargo, el estireno térmico por si solo está aparentemente controlado a conversiones relativamente bajas en donde su comportamiento es lineal. La ecuación que gobierna esta cinética es del tipo $d[M]/dt=K[M]^{5/2}$ con $K=k_p(2k_{th}/k_t)^{1/2}$ de acuerdo a Hui y Hamielec¹⁴⁹, que es una combinación de las constantes de propagación, de la iniciación térmica k_{th} y de la terminación k_t que se puede expresar como $-d[M]/[M]=K[M]^{3/2}dt$. Dado que a bajas conversiones $M=M_0$, entonces el término de la derecha es cercanamente constante y de ahí que la gráfica es cercanamente lineal.



Gráfica 5.5. Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB50 y BPB50F con el monómero de estireno en presencia de iniciación térmica a 125°C.

Como la tasa de generación de radicales por iniciación térmica del estireno es el mismo, y asumiendo que la constante de equilibrio de las uniones alcoxiamina formadas es relativamente baja, las velocidades de polimerización del estireno en ambos tipos de hule son iguales, pero se espera que en el caso del hule funcionalizado el crecimiento de las cadenas sea controlado. El que las velocidades de reacción con y sin agente de control (en este caso el macroiniciador de hule funcionalizado) sean idénticas con bajas constantes de equilibrio del agente de control, ha sido reportado por dos grupos reconocidos en el campo de radicales viviente^{150, 151}.

El argumento presentado por estos grupos de investigación, válido para constantes de equilibrio relativamente bajas, está basado en considerar primero el equilibrio de los radicales poliméricos vivos P^* , los radicales nitróxido NOx^* y las especies “dormidas” $P-NOx$ como sigue:



$$K = k_d / K_c$$

donde k_c y k_d son las constantes de velocidad de combinación y disociación respectivamente, y la K es la constante de equilibrio, cuyo valor se ubica en un orden de magnitud de 10^{-11} a 120°C . Tomando en cuenta la reacción anterior junto con el esquema cinético clásico de polimerización por radicales libres, se puede escribir un balance de materia en términos de ecuaciones diferenciales, como sigue:

$$\frac{d[P^*]}{dt} = R_i - k_t[P^*]^2 + k_d[P-NO_x] - k_c[P^*][NO_x^*]$$

y

$$\frac{d[NO_x^*]}{dt} = k_d[P-NO_x] - k_c[P^*][NO_x^*]$$

donde R_i es la velocidad de iniciación que incluye la iniciación tanto térmica como la del iniciador, y la k_t es la constante de terminación entre los radicales. Si analizamos las ecuaciones del esquema anterior, una vez que se alcance una temperatura adecuada en la cual el aducto se disocia, la concentración de

radicales P^* y NOx^* empieza a incrementarse desde cero hasta alcanzar un valor determinado por la constante de equilibrio K .

Como las derivadas en función del tiempo de estas especies químicas son relativamente pequeñas con respecto a las demás especies del sistema reaccionante, que están representadas por ecuaciones diferenciales en el balance de materia, la dinámica del sistema induce a un estado quasi estacionario QSSA para las especies P^* y a un estado de quasi equilibrio para los grupos nitróxido NOx^* en donde:

$$\frac{d[P^*]}{dt} = \frac{d[NOx^*]}{dt} = 0$$

de aquí:

$$k_d[P - NOx] = k_c[P^*][NOx^*]$$

sustituyendo en dP^*/dt y despejando P^* se obtiene:

$$[P^*] = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

por otra parte, la velocidad de polimerización está dada por:

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

por consiguiente:

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

De acuerdo con esta última ecuación, en las reacciones de polimerización que contienen o carecen de un control molecular, la velocidad de polimerización dependerá primordialmente de las siguientes variables R_i , k_p , k_t y $[M]$. Por eso mismo se observa prácticamente una curva cinética similar para aquellos hules que están funcionalizados y los que no tienen grupos nitróxidos.

Para el caso cinético de la iniciación térmica en masa del estireno en ausencia de hule de acuerdo a la Gráfica 5.5 (ver página 131), este monómero presenta un incremento en la velocidad de polimerización arriba del 30% de conversión en comparación a las reacciones que contienen hule. Este fenómeno podría ser una manifestación del efecto gel en esas condiciones que se presenta como la disminución de la constante de terminación a lo largo de la reacción, debido al anudamiento de cadenas de polímero vivo al alcanzar el medio de reacción cierta concentración crítica de polímero total. Al parecer, la presencia del hule polibutadieno de bajo peso molecular tiene dos influencias atenuantes sobre el efecto gel, una diluyendo al sistema (con cadenas relativamente pequeñas) y otra controlando el tamaño de las cadenas del polímero de injerto, retrasando por ello su anudamiento.

Se llevó a cabo un barrido en las distribuciones de los pesos moleculares por GPC para cada una de las reacciones del diseño a diferentes tiempos de reacción de injerto con el estireno. En la Figura 5.3 por ejemplo, se encuentra el barrido de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros que parten

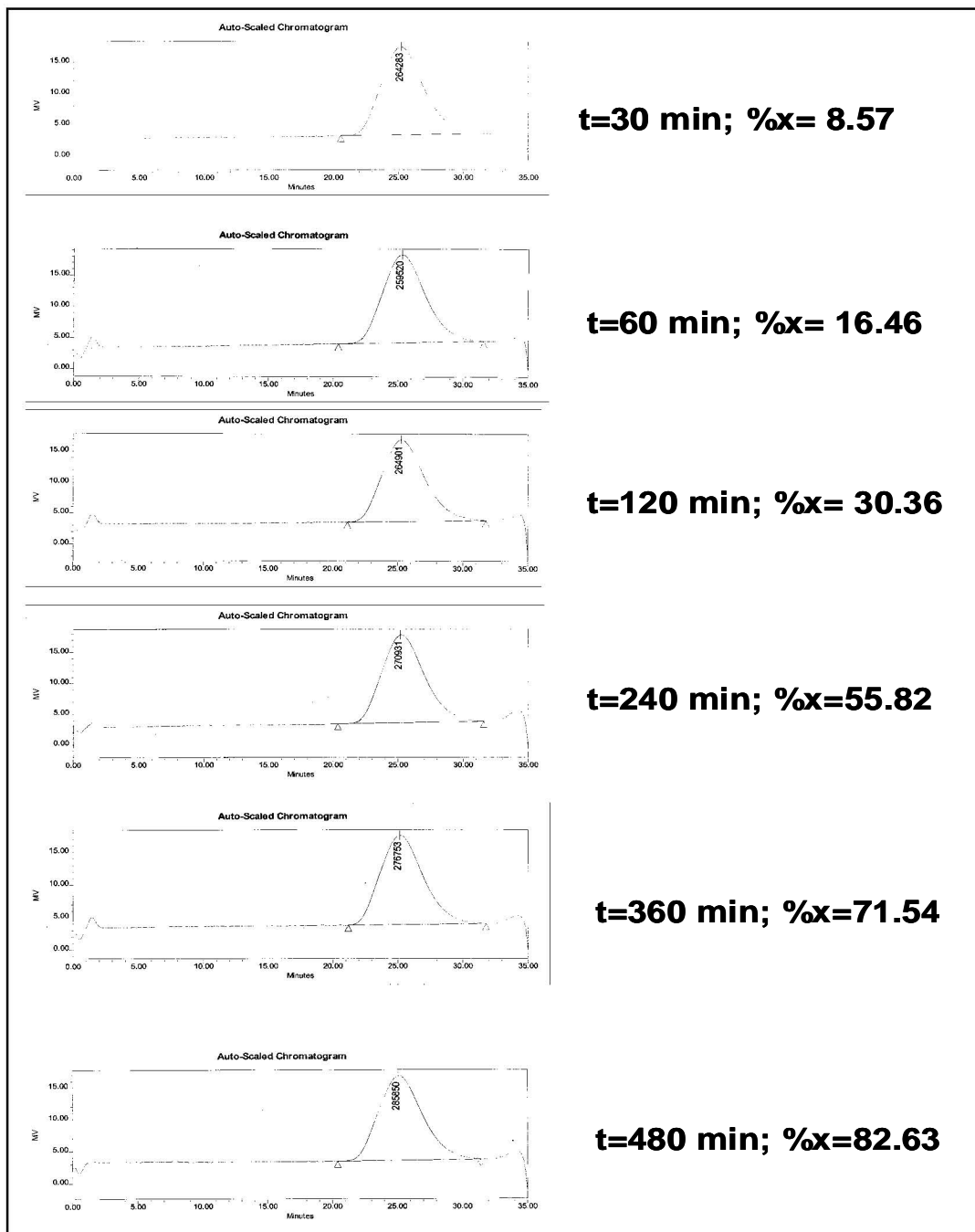


Figura 5.3. Distribuciones de pesos moleculares a diferentes tiempos de reacción para el monómero de estireno con autoiniciación térmica a 125°C.

solamente del monómero de estireno sin hule presente en el medio y auto iniciado térmicamente a 125°C. Este sistema particularmente presenta una sola distribución a lo largo de todo el tiempo de reacción, sin embargo esta distribución es amplia y exhibe polidispersidades típicas para este tipo de polimerizaciones que se llevan a cabo sin controlar de aproximadamente 1.9 como se muestra en la Tabla 5.3. Esto quiere decir que existe una mezcla de homopolímero de estireno con diferentes pesos moleculares.

Tabla 5.3. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del estireno con iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
ST-1 (30 min)	157,772	306,823	1.945
ST-2 (60 min)	160,307	292,958	1.827
ST-3 (120 min)	156,346	291,571	1.865
ST-4 (240 min)	164,643	299,696	1.820
ST-5 (360 min)	168,730	311,781	1.848
ST-6 (480 min)	170,827	322,689	1.889

Nota: El equipo GPC alcanza a definir una sola distribución.

Posteriormente, en la Figura 5.4 y en la Tabla 5.4 se presenta la distribución de los pesos moleculares del hule sin funcionalizar BPB50 con estireno y que está libre de nitróxido bajo el mismo argumento de iniciación térmica. Al inicio de la reacción se observa una sola curva que pertenece únicamente al polibutadieno, pero al proseguir la reacción se da origen a otra curva separada bien definida al lado izquierdo hacia pesos moleculares grandes, que contendría básicamente al poliestireno formado, más algo de estireno injertado en el elastómero por iniciación térmica. Al final de la reacción, la curva del hule ha disminuido levemente en comparación a su estado inicial de reacción, es decir se ha

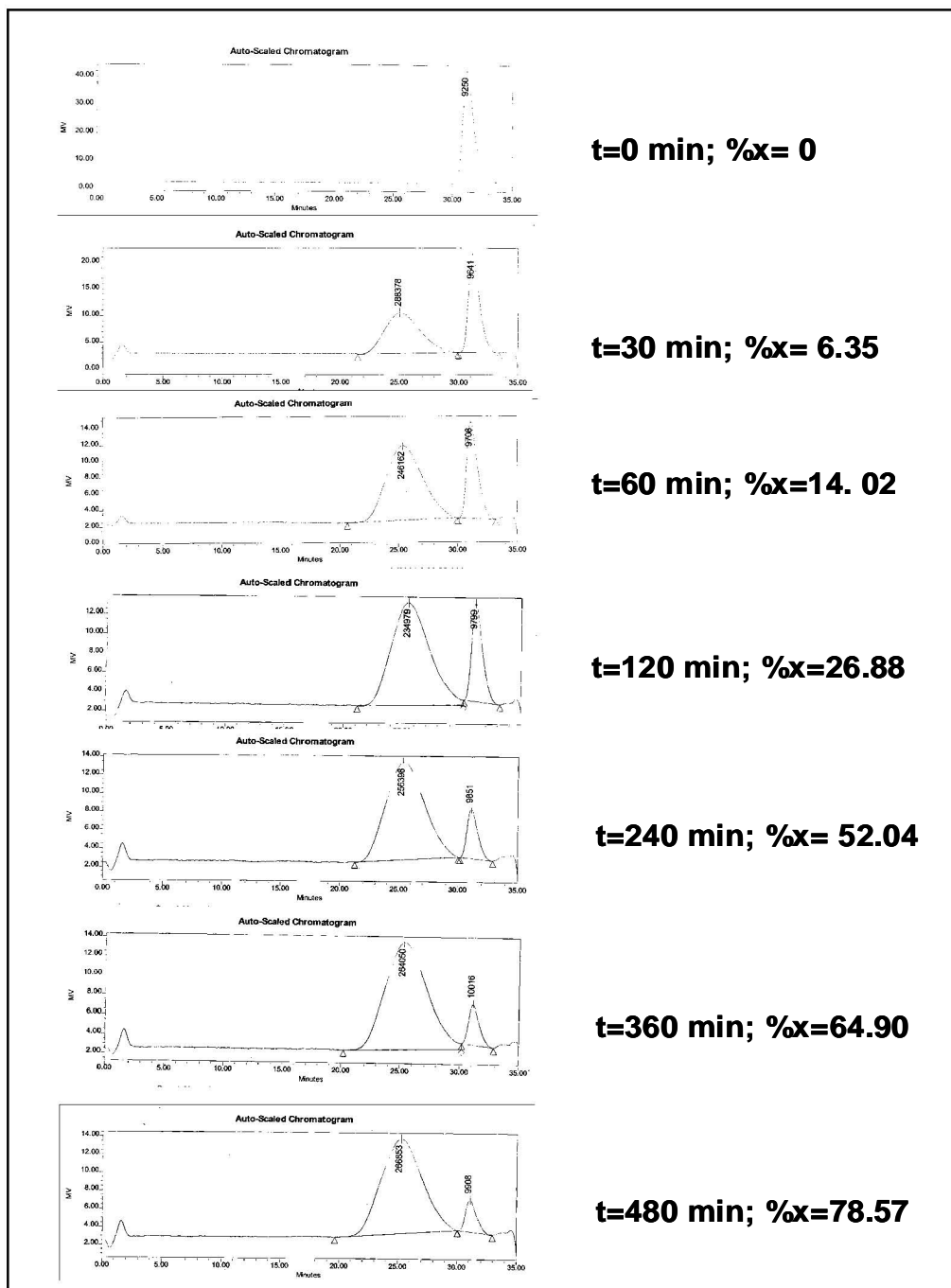


Figura 5.4. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB50 sin funcionalizar con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.

Tabla 5.4. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50 con estireno e iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB50 (0 min)	7,410	8,441	1.139
BPB50-ST-1 (30 min)	195,011	302,295	1.550
	7,685	8,754	1.139
BPB50-ST-2 (60 min)	175,713	277,519	1.579
	7,738	8,810	1.139
BPB50-ST-3 (120 min)	153,233	261,923	1.709
	7,856	8,916	1.135
BPB50-ST-4 (240 min)	172,798	283,994	1.644
	8,177	9,212	1.127
BPB50-ST-5 (360 min)	163,515	306,189	1.873
	8,327	9,369	1.125
BPB50-ST-6 (480 min)	186,729	334,586	1.792
	8,438	9,450	1.120

Nota: El equipo GPC alcanza a definir dos distribuciones.

injertado relativamente poco estireno en la cadena del polibutadieno libre de nitróxido. Dada esta situación, para este sistema tendríamos una mezcla de homopolímero de estireno con diferentes pesos moleculares, mas una cantidad relativamente baja de polibutadieno injertado con diferentes pesos moleculares y hule polibutadieno original. Esto daría formación a morfologías tipo salami en donde los dominios del estireno que forman la matriz son más grandes por falta de una incorporación química entre el monómero y el hule.

Sin embargo, en la Figura 5.5 y Tabla 5.5 que concierne al caso del hule funcionalizado BPB50F injertado con estireno y auto iniciado térmicamente, presenta un comportamiento similar al anterior, solamente que la curva de distribución perteneciente al hule funcionalizado disminuye casi hasta desaparecer, efectivamente por la mayoría de las reacciones de injerto originadas por los grupos nitróxidos presentes logrando de cierta manera que

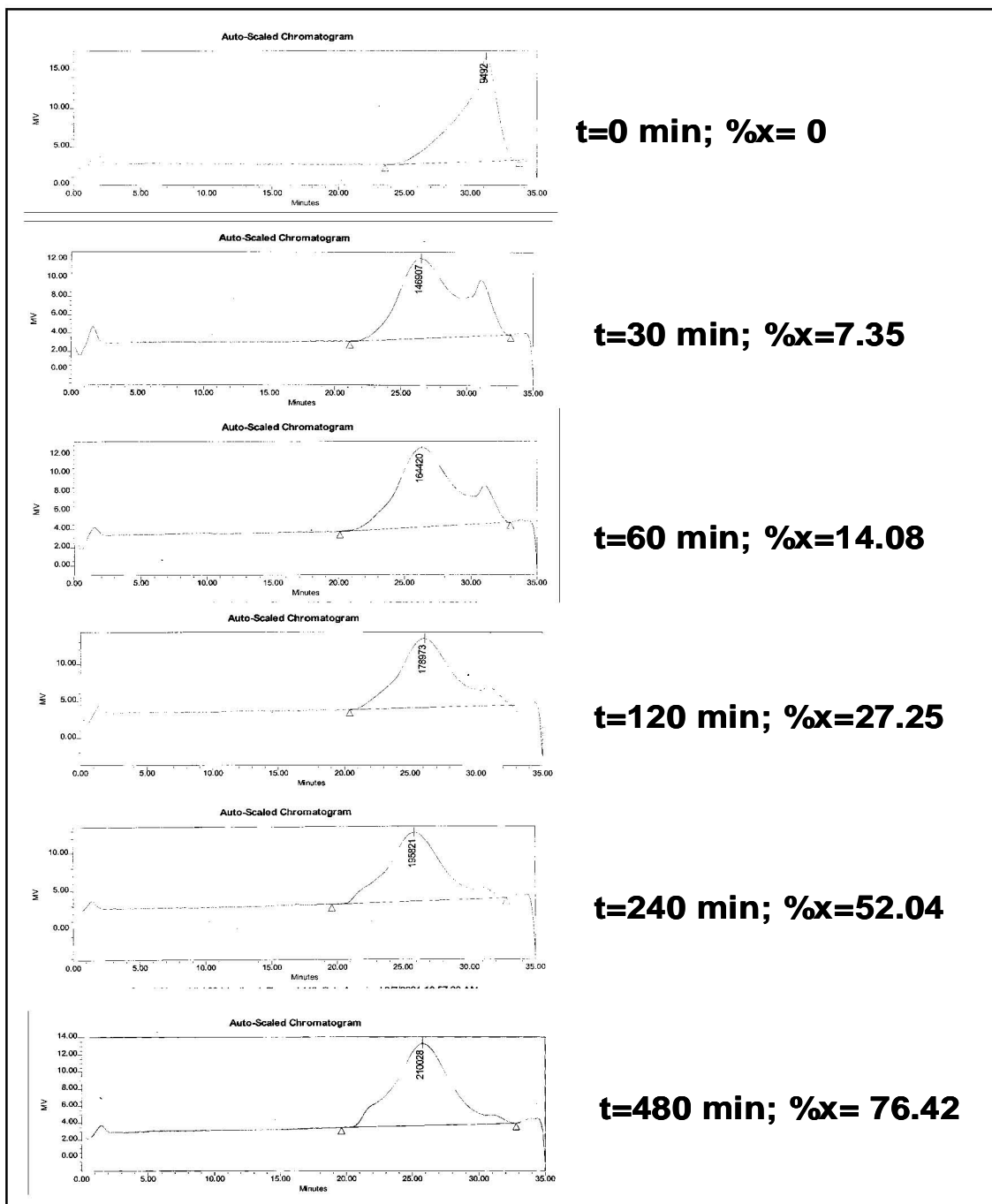


Figura 5.5. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB50F funcionalizado con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.

Tabla 5.5. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50F con estireno e iniciación térmica a 125°C.

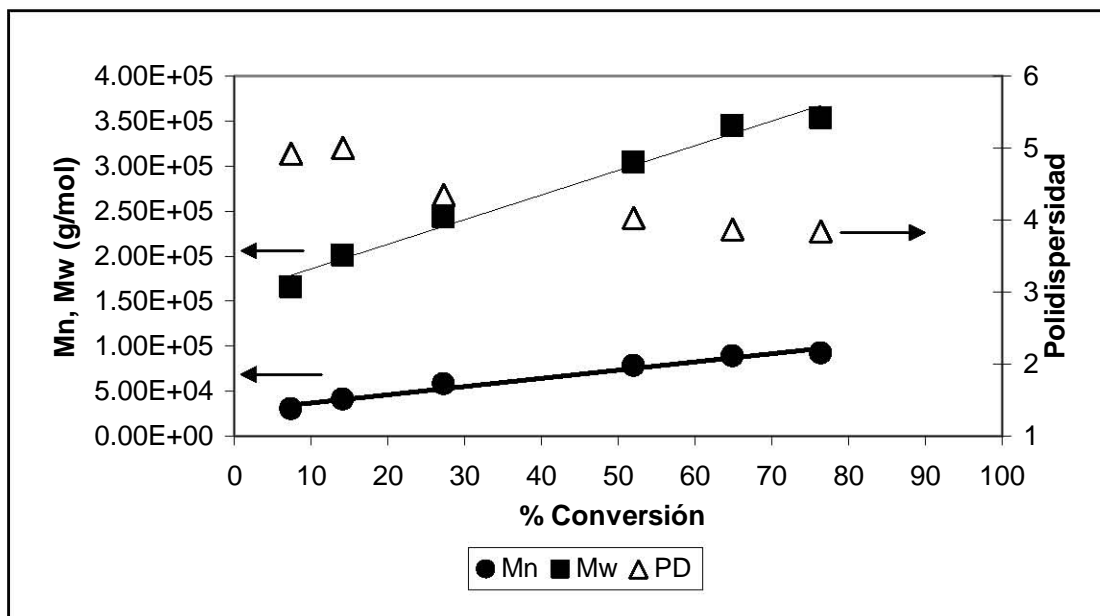
Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB50F (0 min)	12,670	37,044	2.924
BPB50F-ST-1 (30 min)	29,701	145,940	4.914
BPB50F-ST-2 (60 min)	40,202	200,893	4.997
BPB50F-ST-3 (120 min)	57,892	251,726	4.348
BPB50F-ST-4 (240 min)	77,557	312,187	4.025
BPB50F-ST-5 (360 min)	88,952	344,411	3.872
BPB50F-ST-6 (480 min)	92,046	353,146	3.837

Nota: El equipo GPC no alcanza a definir las dos distribuciones.

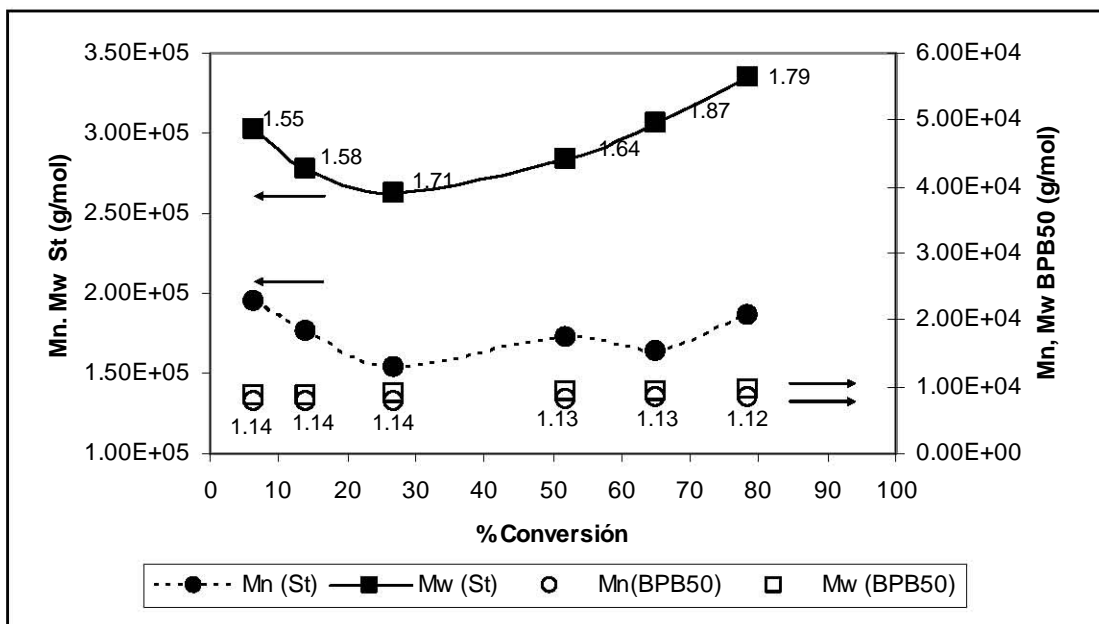
las cadenas de polibutadieno funcionalizadas iniciales se conviertan en grandes macromoléculas injertadas de estireno con una arquitectura controlada. En esta situación hipotéticamente tendríamos un sistema formado de moléculas de polibutadieno con injertos de estireno con tamaño controlado exhibiendo morfologías con arreglos moleculares como por ejemplo del tipo lamelares.

Desde un punto de vista del análisis de las distribuciones de los pesos moleculares de todos los sistemas citados anteriormente y sin tomar en cuenta sus momentos, parece que la explicación anterior es contundente y válida, pero aún existe información escondida dentro de ellas por la existencia de una mezcla de diferentes especies de tamaño molecular que produce ensanchamientos de las distribuciones de pesos moleculares o la presencia de bimodalidades. Se sabe que el crecimiento de una macromolécula controlada "viviente" referido a su peso molecular debe ser lineal y su polidispersidad cerrada, pero en el caso de estas curvas bimodales (para las reacciones que contienen hules), las polidispersidades son muy amplias cuando el equipo GPC no logra separar las dos distribuciones como se observa en los hules BPB50F funcionalizados (ver las Tablas 5.3 a 5.5).

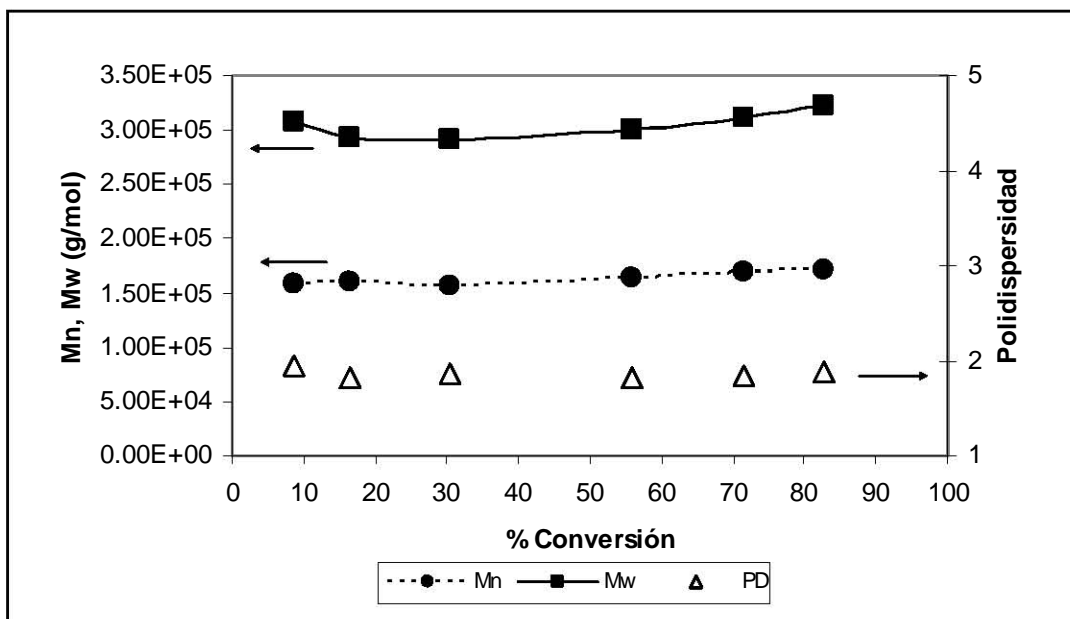
Estas polidispersidades son aún mayores que en el caso del estireno polimerizado por iniciación térmica en ausencia de hule, tal diferencia en las polidispersidades se debe principalmente a la mezcla de especies macromoleculares de diferente tamaño que están presentes a lo largo de la reacción, y a la posible dispersidad en número de grupos funcionales en cada cadena de hule. Sin embargo, se puede corroborar el control “vivo” del proceso para estos sistemas a través del crecimiento lineal del peso molecular en función de la conversión como se muestra en la Gráfica 5.6 para el caso del hule BPB50F, comparado con el hule BPB50 en la Gráfica 5.7 y el estireno solo por auto iniciación térmica en la Gráfica 5.8.



Gráfica 5.6. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50F en estireno con iniciación térmica a 125°C.



Gráfica 5.7. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50 en estireno con iniciación térmica a 125°C.



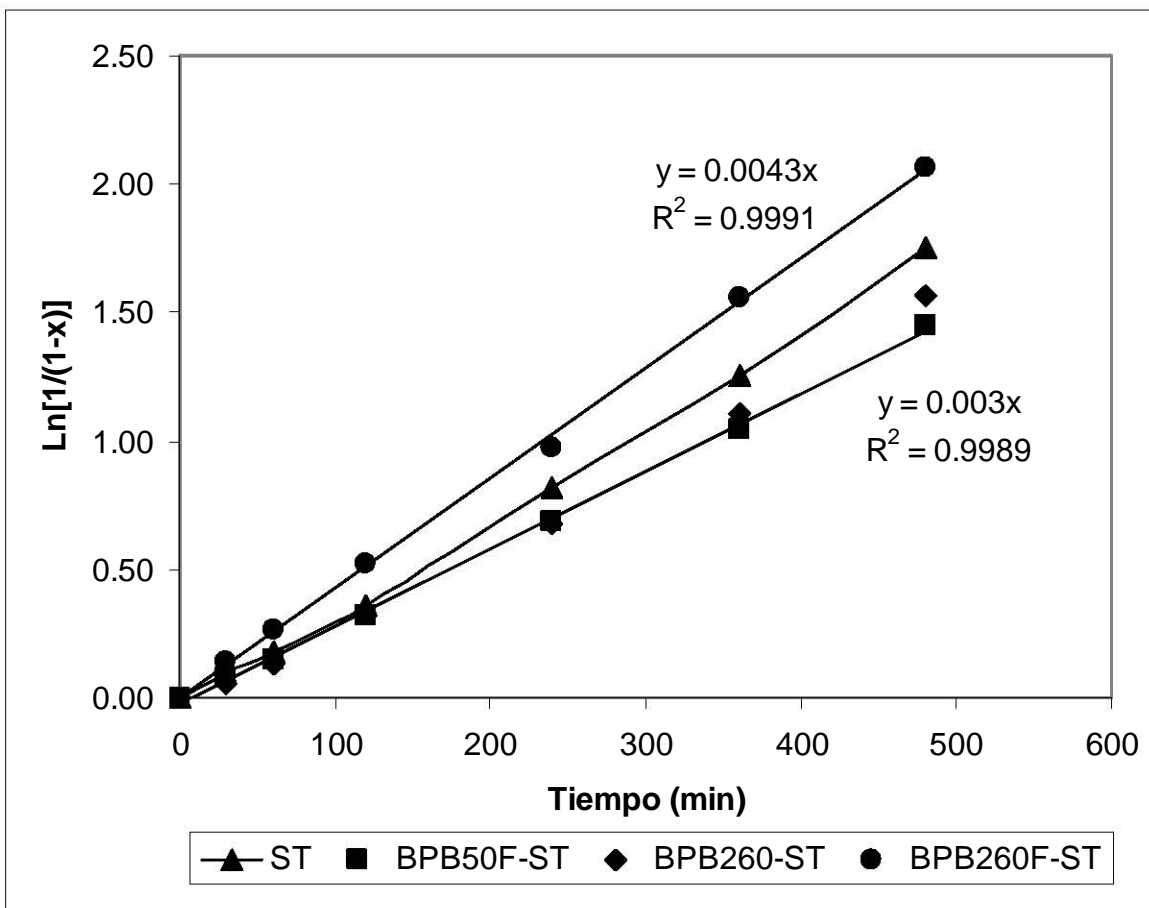
Gráfica 5.8. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de homopolimerización del estireno con iniciación térmica a 125°C.

Efectivamente en la gráfica correspondiente a la reacción de injerto BPB50F-ST que contiene hule funcionalizado y estireno (Gráfica 5.6), el crecimiento del peso molecular es lineal en función de la conversión, en cambio para los sistemas libres de nitróxido como son el caso del estireno y el hule BPB50-ST, su comportamiento no es lineal, es decir, su cinética se lleva a cabo por un mecanismo por radicales libres convencionales como lo indican las Gráficas 5.7 y 5.8 respectivamente. Por lo tanto, se puede hacer hincapié en que un proceso es controlado siempre y cuando el crecimiento de sus pesos moleculares sea lineal con la conversión y la conversión logarítmica sea lineal con el tiempo, que corresponde a la suposición de un número constante de cadenas vivas de acuerdo a las ecuaciones desarrolladas anteriormente. De esta manera, aunque inicialmente un hule funcionalizado con nitróxido presente una distribución de peso molecular amplia, el crecimiento adicional será lineal.

5.2.3. Estudio de injerto del monómero de estireno en el hule polibutadieno BPB260.

Ahora, cuando analizamos la cinética de reacción y evolución de las distribuciones de los pesos moleculares para un hule polibutadieno de mayor peso molecular como el BPB260, se presentan comportamientos muy parecidos a los observados con los hules de bajo peso molecular analizados anteriormente, pero con algunas variantes. En la Gráfica 5.9 se observa que las cinéticas de reacción para ambos hules BPB260 y BPB260F son lineales independientemente de la presencia de los grupos nitróxidos, indicando aparentemente que ambos sistemas podrían crecer controladamente. Aún, bajo

este supuesto, existe una diferencia en la rapidez de polimerización que depende de la cantidad de grupos nitróxidos presentes en la macroalcoxiamina.



Gráfica 5.9. Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB260 y BPB260F con el monómero de estireno en presencia de iniciación térmica a 125°C.

Cuando existen grupos nitróxidos como en el caso del hule BPB260 se observa un incremento en esta rapidez que se puede deber al incremento de la constante de “mejoramiento” k_H de la reacción de los grupos nitróxidos con el

estireno, como ya se ha reportado en otras investigaciones^{152, 153}, favoreciendo la reacción de propagación y por consiguiente incrementando la conversión. Otra posibilidad es que, dependiendo de la constante de equilibrio de la alcoxiamina, la rapidez de polimerización se hace dependiente de la concentración de la misma alcoxiamina, aumentando la rapidez a medida que se incrementa su concentración¹⁵⁴.

En la Figura 5.6 se presenta la evolución de la distribución de los pesos moleculares en la reacción de injerto del hule BPB260 sin funcionalizar con el monómero de estireno. A pesar de las diferencias entre el peso molecular del polibutadieno BPB260 con el BPB50, el comportamiento cinético es similar: se observan dos distribuciones separadas y bien definidas, indicando de la misma manera que en el medio de reacción existe una mezcla de homopolímero de estireno, hule polibutadieno y algo de estireno injertado en el hule mismo a medida que disminuye el área de la distribución izquierda que pertenece a los pesos moleculares altos.

En la Gráfica 5.10 y Tabla 5.6 se puede observar la evolución de los pesos moleculares para este mismo hule BPB260 sin funcionalizar polimerizado con estireno. En este sistema, el peso molecular prácticamente se mantiene constante durante el transcurso de la reacción. El mismo comportamiento se observó en el hule BPB50 en condiciones de proceso similares. Esto indica, que el mecanismo que gobierna la cinética de polimerización para estos sistemas es a través de radicales libres convencionales en donde el peso molecular prácticamente se mantiene constante a lo largo de la conversión.

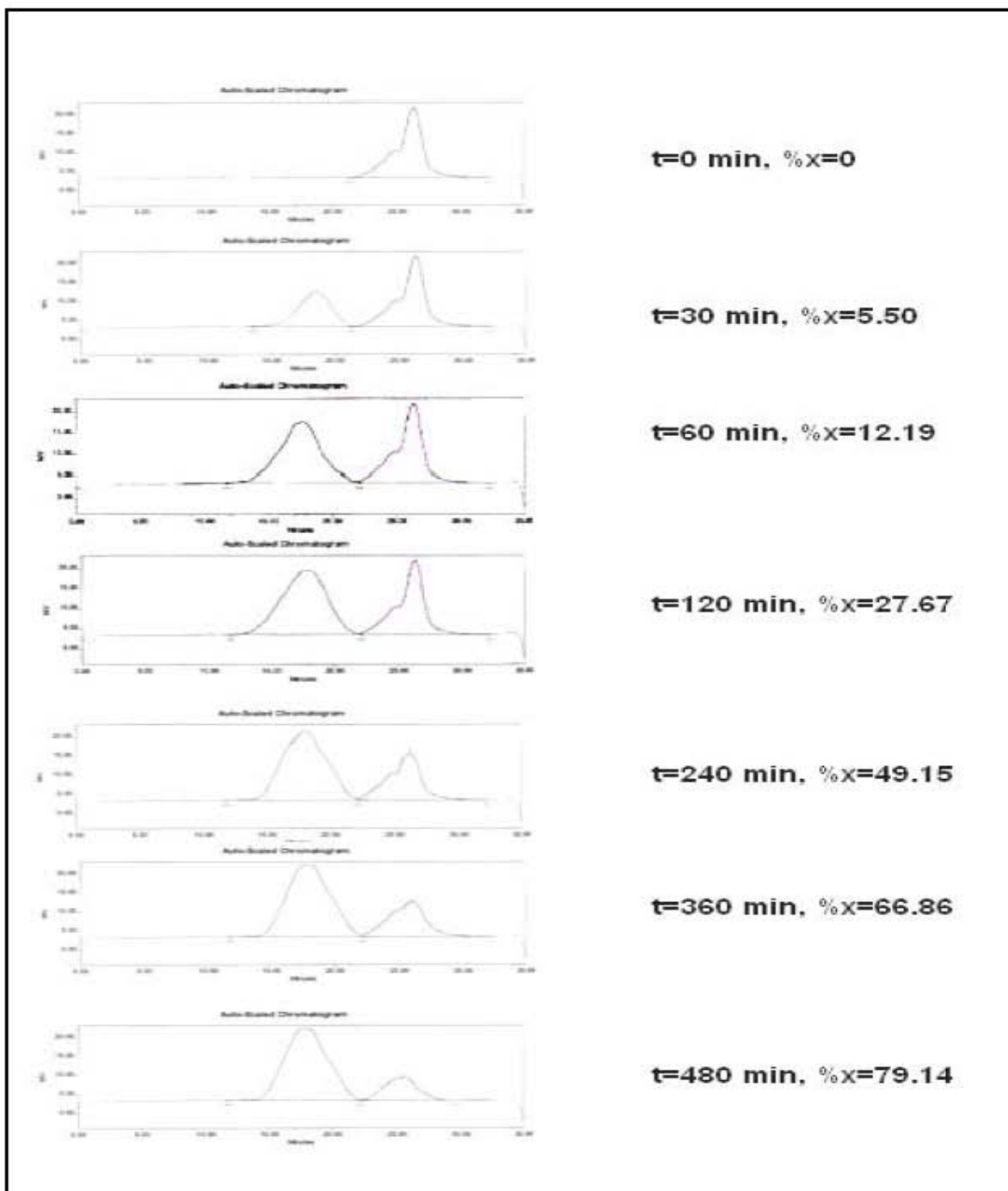
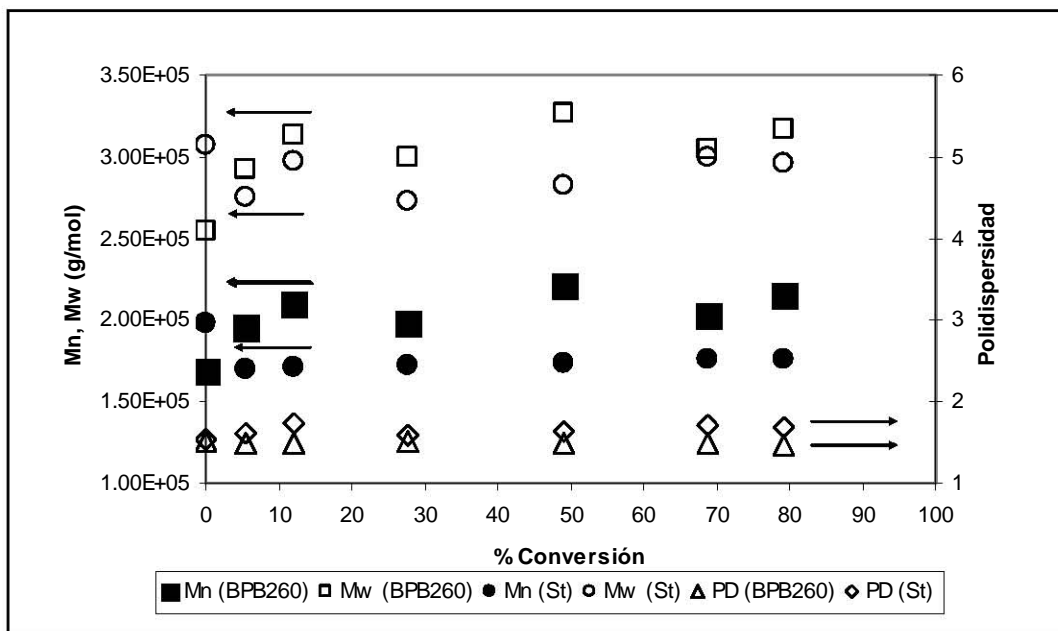


Figura 5.6. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB260 sin funcionalizar con nitróxido y con auto iniciación térmica a 125°C.



Gráfica 5.10. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260 en estireno con iniciación térmica a 125°C.

Tabla 5.6. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260 con estireno e iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB260 (0 min)	168,322	254,166	1.51
BPB260-ST-1 (30 min)	198,460	307,613	1.55
	195,267	292,901	1.5
BPB260-ST-2 (60 min)	169,653	274,838	1.62
	210,349	313,420	1.49
BPB260-ST-3 (120 min)	171,524	296,737	1.73
	198,568	299,838	1.51
BPB260-ST-4 (240 min)	172,528	272,594	1.58
	220,731	326,682	1.48
BPB260-ST-5 (360 min)	173,361	282,578	1.63
	203,284	304,926	1.5
BPB260-ST-6 (480 min)	175,535	300,165	1.71
	215,654	317,011	1.47

Nota: El equipo GPC alcanza a definir dos distribuciones.

El comportamiento de la reacción de injerto del estireno en el hule polibutadieno BPB260F funcionalizado con nitróxido indica un comportamiento similar al presentado por el hule BPB50F en donde el crecimiento del peso molecular es lineal y es independiente de la polidispersidad como se presenta en la Figura 5.7 y Tabla 5.7. Se observa claramente la desaparición de la curva del hule original que se va injertando en el hule en cantidades relativamente considerables. En la Gráfica 5.11 se presenta un crecimiento lineal en los pesos moleculares para el hule BPB260F funcionalizado con grupos nitróxido, haciendo hincapié en que la polimerización del monómero de estireno mantiene un crecimiento controlado en las cadenas del polímero.

Las diferencias observadas en las cinéticas de injerto del monómero de estireno en los diferentes hules pueden tener una explicación mecanística de acuerdo a los resultados reportados por Boutevin¹⁵¹, Prior¹⁵², Solomon¹⁵³ y Hawker¹⁵⁵. En primera instancia, Mayo¹⁵⁶ y Hamielec¹⁴⁹ presentaron un mecanismo de autopolimerización del estireno en masa libre de iniciadores que se presenta en el Esquema 5.1.

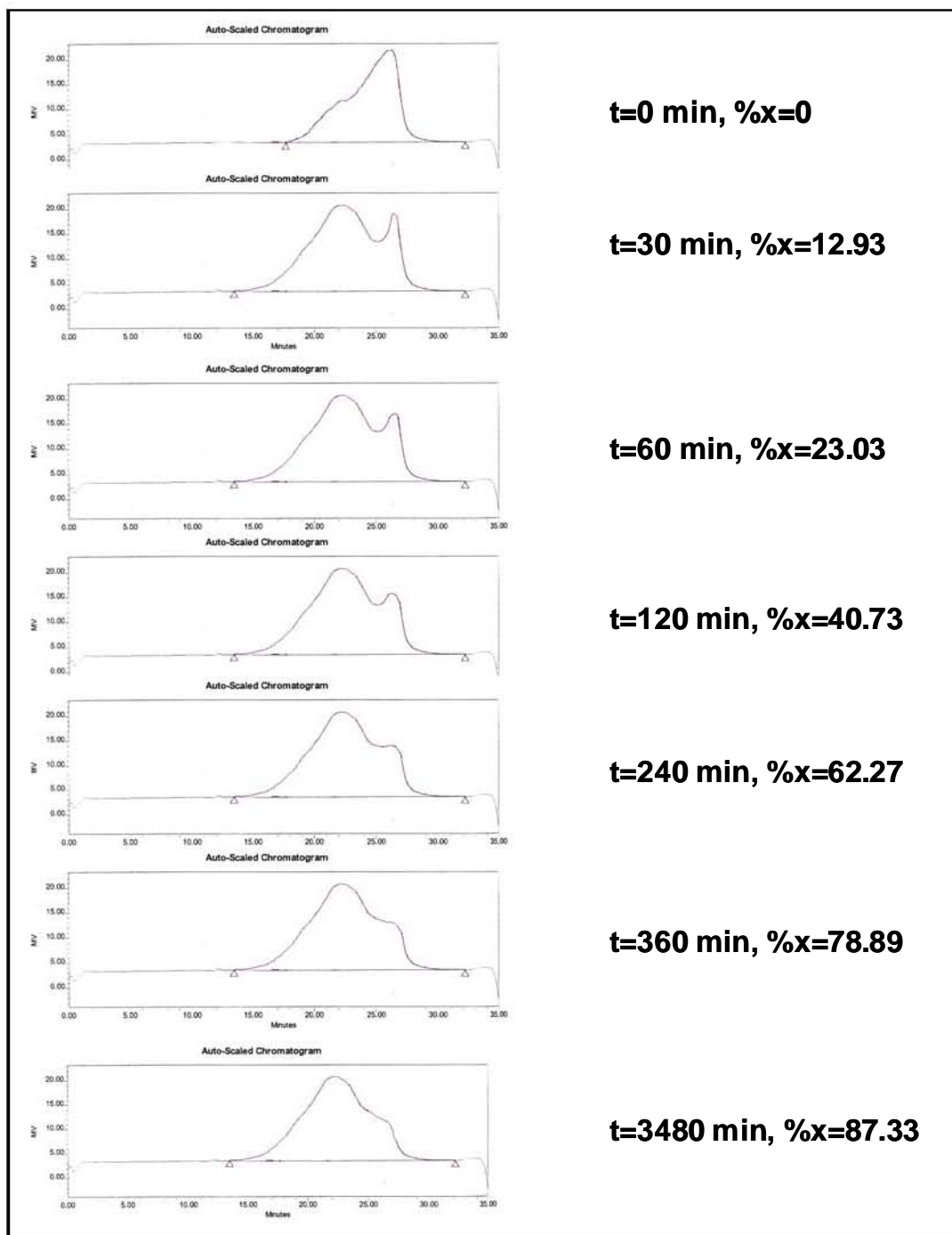
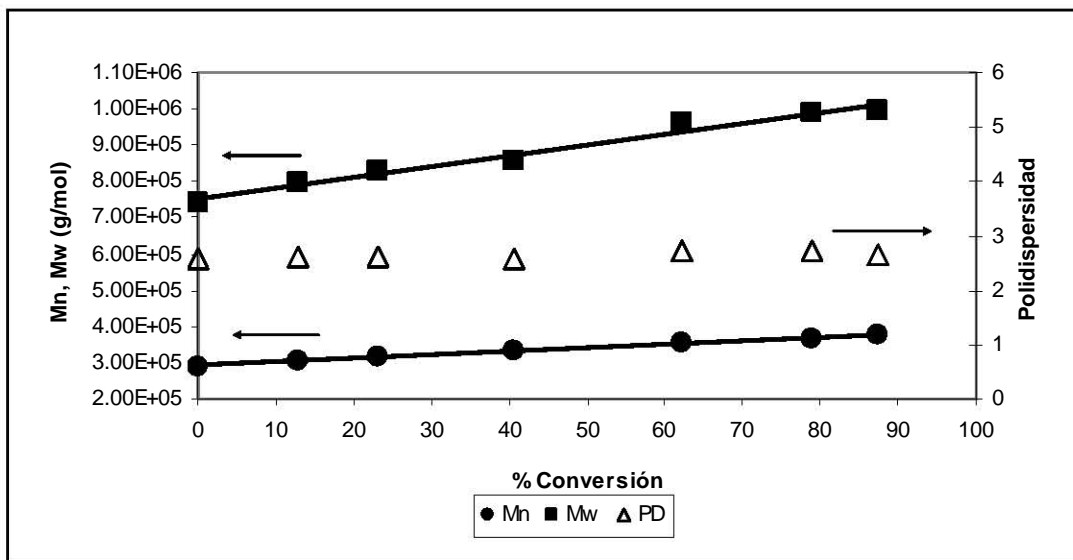


Figura 5.7. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto de estireno en hule BPB260F funcionalizado con nitróxido y con auto iniciación térmica a 125°C.

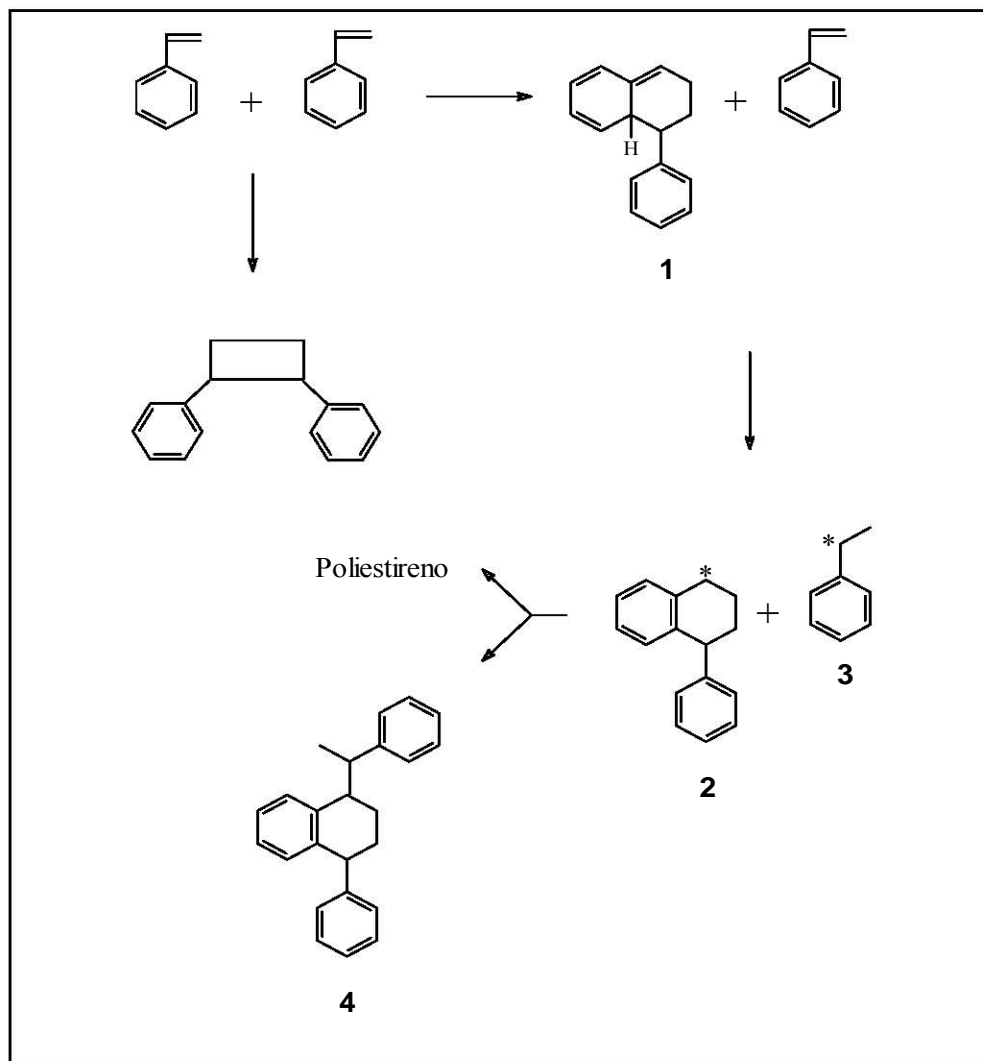
Tabla 5.7. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260F con estireno e iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB260F (0 min)	12,670	37,044	2.924
BPB260F-ST-1 (30 min)	29,701	145,940	4.914
BPB260F-ST-2 (60 min)	40,202	200,893	4.997
BPB260F-ST-3 (120 min)	57,892	251,726	4.348
BPB260F-ST-4 (240 min)	77,557	312,187	4.025
BPB260F-ST-5 (360 min)	88,952	344,411	3.872
BPB260F-ST-6 (480 min)	92,046	353,146	3.837

Nota: El equipo GPC no alcanza a definir las dos distribuciones.



Gráfica 5.11. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260F en estireno con iniciación térmica a 125°C.

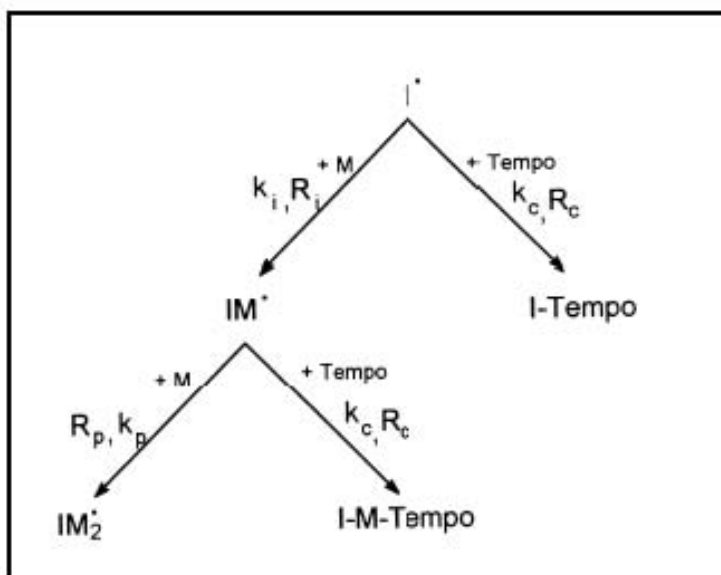


Esquema 5.1. Mecanismo de autopolimerización térmica del estireno en masa.

La reacción comienza con una cicloadición tipo Deals-Alder entre dos moléculas de estireno para producir la especie **1**, ésta a través de una reacción de transferencia de electrón con otra molécula de estireno puede formar dos radicales bencílicos **2** y **3** después de una transferencia de átomo de hidrógeno. Estas especies en conjunto las podemos denotar como la concentración de

radicales libres producidos por iniciación térmica como $[I^*]$. Además los radicales bencílicos **2** y **3** se pueden combinar para dar origen a la especie **4** o adicionarse al monómero para iniciar la polimerización. A través de este mecanismo es posible llevar a cabo reacciones de autopolimerización con el monómero de estireno.

Para determinar si las especies iniciadoras $[I^*]$ indicadas en el mecanismo propuesto por Mayo están reaccionando directamente con los grupos nitroxidos o con el monómero, se puede analizar el Esquema 5.2 para conocer las diferentes rutas de reacción.



Esquema 5.2. Polimerización en masa del estireno en presencia de nitroxido y sin iniciador.

En este caso se tienen dos rutas de síntesis inicialmente, las especies iniciadoras pueden reaccionar con el monómero con la constante de velocidad de iniciación k_i o a través de los grupos nitróxidos con la constante de velocidad de acoplamiento k_c . Sin embargo, las especies IM^* producidas por la constante k_i pueden también reaccionar por dos vías, ya sea propagándose con el monómero con la constante de velocidad de propagación k_p o simplemente reaccionando con los grupos nitróxidos del medio con la constante k_c .

Si hacemos los cálculos de la competencia entre la reacción de las especies iniciadoras con los grupos nitróxidos R_c con la constante $k_c=1.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ^{157, 158} y la reacción de los radicales iniciadores con el monómero R_i con la constante $k_i=1 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ¹⁵⁹ y la reacción de propagación R_p con la constante de velocidad $k_p=2.9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ¹⁵⁹ para cada uno de los hules se observan relaciones de velocidades diferentes.

a) Para el caso del hule PBP50F:

En este hule la concentración aproximada de las especies son las siguientes:

$$[NO_x] = 2.2938 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[M] = 8.653 \text{ M}$$

por lo tanto,

$$\frac{R_{c,1}}{R_{i,1}} = \frac{k_c[I^*][NO_x]}{k_i[M][I^*]} = \frac{k_c[NO_x]}{k_i[M]} = \frac{(1.6 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})}{(1 \times 10^{-7})(8.653)} = 0.4241$$

$$\frac{R_{c,2}}{R_{p,2}} = \frac{kc[IM^*][NOx]}{kp[IM^*][IM]} = \frac{kc[NOx]}{kp[M]} = \frac{(1.6 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})}{(2.9 \times 10^3)(8.653)} = 1462.55$$

De acuerdo al esquema propuesto, las cadenas de polímero quedan unidas químicamente en las siguientes proporciones:

Cadenas con naturaleza I-NOx:

$$\begin{aligned} \%I - NOx &= \left(\frac{R_{c,1}}{R_{i,1} + R_{c,1}} \right) 100 = \left(\frac{kc[I^*][NOx]}{Ki[M][I^*] + kc[I^*][NOx]} \right) 100 \\ &= \left(\frac{kc[NOx]}{ki[M] + Kc[NOx]} \right) 100 = \left[\frac{(1.69 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})}{(1 \times 10^7)(8.653) + (1.6 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})} \right] 100 = 29.78\% \end{aligned}$$

Cadenas con naturaleza I-M*:

$$\begin{aligned} \%I - M^* &= \left(\frac{R_{i,1}}{R_{i,1} + R_{c,1}} \right) 100 = \left(\frac{ki[M][I^*]}{Ki[M][I^*] + kc[I^*][NOx]} \right) 100 \\ &= \left(\frac{ki[M]}{ki[M] + Kc[NOx]} \right) 100 = \left[\frac{(1 \times 10^7)(8.653)}{(1 \times 10^7)(8.653) + (1.6 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})} \right] 100 = 70.22\% \end{aligned}$$

De esta última porción de cadenas I-M* podemos cuantificar las cadenas con naturaleza I-M-NOx:

$$\begin{aligned} \%I - M - NOx &= \left(\frac{R_{c,2}}{R_{p,2} + R_{c,2}} \right) 70.22 = \left(\frac{kc[I^*][NOx]}{kp[IM^*][IM] + kc[I^*][NOx]} \right) 70.22 \\ &= \left(\frac{kc[NOx]}{Kp[M] + kc[NOx]} \right) 70.22 = \left(\frac{(1.6 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})}{(2.9 \times 10^3)(8.653) + (1.6 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})} \right) 70.22 = 70.17\% \end{aligned}$$

Cadenas con naturaleza I-M-M* sin nitróxido unido químicamente:

$$\begin{aligned} \%I - M - M^* &= \left(\frac{R_{p,2}}{R_{p,2} + R_{c,2}} \right) 70.22 = \left(\frac{kp[IM^*][IM]}{kp[IM^*][IM] + kc[IM^*][NOx]} \right) 70.22 \\ &= \left(\frac{kp[M]}{kp[M] + kc[NOx]} \right) 70.22 = \left(\frac{(2.9 \times 10^3)(8.653)}{(2.9 \times 10^3)(8.653) + (1.6 \times 10^9)(2.2938 \times 10^{-2})} \right) 70.22 = 0.05\% \end{aligned}$$

b) Para el caso del Hule BPB260F :

En este hule la concentración de las especies es la siguiente:

$$[NOx] = 6.808 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[M] = 8.653 \text{ M}$$

por lo tanto,

$$\frac{R_{c,1}}{R_{i,1}} = \frac{kc[I^*][NOx]}{ki[M][I^*]} = \frac{kc[NOx]}{ki[M]} = \frac{(1.6 \times 10^9)(6.808 \times 10^{-3})}{(1 \times 10^7)(8.653)} = 0.12588$$

$$\frac{R_{c,2}}{R_{p,2}} = \frac{kc[IM^*][NOx]}{kp[IM^*][IM]} = \frac{kc[NOx]}{kp[M]} = \frac{(1.6 \times 10^9)(6.808 \times 10^{-3})}{(2.9 \times 10^3)(8.653)} = 434.085$$

De la misma manera que en el hule anterior la proporción de cadenas del tipo I-NOx es del 11.18%, para las cadenas del tipo I-M-NOx del 88.62% y únicamente un 0.20% quedan sin unirse químicamente al nitróxido.

Todas estas proporciones calculadas anteriormente tanto para el hule de bajo peso molecular BPB50F y de alto peso molecular BPB260F se tendrían que llevar a cabo en el caso único en que no exista un exceso de radicales iniciados térmicamente para permitir al nitróxido controlar las cadenas. Para saber si esta cantidad de nitróxido en los hules polibutadienos es suficiente para controlar las cadenas de polímero, es necesario calcular la concentración de las especies iniciadoras térmicamente. La concentración de estas especies puede calcularse a través del grado de polimerización como sigue:

$$DPn = \frac{\Delta[M]}{\Delta[I]_0} = \frac{[M]_0 \alpha}{\frac{2f}{1+a} \Delta[I]}$$

donde:

α = Fracción de conversión del monómero

f = Factor de eficiencia del iniciador

a= Factor de terminación

a=1 cuando la terminación es por combinación

a=0 cuando la terminación es por desproporción

En este caso a=1 y $2f\Delta[I]$ es la concentración de los radicales iniciadores formados térmicamente, por lo tanto tenemos:

$$DP_n = \frac{[M]_0 \alpha}{f\Delta[I]} = \frac{2[M]_0 \alpha}{[I^*]}$$

Despejando $[I^*]$ y si el grado de polimerización es igual a M_n/PM_{mon} :

$$[I^*] = \frac{2[M]_0 \alpha}{\frac{M_n}{PM_{MON}}}$$

Para el caso de la autopolimerización del estireno en masa, la concentración de radicales formados por iniciación térmica es:

$$[I^*] = \frac{2 * 8.653 * 0.8263}{\frac{170,827}{104}} = 8.70 \times 10^{-3} M$$

Para el caso del injerto del estireno en el hule BPB50F:

$$[I^*] = \frac{2 * 8.653 * 0.7642}{\frac{92,046 - 12,670}{104}} = 17.3279 \times 10^{-3} M$$

aquí la concentración del nitróxido [NOx] empleado es de 22.938×10^{-3} M, una cantidad mayor que la concentración de radicales iniciados térmicamente $[I^*]=17.33 \times 10^{-3}$ M para el sistema de injerto de estireno en el hule polibutadieno de bajo peso molecular funcionalizado. En este caso en particular, se puede decir que todas las cadenas de polímero iniciadas autotérmicamente contienen la suficiente cantidad de nitróxido para ser controladas en el medio de reacción, es decir, se incrementa el control viviente del sistema.

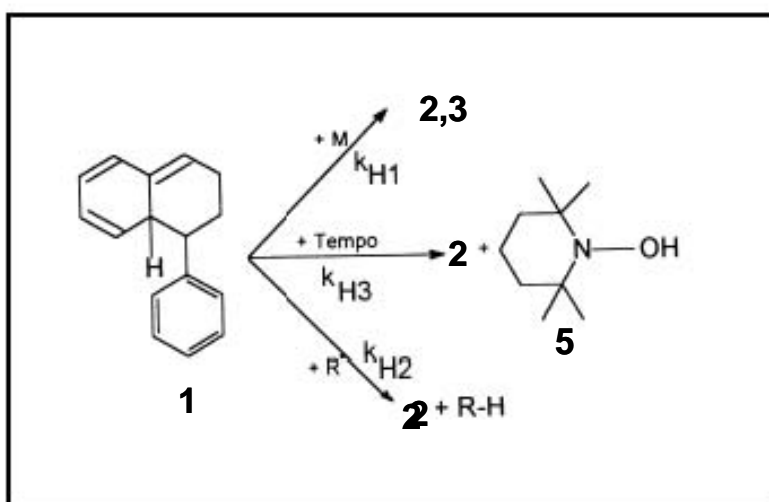
Sin embargo, para el caso del injerto del estireno en el hule BPB260F:

$$[I^*] = \frac{2 * 8.653 * 0.8733}{\frac{374,655 - 287,805}{104}} = 18.00 \times 10^{-3} M$$

la concentración del nitróxido utilizado [NOx] es de 6.808×10^{-3} M, una cantidad menor que la concentración de radicales iniciados térmicamente $[I^*]=18.00 \times 10^{-3}$ M para el sistema de injerto de estireno en el hule polibutadieno de alto peso molecular funcionalizado. En este caso contrario al anterior, se puede decir que todas las cadenas de polímero iniciadas térmicamente no contienen la suficiente cantidad de nitróxido para ser controladas. Existe aproximadamente un 62.18% de cadenas de polímero que no puedan ser controladas, es decir, el control viviente del sistema decrece. Este exceso de radicales sin controlar posiblemente incrementa la rapidez de polimerización para este sistema en especial como se puede ver en la Gráfica 5.9.

Otra hipótesis viable para entender el incremento en la rapidez de polimerización para el caso del hule BPB260F en comparación al BPB50F es la probable existencia de una reacción de “mejoramiento” R_H durante la

iniciación-térmica del estireno provocado por un aumento en la concentración de radicales debido a la reacción del aducto Deals–Alder ya sea con el monómero, los grupos nitróxidos y los radicales mismos presentes en el medio, como se presenta en el Esquema 5.3.



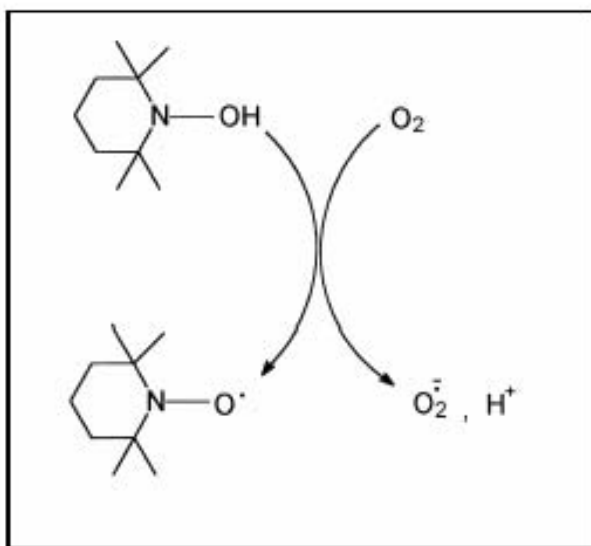
Esquema 5.3. Formación de radicales iniciadores durante la polimerización térmica del estireno en ausencia y presencia de grupos nitróxidos. Ver Esquema 5.1 (pag. 151) para las especies químicas enumeradas.

Además, la misma molécula de la hidroxilamina **5** puede generar radicales nitróxidos por medio de una reoxidación en presencia de trazas de oxígeno presentes en el medio. Paleos¹⁶⁰ demostró que tales moléculas son completamente inestables y no se pueden aislar. Por otro lado Miyazawa y Endo¹⁶¹ describieron el mecanismo para producir los grupos nitróxidos como se muestra en el Esquema 5.4. Esta producción de grupos nitróxidos puede

reaccionar con la especie 1 del Esquema 5.3 para producir radicales libres 2 e inducir un incremento en la rapidez de polimerización.

En base a lo anterior, si de alguna manera la rapidez de polimerización del estireno con el hule BPB260F se ve favorecida por las reacciones de mejoramiento que están gobernadas por la constante k_{H3} por presentar una rapidez de polimerización mayor, entonces podríamos decir que la rapidez de “mejoramiento” para el hule BPB260F manifestada en el Esquema 5.3 es mayor que aquella que pudiera presentar el hule BPB50F que presenta una rapidez de polimerización menor:

$$R_{H3,(BPB260F)} \gg R_{H3,(BPB50F)}$$



Esquema 5.4. Producción de grupos nitroxidos a través de las alcoxiaminas provenientes de las reacciones de mejoramiento k_{H3} y por trazas de oxígeno.

Finalmente, de acuerdo al análisis microscópico TEM (Microscopía electrónica de barrido) correspondiente a estos materiales, se puede decir que existe un efecto entre el grado de funcionalización del hule polibutadieno por los grupos nitróxidos y la morfología del material. Estos efectos se constituyen a través de cambios en la morfología presentándose fases autoensambladas. Por ejemplo, en primera instancia podemos citar el caso de la síntesis de un hule tipo HIPS convencional, en este caso con un hule libre de grupos nitróxidos como el BPB260 y el monómero de estireno en un proceso en masa. Generalmente estos materiales son opacos y presentan una morfología tipo salami como se ve en la Figura 5.8 debido al bajo grado de injerto entre el hule polibutadieno y el estireno, lo que provoca una separación de fases superiores que se observan como oclusiones en el material de aproximadamente 2 μm y que queda entendido por las distribuciones bimodales de sus pesos moleculares y la falta de un control químico en los injertos del estireno.

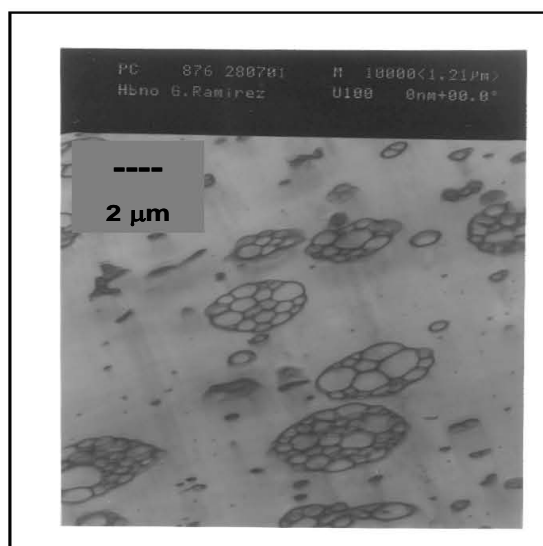


Figura 5.8. TEM de material modificado con hule: 20% BPB260 y 80% estireno. Sin nitróxido.

Sin embargo, al incrementar la cantidad de nitróxido en los hules polibutadienos, se obtiene un material que forma morfologías autoensambladas del tipo lamelar y que es translúcido como es el caso del hule BPB50F con el estireno tal y como se ve en la Figura 5.9. El alto grado de funcionalidad por los grupos nitróxidos y el control cinético permite un ordenamiento de las cadenas para finalmente formar morfologías lamelares del orden de 25 nm aproximadamente. No obstante, si el grado de funcionalización del grupo nitróxido disminuye, como es el caso del hule polibutadieno BPB260F, la morfología que se presenta es del tipo core-shell (núcleo-corza) con tamaños de 200 nm aproximadamente tal y como se observa en la Figura 5.10. Como quiera que se funcione un hule polibutadieno con grupos nitróxidos para elaborar materiales modificados con este elastómero, se podrán obtener morfologías diferentes sin perder de vista el control cinético derivado de los grupos nitróxido.

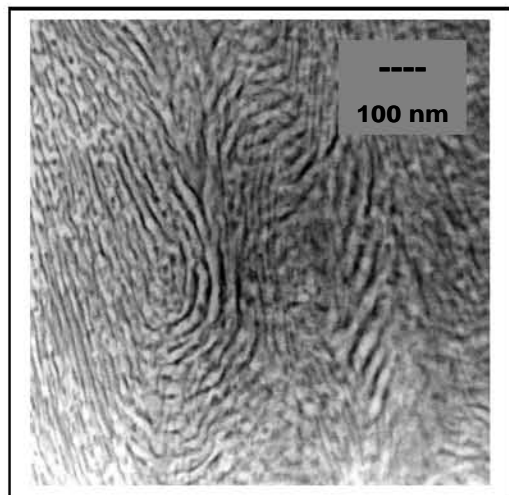


Figura 5.9. TEM de material modificado con hule: 20% BPB50F y 80% estireno. Concentración de nitróxido $22.938 \times 10^{-3} M$.

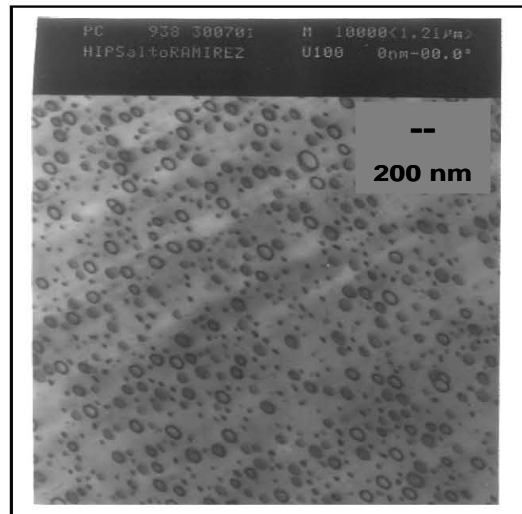
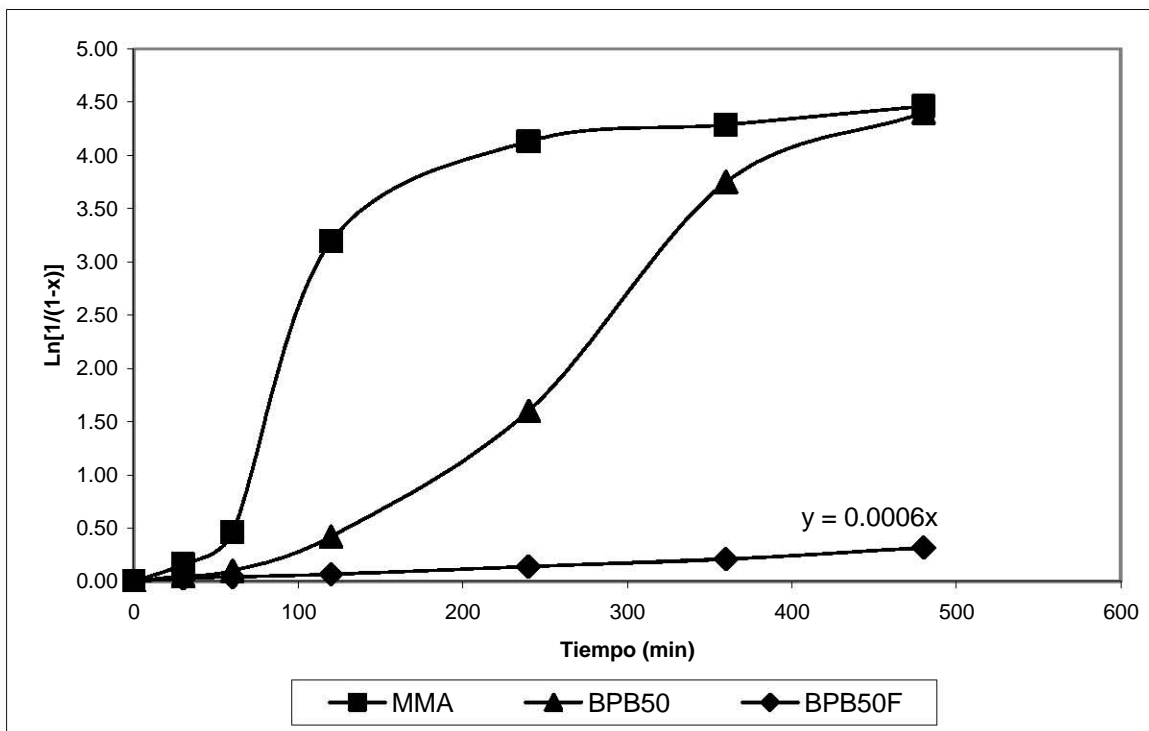


Figura 5.10. TEM de material modificado con hule: 20% BPB260F y 80% estireno. Concentración de nitróxido $6.808 \times 10^{-3} M$.

5.2.4. Estudio de injerto del monómero metacrilato de metilo en el hule polibutadieno BPB50.

El análisis de las reacciones de injerto de un monómero más hidrofílico como es el caso del metacrilato de metilo, muestra comportamientos interesantes desde un punto de vista cinético. En la Gráfica 5.12 se muestra la conversión logarítmica en función del tiempo para cada una de las reacciones de injerto efectuadas al hule BPB50 con metacrilato de metilo en masa. En el caso de la cinética de homopolimerización del metacrilato de metilo iniciado térmicamente es clara la presencia del efecto gel a tiempos cortos de reacción que es típico para este sistema en especial. Sin embargo, para las reacciones de injerto del monómero MMA que contienen hule de bajo peso molecular BPB50 funcionalizado y sin funcionalizar con grupos nitróxidos parecen atenuar este fenómeno diluyendo al MMA.

Cuando el hule sin funcionalizar con grupos nitróxidos BPB50 se hace reaccionar con el MMA en masa existe una incompatibilidad visible, se separan las fracciones del hule y la del polímero, pero se observa aún así el efecto gel en la proporción del MMA que no ha sido injertado y que polimeriza libremente en una fase completamente separada. Mientras tanto, para la reacción de injerto del MMA y el hule polibutadieno funcionalizado con grupos nitróxidos BPB50F se observa una fase homogénea compuesta por el monómero, el polímero formado y el hule polibutadieno. De alguna manera, los grupos nitróxidos que están anclados químicamente en el polibutadieno hacen un poco más polar a este elastómero mejorando la compatibilidad entre el monómero y el polímero del MMA producido. En este último caso se puede observar un crecimiento prácticamente lineal en la conversión logarítmica, esto posiblemente indicaría



Gráfica 5.12. Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB50 y BPB50F con el monómero de metacrilato de metilo en presencia de iniciación térmica a 125°C.

que el sistema está controlado, aunque a una rapidez de polimerización relativamente lenta y que además disminuye fuertemente el efecto gel.

Si analizamos estas reacciones de injerto, se observa en el caso de la homopolimerización del metacrilato de metilo que el peso molecular permanece constante a lo largo de la conversión como se encuentra en la Figura 5.11, en la Tabla 5.8 y en la Gráfica 5.13 presentando una sola distribución. Esto concuerda con las tendencias de los pesos moleculares reportados para las cinéticas que presentan las reacciones de polimerización convencionales, en donde están presentes las reacciones de rompimiento de cadena y las polidispersidades son superiores a 1.5.

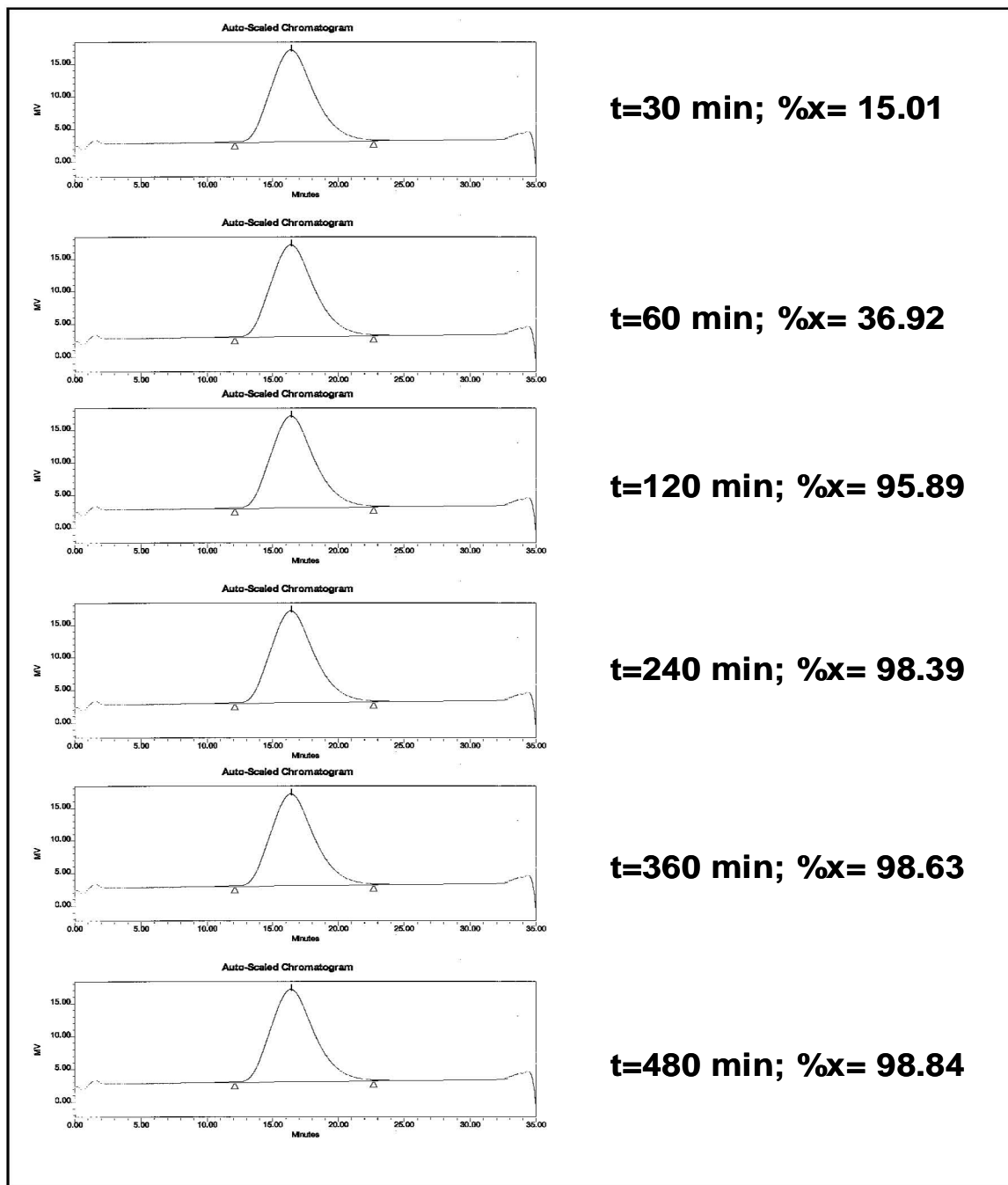
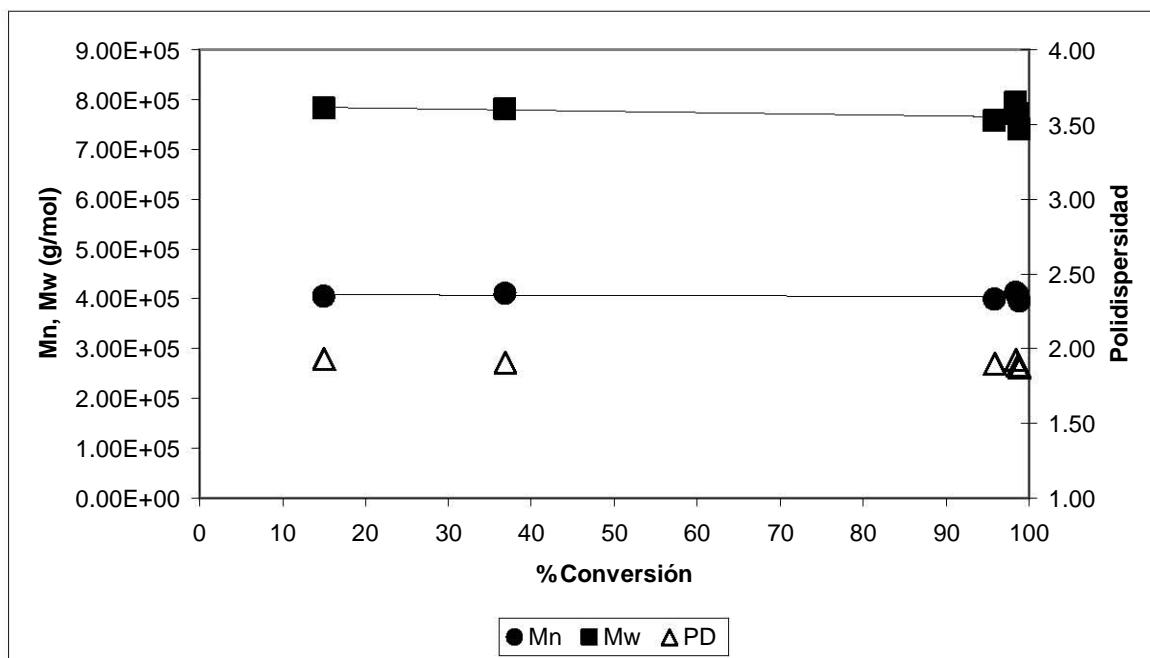


Figura 5.11. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de homopolimerización del metacrilato de metilo con autoiniciación térmica a 125°C.

Tabla 5.8. Pesos moleculares y polidispersidades para la homopolimerización del metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
MMA-1 (30 min)	405,100	782,248	1.931
MMA-2 (60 min)	410,529	781,237	1.903
MMA-3 (120 min)	398,767	756,860	1.898
MMA-4 (240 min)	412,325	794,138	1.926
MMA-5 (360 min)	408,934	770,432	1.884
MMA-6 (480 min)	395,516	740,801	1.873

Nota: El equipo GPC alcanza a definir una sola distribución.



Gráfica 5.13. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de homopolimerización del metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.

En el caso de las reacciones de injerto del monómero MMA con el hule polibutadieno BPB50 sin funcionalizar se ve claramente que el monómero de metacrilato de metilo no se está injertando en su gran parte en el hule sino que homopolimeriza en una fase separada como se ve en la Figura 5.12, en la Tabla 5.9 y en la Gráfica 5.14. Esto refuerza la idea de la incompatibilidad existente entre el polímero de metacrilato de metilo y el hule polibutadieno libre de grupos nitróxidos.

Tabla 5.9. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50 con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB50 (0 min)	7,410	8,441	1.139
BPB50-MMA-1 (30 min)	440,852	804,555	1.825
	7,524	8,457	1.124
BPB50-MMA-2 (60 min)	439,995	824,111	1.873
	8,125	9,059	1.115
BPB50-MMA-3 (120 min)	448,326	851,371	1.899
	7,856	8,869	1.129
BPB50-MMA-4 (240 min)	446,375	818,652	1.834
	8,322	9,221	1.108
BPB50-MMA-5 (360 min)	449,524	807,795	1.797
	8,169	9,844	1.205
BPB50-MMA-6 (480 min)	442,1923	801,252	1.812
	8,256	9,998	1.211

Nota: El equipo GPC alcanza a definir dos distribuciones.

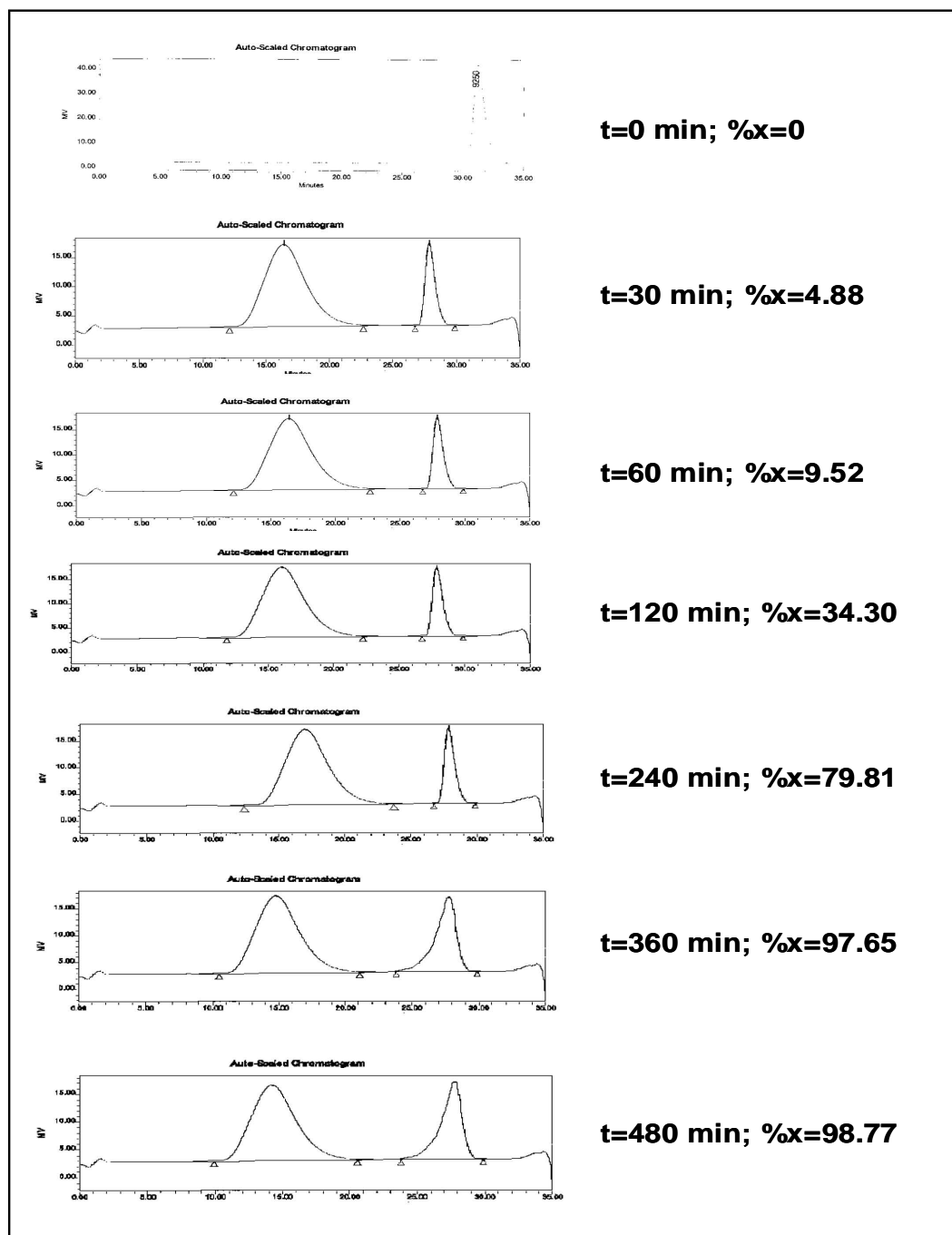
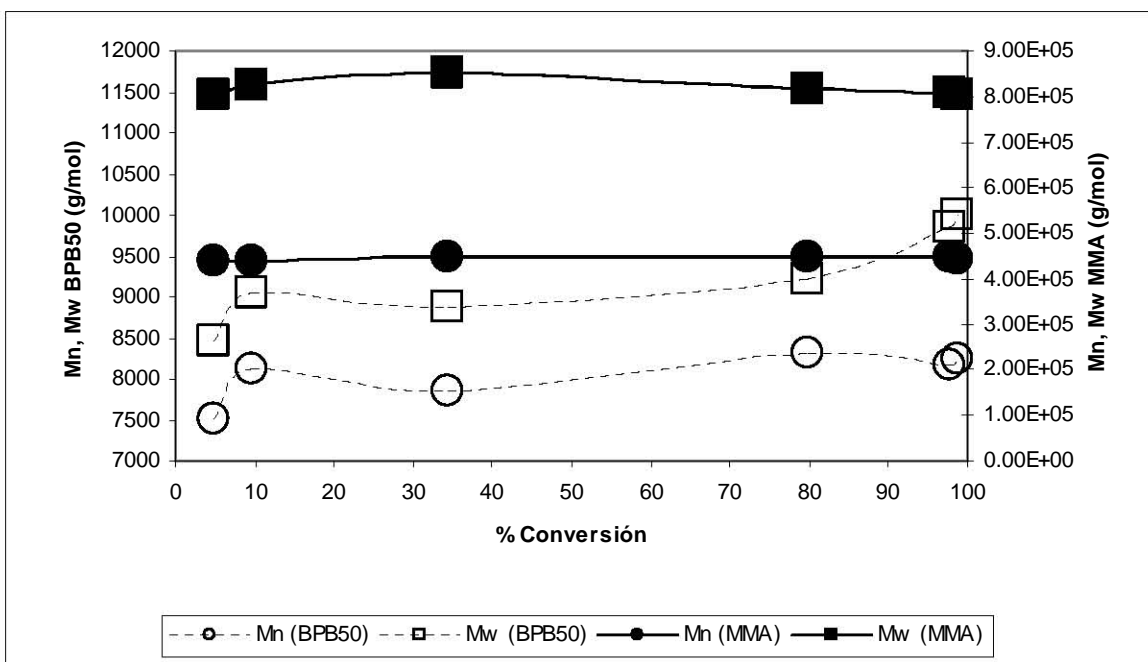


Figura 5.12. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB50 sin funcionalizar con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.



Gráfica 5.14. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50 en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.

Para el caso del hule polibutadieno BPB50F funcionalizado con grupos nitroxidos el comportamiento es muy parecido a las distribuciones de los pesos moleculares del monómero de estireno. En la Figura 5.13, Tabla 5.10 y Gráfica 5.15, se presentan crecimientos lineales del peso molecular en función de la conversión, pero con polidispersidades muy altas, alrededor de 4. Estas polidispersidades altas indican que existe una mezcla de especies poliméricas con diferentes tamaños moleculares, pero el crecimiento de sus injertos a través del monómero vinílico está controlado. No obstante, la rapidez de polimerización para este tipo de hule es relativamente baja.

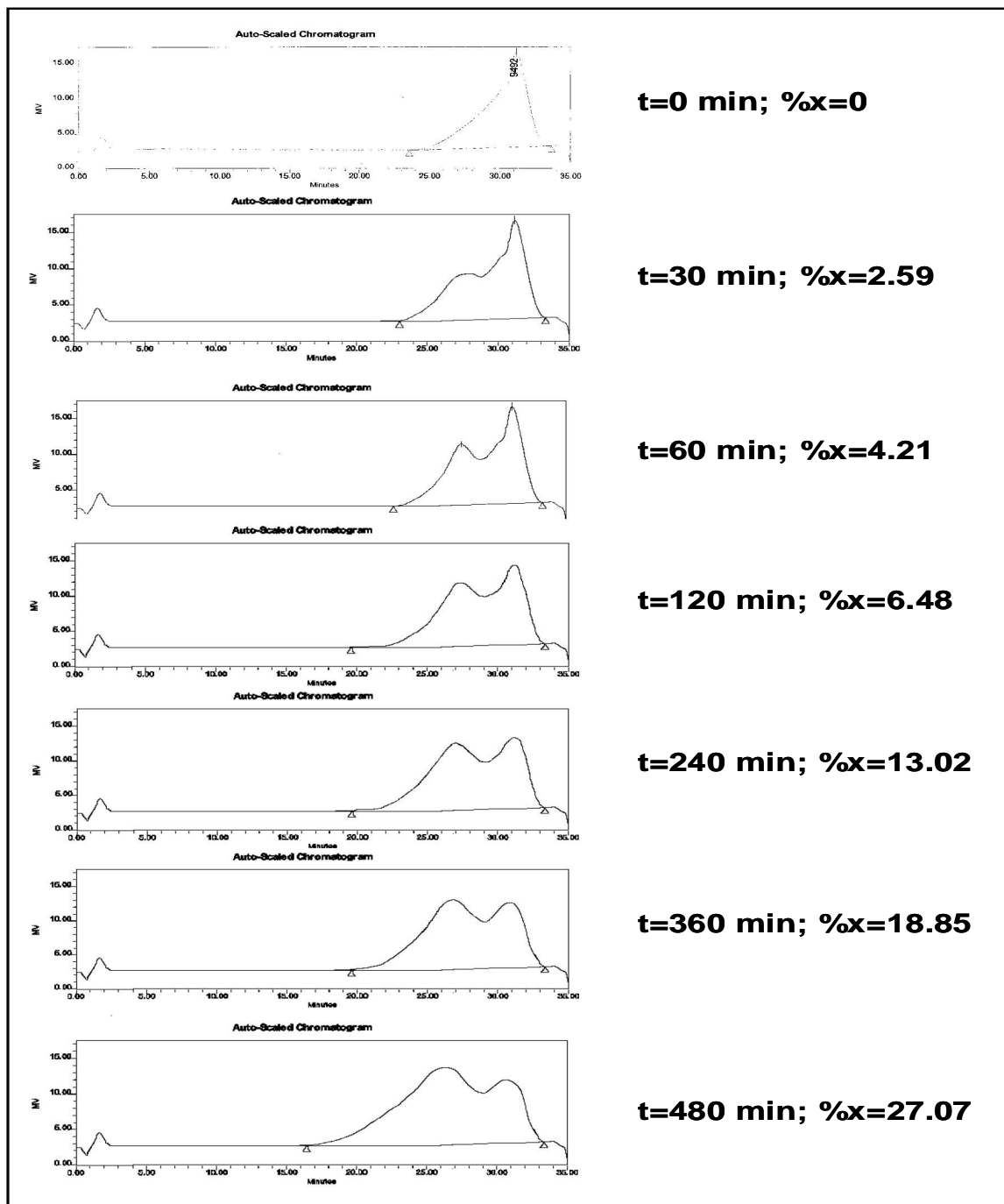
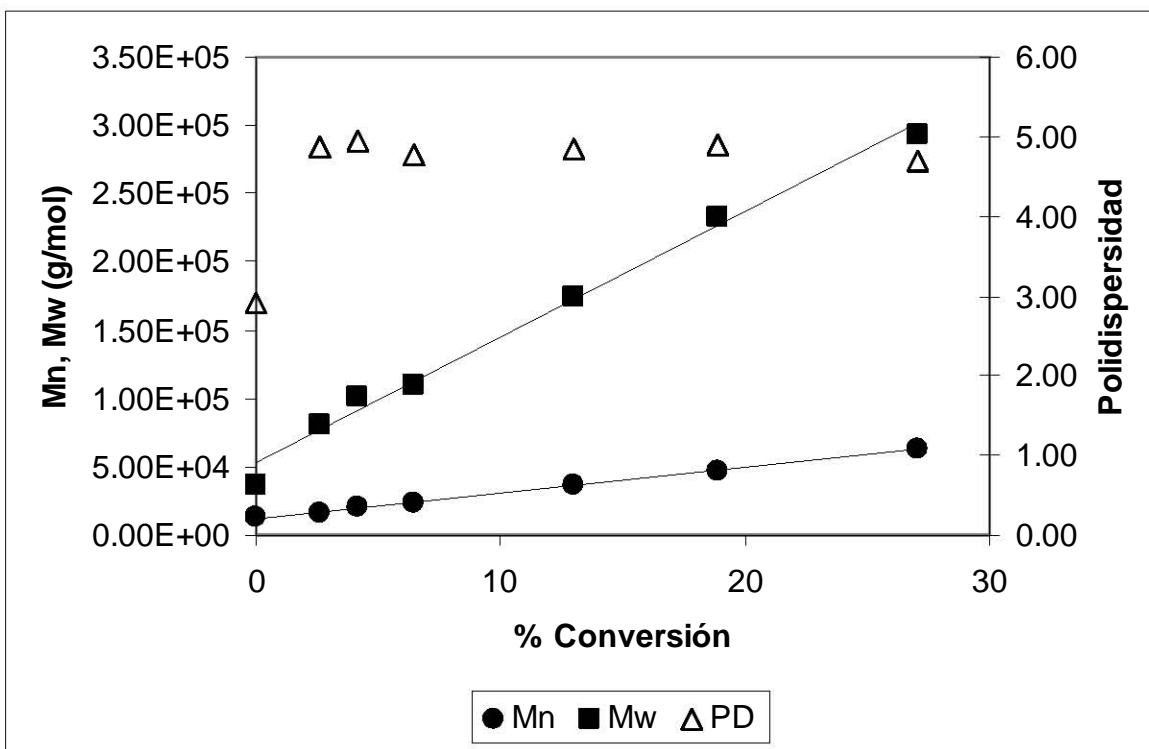


Figura 5.13. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB50F funcionalizado con nitróxido y con auto iniciación térmica a 125°C.

Tabla 5.10. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB50F con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB50F (0 min)	12,670	37,044	2.924
BPB50F-MMA-1 (30 min)	16,597	80,711	4.863
BPB50F-MMA-2 (60 min)	20,263	100,363	4.953
BPB50F-MMA-3 (120 min)	23,115	110,536	4.782
BPB50F-MMA-4 (240 min)	35,891	174,143	4.852
BPB50F-MMA-5 (360 min)	47,536	233,069	4.903
BPB50F-MMA-6 (480 min)	62,325	292,803	4.698

Nota: El equipo GPC no alcanza a definir las dos distribuciones.

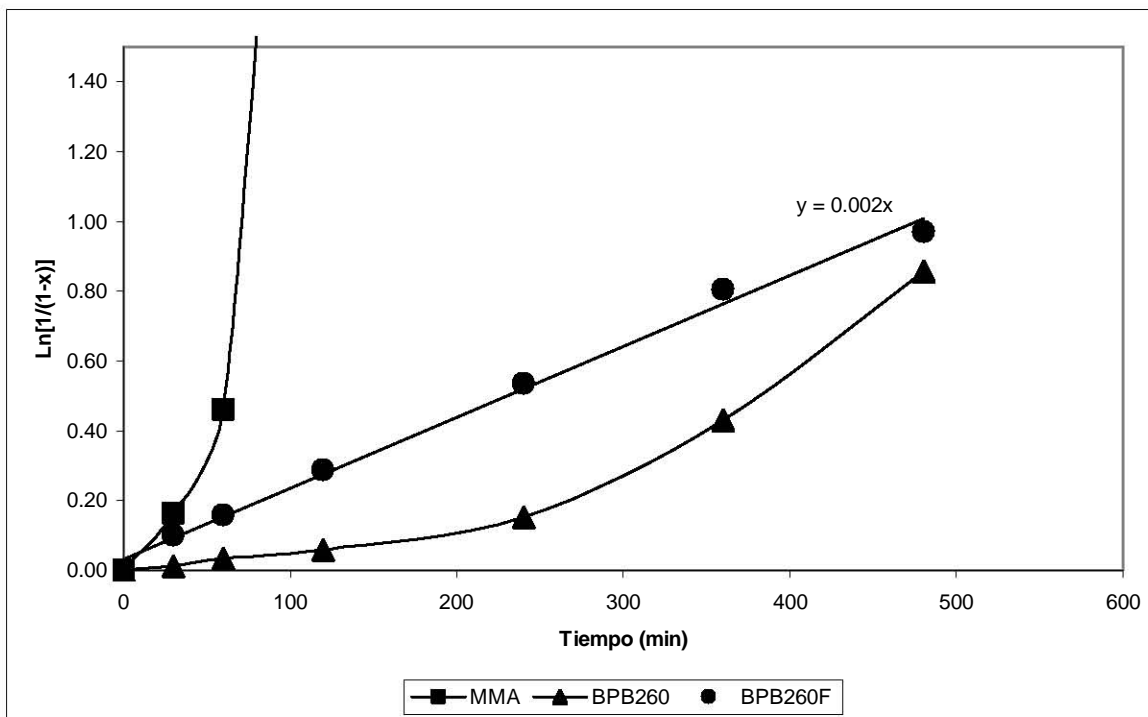


Gráfica 5.15. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB50F en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.

5.2.5. Estudio de injerto del monómero metacrilato de metilo en el hule polibutadieno BPB260.

En este caso, el comportamiento de este hule cuando se injerta con metacrilato de metilo es similar en ciertos aspectos al del estireno. En la Gráfica 5.16 se observa claramente el efecto gel que surge cuando homopolimeriza el MMA con un incremento en la rapidez de polimerización a tiempos cortos. Es claro, además, el incremento en la rapidez de polimerización cuando se emplea un hule funcionalizado con grupos nitróxidos en comparación al hule que no los contiene. Esto por lo visto, es similar al fenómeno observado con el monómero de estireno y el hule BPB260F, en donde existe aparentemente un incremento en la rapidez de polimerización por el efecto de una constante de rapidez de mejoramiento k_H que puede provenir del mismo nitróxido del hule. Desafortunadamente, para el caso del metacrilato de metilo no existe una ruta mecanística estudiada para la producción de radicales por iniciación térmica, a pesar de que es un tanto obvia la generación de dichos radicales por las conversiones que se presentan en este estudio. Sin embargo, puede quedar establecida la existencia de algún mecanismo en donde los grupos nitróxidos incrementen la rapidez de polimerización en este hule funcionalizado con el monómero de metacrilato de metilo como se encuentra en la Gráfica 5.16.

Por otro lado, en la Figura 5.14, en la Tabla 5.11 y en la Gráfica 5.17, no se observa un control en el crecimiento de las cadenas de polímero durante el injerto del metacrilato de metilo en el hule BPB260. Se distinguen dos distribuciones claras en sus pesos moleculares, que se pueden atribuir a que el metacrilato de metilo está polimerizando por aparte del hule polibutadieno.



Gráfica 5.16. Cinética de injerto para los hules polibutadieno BPB260 y BPB260F con el monómero de metacrilato de metilo en presencia de iniciación térmica a 125°C.

Solamente una cantidad relativamente pequeña está reaccionando con el hule polibutadieno de acuerdo a las proporciones de las áreas de las distribuciones presentadas y que se logran distinguir al final de las reacciones. Además, los pesos moleculares para cada una de las distribuciones permanecen constantes a lo largo de la reacción de injerto como se muestra en la Gráfica 5.17. Esto como ya se ha mencionado anteriormente, es un buen indicio de que el crecimiento no está siendo controlado durante la polimerización del metacrilato de metilo con el hule BPB260 sin funcionalizar.

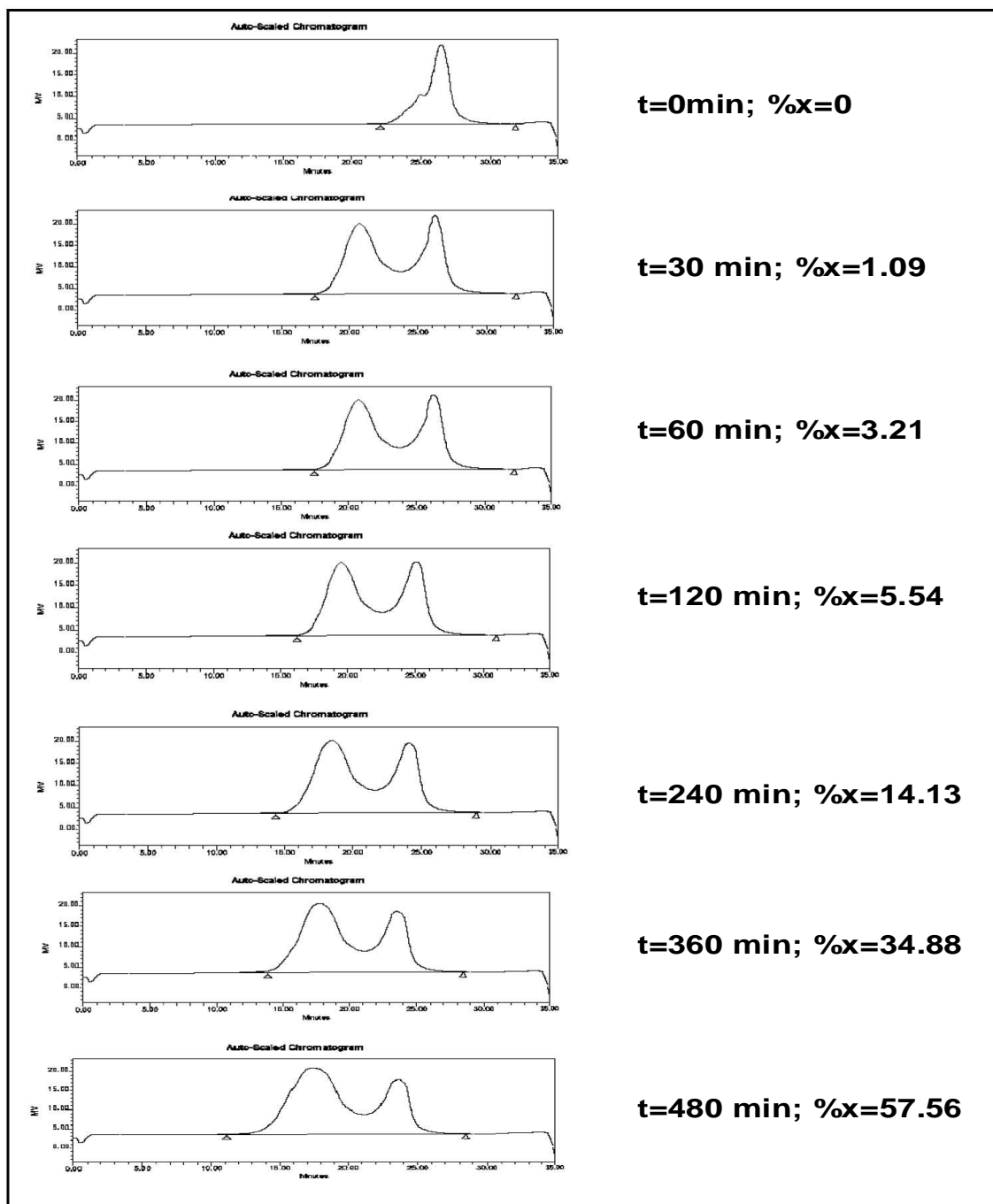
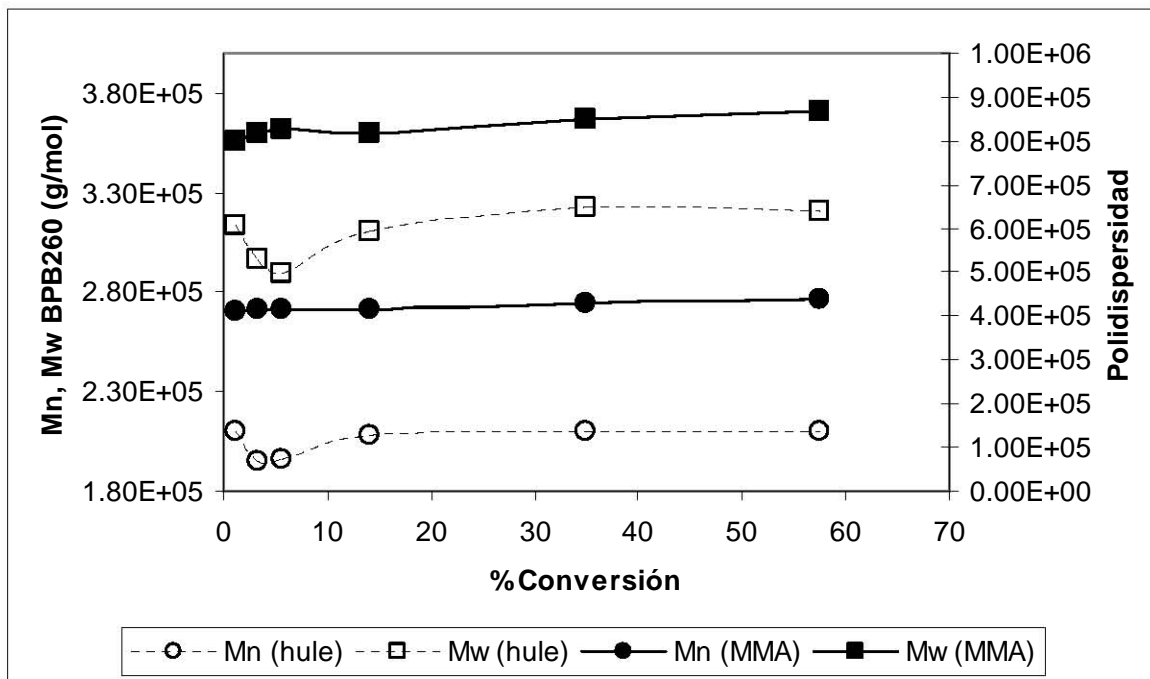


Figura 5.14. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB260 sin funcionalizar con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.

Tabla 5.11. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260 con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB260 (0 min)	168,322	254,166	1.51
BPB260-MMA-1 (30 min)	210,387	313,477	1.49
	409,893	799,291	1.95
BPB260-MMA-2 (60 min)	195,385	296,985	1.52
	415,691	818,911	1.97
BPB260-MMA-3 (120 min)	195,890	289,917	1.48
	414,845	825,542	1.99
BPB260-MMA-4 (240 min)	208,582	310,787	1.49
	413,817	819,358	1.98
BPB260-MMA-5 (360 min)	210,583	322,192	1.53
	430,826	848,727	1.97
BPB260-MMA-6 (480 min)	209,674	320,801	1.53
	437,081	869,791	1.99

Nota: El equipo GPC alcanza a definir dos distribuciones.



Gráfica 5.17. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260 en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.

Sin embargo, para el caso de las reacciones que contienen al hule polibutadieno funcionalizado BPB260F se observa claramente en la Gráfica 5.16 (ver página 174) una rapidez de polimerización logarítmica lineal, que aunado a un crecimiento lineal del peso molecular en función de la conversión de acuerdo a la Tabla 5.12, Figura 5.15 y Gráfica 5.18 indican que el crecimiento del injerto del metacrilato de metilo está controlado.

Tabla 5.12. Pesos moleculares y polidispersidades para la polimerización del hule BPB260F con metacrilato de metilo e iniciación térmica a 125°C.

Identificación	Mn	Mw	Polidispersidad
BPB260F (0 min)	287,805	743,400	2.583
BPB260F-MMA-1 (30 min)	306,748	1,354,599	4.416
BPB260F-MMA-2 (60 min)	309,013	1,375,726	4.452
BPB260F-MMA-3 (120 min)	314,862	1,384,763	4.398
BPB260F-MMA-4 (240 min)	323,527	1,426,107	4.408
BPB260F-MMA-5 (360 min)	328,624	1,426,557	4.341
BPB260F-MMA-6 (480 min)	331,738	1,444,056	4.353

Nota: El equipo GPC no alcanza a definir las dos distribuciones.

Para este mismo caso, como se observa en la Gráfica 5.16, la rapidez de polimerización a tiempos cortos es mayor cuando se tiene un hule funcionalizado BPB260F con grupos nitróxidos que cuando carece completamente de ellos BPB260. Al no haber separación de fases en el hule BPB260F en presencia del monómero de metacrilato de metilo, una de las razones por el cual la rapidez de polimerización podría ser mayor debido el efecto gel, forja el hecho a la posibilidad de un efecto fuerte de la constante de “mejoramiento”. Este fenómeno origina ciertas especies que junto con el

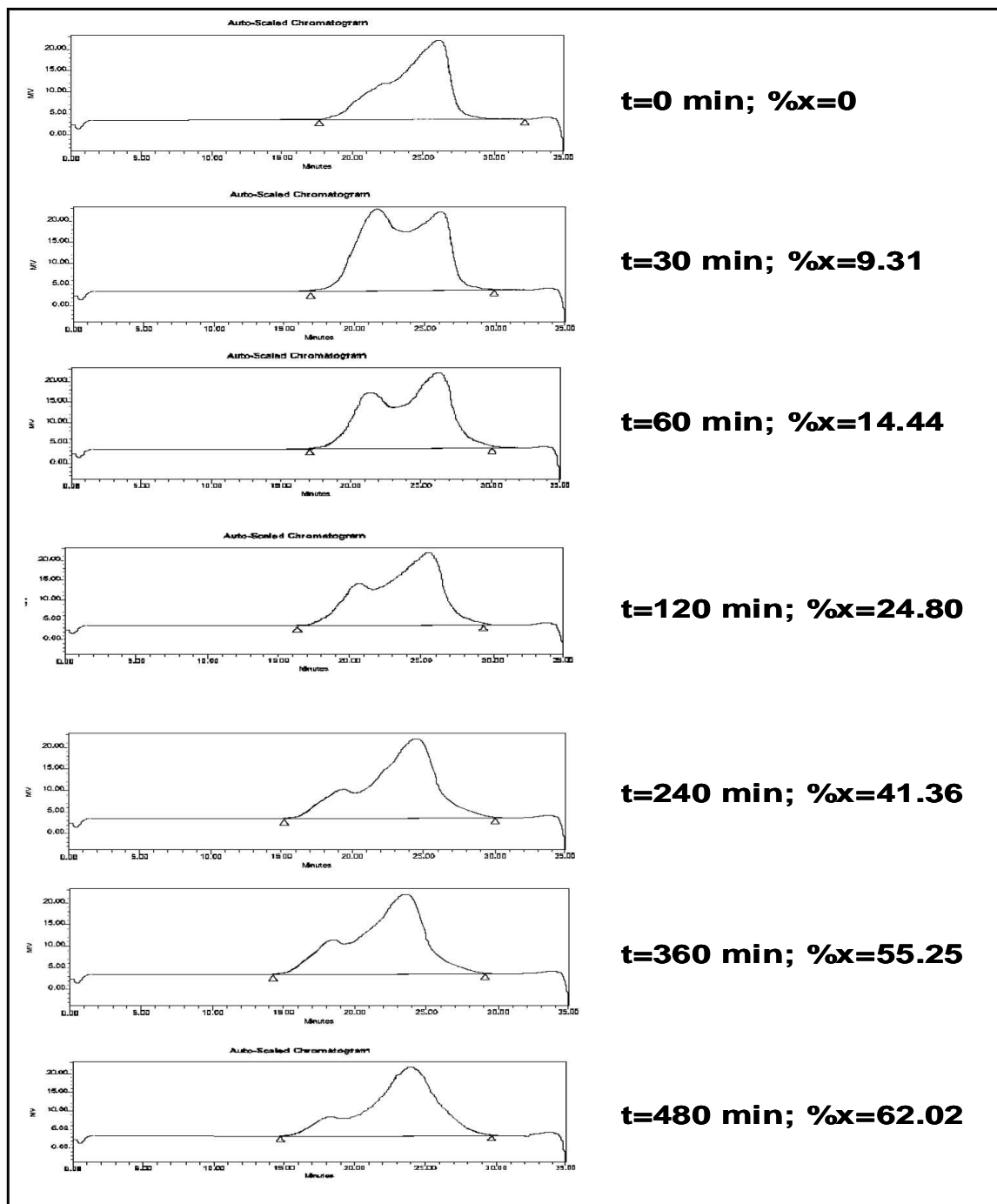
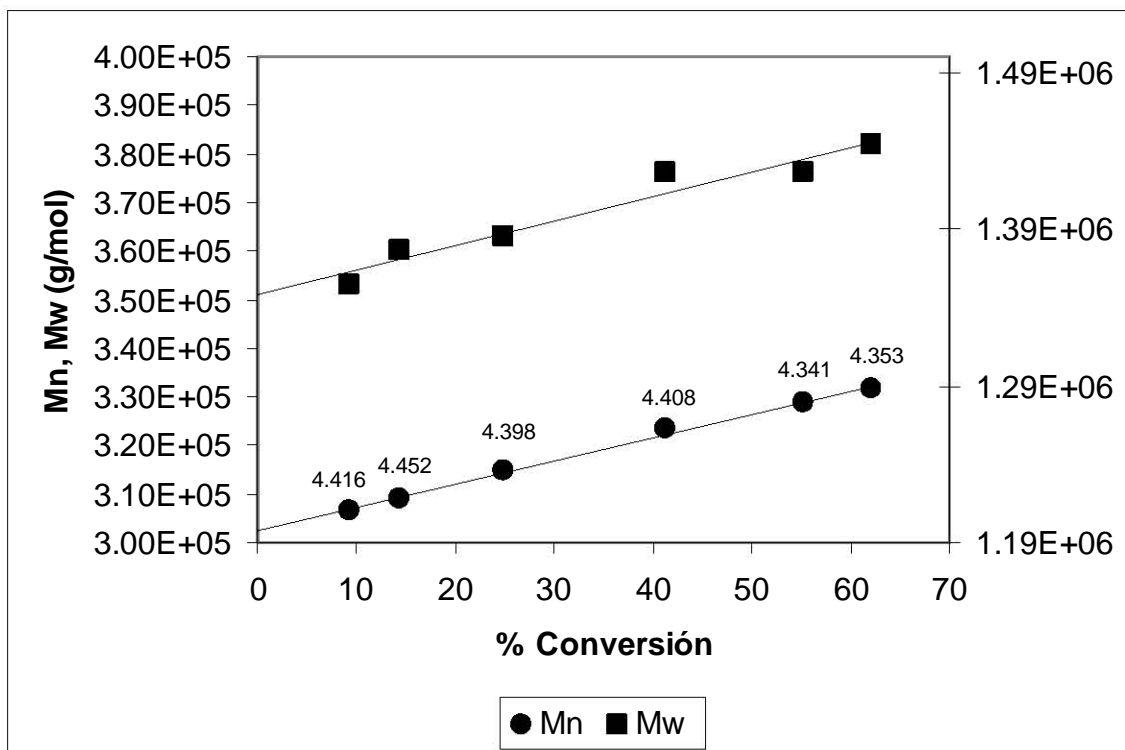


Figura 5.15. Distribución de pesos moleculares de intermediarios durante el proceso de injerto del metacrilato de metilo en hule BPB260F funcionalizado con nitróxido y con autoiniciación térmica a 125°C.



Gráfica 5.18. Pesos moleculares y polidispersidades para la reacción de injerto del hule BPB260F en metacrilato de metilo con iniciación térmica a 125°C.

nitróxido pueden producir radicales libres que incrementen la rapidez de polimerización, pero sin perder su carácter viviente.

No obstante, la cinética de reacción entre el hule BPB260 sin funcionalizar con grupos nitróxidos y el metacrilato de metilo es muy lenta inicialmente, pero después de un tiempo se observa el efecto gel por la separación de fases que se presenta en este hule durante la reacción, tal y como sucede con el hule BPB50 en presencia del mismo monómero.

Finalmente, estos materiales no se analizaron en microscopía electrónica TEM porque presentaron propiedades mecánicas débiles, es decir, fueron quebradizos.

Conclusiones y sugerencias

En base a los resultados obtenidos por los espectros de infrarrojo fue posible funcionalizar los hules polibutadienos BPB50 y BPB260 con grupos nitróxidos en cantidades del 5.83 %(p/p) y 1.60 %(p/p) respectivamente con una eficiencia de funcionalización de aproximadamente 40% para ambos hules. La cuantificación del nitróxido unido químicamente a los hules fue calculado de acuerdo a la disminución de las bandas del espectro de IR que pertenecen a los grupos insaturados del polibutadieno.

Las reacciones de injerto del monómero de estireno a los hules presentan diferentes comportamientos en sus cinéticas y en la evolución de la distribución de pesos moleculares conforme se va consumiendo el monómero. Esta conducta varía de acuerdo a la naturaleza de cada uno de los hules, principalmente por la cantidad de grupos nitróxidos anclados químicamente y por la naturaleza del monómero.

No se observa variación en la cinética de injerto de estireno con hule BPB50F en presencia de grupos nitróxido comparado con el injerto en ausencia de grupos nitróxido. Tal observación está acorde con lo reportado en la bibliografía, en donde la velocidad de polimerización es constante para ambos sistemas con presencia y ausencia de grupos controladores. Esto se demostró al

asumirse un estado quasi estacionario (QSSA) para los radicales libres y por la condición del estado de quasi equilibrio para los grupos nitróxidos. En base a estas suposiciones cinéticas se encontraron similitudes en el caso de la homopolimerización del estireno autotérmicamente propuesto por Mayo, y el modelo por Hamielec, en donde la conversión logarítmica depende de la concentración del monómero a una potencia de $3/2$.

Si se comparan las distribuciones de los pesos moleculares de ambos hules BPB50 y BPB50F a lo largo de todo el tiempo de reacción de injerto con el monómero de estireno, se observa claramente una separación de fases en el hule BPB50 que carece de funcionalización de grupos nitróxidos. Esto indica que solamente una pequeña porción del polímero está injertado en el hule. Sin embargo, para el caso del hule BPB50F que está funcionalizado con nitróxidos, parece que hay una cantidad relativamente alta de polímero injertado en el hule y que es detectado por la desaparición de la curva del hule original al inicio de la reacción.

Además, existe evidencia de una polimerización controlada durante el injerto del monómero de estireno a los hules BPB50F presentándose crecimientos de pesos moleculares lineales en función de la conversión, pero con polidispersidades altas que se desarrollan por la presencia de un hule inicialmente funcionalizado que contiene una distribución de cadenas de hule con diferentes tamaños. Para estos polímeros en especial, el control cinético en el injerto del estireno produce un material translúcido con una morfología autoensamblada del tipo lamelar.

Por otro lado, las reacciones de injerto para el hule BPB50 que no contienen grupos nitróxidos, presentan pesos moleculares constantes a lo largo de su conversión, esto es típico para los polímeros que carecen de un control en su

crecimiento y existen altas probabilidades de reacciones de terminación irreversibles, lo que produciría materiales con separaciones de fases tipo salami por el bajo nivel de injerto.

Cuando se emplean otros hules como el BPB260 y BPB260F con cantidades menores de nitróxido funcionalizado existe un comportamiento cinético diferente al observado para el hule BPB50F. Principalmente, la velocidad de polimerización es mayor durante el injerto al hule funcionalizado BPB260F que cuando tenemos al hule ausente de grupos nitróxidos BPB260. Esto se puede atribuir en primera instancia a dos fenómenos que ya han sido reportados en la bibliografía como pueden ser:

1. La presencia de un incremento en la velocidad de mejoramiento R_H para producir radicales iniciadores.
2. La presencia de una cantidad mayor de radicales iniciadores de aproximadamente un 62.18% que se encuentran en exceso y que no pueden ser controlados por el nitróxido.

Cuando se cambia la naturaleza de un monómero más polar como es el caso del metacrilato de metilo para llevar a cabo las reacciones de injerto en los diferentes hules, se observan situaciones diversas: la homopolimerización térmica produce el fenómeno del efecto gel, que también se logra observar cuando se utilizan ambos hules BPB50 y BPB260 sin funcionalizar con nitróxidos. En estos hules que carecen de nitróxidos se separan dos fases, una de polibutadieno y otra de metacrilato de metilo. Además, una muy pequeña parte del metacrilato de metilo se logra injertar en el polibutadieno que es detectado por las variaciones en las distribuciones de los pesos moleculares.

Asimismo, sus pesos moleculares se mantienen prácticamente constantes durante las reacciones de injerto indicando de alguna manera que este tipo de sistemas no presenta un crecimiento controlado. De este modo, debido a las separaciones de fases, el material obtenido es altamente quebradizo.

Si se utilizan hules polibutadienos funcionalizados como es el caso del BPB50F y BPB260F con injertos de metacrilato de metilo, se presentan en primera instancia cinéticas muy lentas para ambos casos y una mejor compatibilidad entre el *polibutadieno/monómero/polímero de metacrilato de metilo*. En las distribuciones de pesos moleculares para estos materiales se detectan inserciones del polímero de metacrilato de metilo al hule polibutadieno por las desapariciones de las curvas de pesos moleculares originales del hule polibutadieno funcionalizado que se desplaza formando nuevas especies polibutadieno-*g*-polimetacrilato de metilo. Asimismo, la presencia de cinéticas logarítmicas lineales durante el proceso de injerto de este monómero, ameritan un crecimiento controlado de las cadenas de polímero, pero con polidispersidades altas por la presencia inicial de una distribución de cadenas de hule funcionalizadas con diferentes tamaños.

Para proseguir este trabajo en un futuro es importante considerar algunos criterios, entre uno de ellos se puede citar el uso de reactores más eficientes para las reacciones de injerto. Los viales que se emplearon como pequeños reactores tienen deficiencias que se pueden atribuir a la existencia de gradientes de temperatura radiales producidos por la falta de agitación. Esto conlleva a una distribución de resultados de diferente índole como podrían ser la conversión, distribución de pesos moleculares y distribuciones de injerto en el polímero, entre otros. Todas estas variables son afectadas por las constantes de rapidez de reacción debido a los cambios en la temperatura experimentados

por estos gradientes térmicos. El corroborar los resultados obtenidos con un buen sistema de reacción bien agitado y con un buen control térmico enriquecería este trabajo experimental.

Sería interesante determinar los pesos moleculares por GPC en un equipo que tuviera un detector de UV para poder relacionar las distribuciones de los pesos moleculares de las especies de polibutadieno que contienen los enlaces de carbono insaturados con aquellas medidas con el índice de refracción. Sobretudo, con esta técnica podríamos discernir entre las especies de homopoliestireno que no están siendo controlados e injertadas por el nitróxido.

Bibliografía

1. Staudinger, H., *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose*, Springer, 1932.
2. Ostromislensky, J. J., US Patent 2 688 806, 1954.
3. Amos, J. L.; Mc Intire, O. R. and McCurdy, J. L., US Patent 2 694 692, 1954; Amos, J. L., *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 1, 1974.
4. Calvert, W. C., US Patent 2 908 661, 1959; Calvert, W. C., US Patent 3 238 275, 1966.
5. Pavelich, W. A., *A Path to ABS Thermoplastics, in High Performance Polymers: Their Origin and Development*, ed. Seymour, R. B. and Kirshenbaum, G. S., Elsevier, New York, 1986, p. 125.
6. Georges, Michel, K.; Veregin, Richard, P.N.; Kazmaier, Peter, M; Hamer, Gardon, K., US Patent 5 322 912, 1994.
7. Webster, O. *Science*, 1991, 251, p. 887.
8. Szwarc, M., *Nature*, 1956, 176, p. 1168.
9. Quirk, R.; Lee, B., *Polym. Int.*, 1992, 27, p. 359.
10. Matyjaszewski, K., *J. Phys. Org. Chem.*, 1995, 8, p. 197.
11. Matyjaszewski, K., Ed. *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.
12. Matyjaszewski, K.; Lin, C-H., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **47**, 1991, p.221
13. Müller, A. H. E.; Zhuang, R.; Yan, D.; Litvinienko, G., *Macromolecules*, 1995, 28, p. 4326.
14. Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1997, 38 (1), p. 6; Matijaszewski, K., *J. Phys. Org. Chem.*, 1995, 8, p. 197.
15. Odian, G., Principles of Polymerization, 3a ed., Ed. John Wiley & Sons inc., 1991, USA, p. 768.
16. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
17. Ziegler, K., *Angew. Chem.*, 1936, 49, p. 493.
18. Abkin, A.; Medvedev, S., *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, p. 286.
19. Morton, M., *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New York, 1983, p. 9.
20. Faust, R.; Fehérvári, A.; Kennedy, J. P., *J. Macromol. Sci-Chem.*, 1982-

- 83, A18, p. 1209.
21. Kennedy, J. P.; Kelen, T.; Tüds, F., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1982-83, A18, p. 1189.
 22. Kennedy, J. P.; Iván, B., *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers, Munich, New York, 1992, p.31-35.
 23. Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, p. 5706.
 24. Miyamoto, M.; Sawamoto, M; Higashimura, T., *Macromolecules*, 1984, 17, p. 265.
 25. Faust, R.; Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, 1986, 15, p. 317.
 26. Mishra, M. K.; Kennedy, J. P., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1987, A24, p. 933.
 27. Kaszas, G.; Puskas, J. E.; Chen, C. C.; Kennedy, J. P., *Macromolecules*, 1990, 23, p. 3909.
 28. Grubbs, R. H.; Gilliom L. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, p. 733.
 29. Murdzek, J. S.; Schrock, R. R., *Macromolecules*, 1987, 20, p. 2640.
 30. Novak, B. M.; Grubbs, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, p. 7542.
 31. Asano, S.; Aido, T.; Inoue, S. K., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, p. 1148.
 32. Faust, R.; Kennedy, J. P., *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1987, 25, p. 1874.
 33. Penczek, S.; Kubisa, P., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J. I. (Ed.), Wiley Interscience, New York, 1989, Suppl. Vol., p. 380.
 34. Matyjaszewski, K., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31, p. 995.
 35. Goethals, E. J.; D'Haese, F.; DeClerq, R.; Van Meirvenne, D., *Polym. Prepr.*, 1988, 29 (2), p. 61.
 36. Harwood, H. J., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Koschwitz, J. I. (Ed.), Wiley Interscience, New York, 1989, Suppl. Vol., p. 429.
 37. Veregin, R. P. N.; Georges, M. K.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., *Macromolecules*, 1993, 26, p. 5316.
 38. Endo, M.; Aida, T.; Inoue, S., *Macromolecules*, 1987, 20, p. 2983.
 39. Sigwalt, P., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1991, 47, p. 179.
 40. Cho, C. G.; Feit, B. A.; Webster, O. W., *Macromolecules*, 1990, 23, p. 1918.
 41. Lochmann, L.; Janota, M.; Machova, L; Vlcek, P., *Polym. Prepr.*, 1988, 29 (2), p. 29.

42. Penczek, S.; Szymanski, R., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1992, 60, p. 65.
43. Quirk, R. P.; Lee, B. B., *Polym. Int.*, 1992, 27, p. 359.
44. Hsieh, H. L.; Quirk, R. P., *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996, p. 89.
45. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, p. 117; Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 1995, 28, p. 7901.
46. Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 1994, 27, p. 638.
47. Iván, B., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1993, 67, p. 311.
48. Iván, B., *Macromol. Symp.*, 1994, 88, p. 201.
49. Matyjaszewski, K., *Controlled Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K. Ed., ACS, Washington, D. C., 1998, Vol. 685.
50. Matyjaszewski, K., *Macromol. Symp.*, 1996, 111, p. 47.
51. Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, p. 305.
52. Gold, L., *Chem. Phys.*, 1958, 28, p. 91.
53. Szwarc, M., *Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Process*, Ed. Wiley, New York, 1968.
54. Penczek, S.; Kubisa, P.; Matyjaszewski, K., *Adv. Polym. Sci.*, 1985, 68/69, p.1.
55. Sogah, D. Y.; Hertler, W. R.; Webster, O. W.; Cohen, G. M., *Macromolecules*, 1988, 20, p. 1473.
56. Teyssie, P., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, 32, p. 61.
57. Kunkel, D.; Muller, A. H. E.; Janata, M.; Lochman, L., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 60, p. 315.
58. Faust, R.; Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, 1986, 15, p.317.
59. Sawamoto, M., *Prog. Polym. Sci.*, 1991, 16, p. 111.
60. Matyjaszewski, K., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 54/55, p. 51.
61. Matyjaszewski, K., *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 1993, 31, p. 995.
62. Eastmond, G. C., *Comprehensive Chemical Kinetics*, Bamford, C. H.; Tipper C. F. H., Eds.; American Elsevier, New York, 1976, Vol. 14A.
63. Matyjaszewski, K., *Controlled/Living Radical Polymerization, Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, Matyjaszewski, K. Ed., ACS Symposium Series 768, Washington, D. C., 2000.
64. Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P., US Pat. 4 581 429, 1986.
65. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., *Macromolecules*, 1993, 26, p. 2987.
66. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou,

- Y., *ACS Symp. Ser.*, 1998, 685, p.225.
67. Benoit, D.; Chaplinski, V. ; Braslau, R.; Hawker, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, p. 3904.
68. Steenbock, M.; Klapper, M.; Mullen, K.; Bauer, C.; Hubrich, M., *Macromolecules*, 1998, 31, p. 5223.
69. Borsig, E.; Lazar, M.; Capala, M.; Florian, S., *Angew. Makromol. Chem.*, 1969, 9, p. 89.
70. Braun, D., *Macromol. Symp.*, 1996, 111, p. 63.
71. Otsu, T.; Yoshida, M., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, p. 127.
72. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, p. 7943.
73. Harwood, H. J.; Arvanitopoulos, L. D.; Greuel, M.P., *ACS Polymer Preprints*, 1994, 35 (2), p. 549.
74. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1997, 38 (1), p. 729.
75. Puts, R. D.; Sogah, D. Y., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 3323.
76. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., *Macromolecules*, 1995, 28, p. 1721.
77. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, p. 5614.
78. Matyjaszewski, K., *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, p. 3095.
79. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K., *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32, p. 895.
80. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K., *Adv. Mater.*, 1999, 32, p. 895.
81. Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D., *Polym. Bull.*, 1982, 6, p. 589.
82. Greszta, D.; D. Mardare; Matyjaszewski, K., *ACS Polym. Preprints*, 1994, 35 (1), p. 466.
83. Steenbock, M.; Klapper, M.; Muellen, K.; Pinhal, N.; Hubrich, M., *Acta Polym.*, 1996, 47, p. 276.
84. Harwood, H. J.; Christov, L.; Guo, M.; Holland, T. V.; Huckstep, A. Y.; Jones, D. H.; Medsker, R.E.; Rinaldi, P. L.; Soito, T.; Tung, D. S., *Macromol. Symp.*, 1996, 111, p. 25.
85. Mardare, D.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 1994, 27, p. 645.
86. Haddleton, D. M.; Hastings, J. J.; Hoearth, O. W.; Tann, S. M., *Polym. Prepr., (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1994, 35 (2), p. 566.
87. White, D.; Matyjaszewski, K., *J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem.*, 1997, 34, p. 221.
88. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. ; Wang, J. S., *Macromolecules*, 1995, 28, p. 2093.
89. Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Tang, S. H., *Macromolecules*, 1996,

- 29, p. 7717.
90. Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H., *Macromolecules*, 1998, 31, p. 5559.
 91. Fisher, H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, p. 1885.
 92. Litvinienko, G.; Müller, A. H. E., *Macromolecules*, 1997, 37, p. 1885.
 93. Catala, J. M.; Bubel, F.; Hammouch, S. O., *Macromolecules*, 1995, 28, p. 8441.
 94. Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Kobatake, S.; Yamada, B., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 6393.
 95. Greszta, D.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 7661.
 96. Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S.G.; Wei, M.; Woodworth, B. E., *Macromolecules*, 1998, 31, p. 5967.
 97. Matyjaszewski, K.; Oessens, V.; Nakagawa, Y.; Xia, J.; Qiu, J.; Gaynor, S.; Coca, S.; Jasieczek, C., *ACS Symp. Ser.*, 1998, 704, p. 16.
 98. Werrington, T.E.; Tobolsky, A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, p. 4510.
 99. Otsu, T.; Yoshida, M., *Makromol. Chem. Rapid. Comun.*, 1982, 3, p. 127.
 100. Otsu, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 2000, 38, 2121.
 101. Bledzki, A.; Braun, D.; Titzschkau, K., *Makromol. Chem.*, 1983, 184, p. 745.
 102. Crivello, J. V.; Lee, J. L.; Conlon, D. A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1986, 24, p. 1251.
 103. Chung, T. C.; Janvikul, W.; Lu, H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, p. 705.
 104. Druliner, J. D., *Macromolecules*, 1991, 24, p. 6079.
 105. Leon-Saenz, E. D.; Morales, G.; Guerrero-Santos, R.; Gnanou, Y., *Makromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, p. 74.
 106. Yamada, B.; Nobukane, Y.; Miura, Y., *Polym. Bull.*, 1998, 41, p. 539.
 107. Steenbock, M.; Klapper, M.; Mullen, K., *Makromol. Chem. Phys.*, 1998, 119, p. 763.
 108. Puts, R. D.; Sogah, D. Y., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 3323.
 109. Rizzardo, E.; Solomon, D. H., *Polym. Bull.*, 1979, 1, p. 529.
 110. Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H., *Macromolecules*, 1982, 15, p. 909.
 111. Hammouch, S. O.; Catala, J. M., *Makromol. Rapid Commun.*, 1996, 17, p. 149.
 112. Li, I. Q.; Howell, B. A.; Koster, R. A.; Priddy, D. B., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 8554.
 113. Moad, G.; Rizzardo, E., *Macromolecules*, 1995, 28, p. 8722.
 114. Odell, P. G.; Veregin, R. P. N.; Michalak, L. M.; Georges, M. K.,

- Macromolecules*, 1997, 30, p. 2232.
115. Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 5245.
116. Hawker, C. J.; Elce, E.; Dao, J.; Volksen, W.; Russell, T. P., Barclay, G. G., *Macromolecules*, 1996, 29, p. 2686.
117. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T., *Macromol. Symp.*, 1995, 95, p. 217.
118. Chong, Y. K.; Ercole, F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, 1999, 32, p. 6895.
119. Gerges, M. K.; Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; Saban, M., *Macromolecules*, 1994, 27, p. 7228.
120. Malmstrom, E. E.; Hawker, C. J.; Miller, R. D., *Tetrahedron*, 1997, 53, p. 15225.
121. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p. 5929.
122. Benoit, D.; Hath, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J., *Macromolecules*, 2000, 33, p. 363.
123. Maydunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H., *Macromolecules*, 2000, 333, p. 243.
124. Fisher, H., *Macromolecules*, 1997, 30, p. 5666.
125. Fisher, H., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, p. 1885.
126. Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Dao, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, p. 11467.
127. Turro, N. J.; Lem, G.; Zavarine, I. S., *Macromolecules*, 2000, 33, p. 9782.
128. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., *Chem. Rev.*, 2001, 101, p. 3661.
129. Puts, R. D.; Sogah, D. Y., *Macromolecules*, 1997, 30, p. 7050
130. Weimer, M. W.; Scherman, O. A.; Sogah, D. Y., *Macromolecules*, 1998, 31, p. 8425.
131. Kazmaier, P. M.; Daimon, K.; Georges, m. K.; Hamer, G. K.; Veregin, R. P. N., *Macromolecules*, 1997, 30, p. 2228.
132. Bouix, M.; Gouzi, J.; Charleux, Vairon, J. P. ; Guinot, P., *Macromol. Rapid Commun.*, 1998, 19, p. 209.
133. Huang, H. ; Remsen, E. F. ; Wooley, K. L., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1998, p.1415.
134. Huang, H.; Kowalewski, T.; Remsen, E. E.; Gertzmann, R. Wooley, K. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, p. 11653.
135. Gravert, D. J. P.; Janda, K. D., *Tetrahedron Lett*, 1998, 39, p. 1513.
136. Barclay, G.G. ; King, M. ; Orellana, A.; Malenfant, P. R. F.; Sinta, R. F.; Malmstrom, E. E.; Ito, H.; Hawker, C. J., *Organic Thin Films: Structure*

- and Applications*, Frank, C. W., Ed., ACS Symposium Series 695, American Chemical Society, Washington, D. C., 1998, p. 360.
137. Chen, X.; Gao, B.; Kops, J.; Batsberg, W., *Polymer*, 1998, 39, p. 911.
138. Wang, Y.; Chen, S.; Huang, J., *Macromolecules*, 1999, 32, p. 2480.
139. Wang, Y.; Huang, J., *Macromolecules*, 1998, 31, p. 4058.
140. Bosman, A. W.; Fréchet, J. M.; Hawker, C. J., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 2001, 84, p. 376.
141. Everaerts, Albert I.; Ma, Jing Jing; Khandpur, Ashish K.; D'Haese, Francois C.; Xia, Jianhui; Nguyen, Lang N., US Patent 6 806 320, 2004.
142. Jean-Marc Boutiller; Nathalie, Forges, US Patent, 6 255 402 B1, 2001.
143. Priddy, Duane B., US Patent, 6 156 855, 2000.
144. Priddy, Duane B., US Patent, 5 721 320, 1998.
145. Kobatake, S.; James Harwood, H.; Quirk, Roderic P.; Priddy, Duane B., *Macromolecules*, 1997, 30, p. 4238.
146. Kobatake, S.; James Harwood, H.; Quirk, Roderic P.; Priddy, Duane B., *Macromolecules*, 1999, 32, p. 10.
147. Hua, F. J.; Yang, Y. L., *Polymer*, 2001, 42, p. 1361.
148. Guerrero Sanchez, Carlos Antioco, *Modelamiento y simulación de sistemas de copolimerización por radicales libres, casos: masa y emulsión*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1999.
149. Hamielec, A.; Hui, A. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, p.749.
150. Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K., *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21, p. 151.
151. Boutevin, B.; Bertin, D., *Eur. Polym. J.*, 1999, 35, p. 815.
152. Prior, W.; Coco, J., *Macromolecules*, 1970, 5, p.501.
153. Solomon, D. H.; Moad, G.; Rizzardo, E., *Polymer Bull.*, 1982, 6, p. 589.
154. Yoshikawa, C., Goto, A.; Fukuda, T., *Macromolecules*, 2002, 35, p.5801.
155. Hawker, C.J.; Devenport, W.; Michalak, L., *Macromolecules*, 1997, 30, p. 1929.
156. Mayo, F.R., *J. Am. Soc.*, 1968, 90, p. 1289.
157. Beckwith, A.; Bowry, V.; Moad, G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, p. 1003.
158. Beckwith, A.; Bowry, V., *J. Org. Chem.*, 1988, 53, p. 1632.
159. Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J., *Les Radicaux Libres en Chimie Organique*. Paris, France, Masson, 1993.
160. Paleos, M., *J. Chem. Society, Chem. Común.*, 1977, p. 345.
161. Miyazawa, T.; Endo, T., *J. Org. Chem.*, 1985, 50, p.5389.