



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA DE ESTIRENO
MEDIADA CON NITRÓXIDOS COMERCIALES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE MATERIALES
P R E S E N T A
I.Q. SALVADOR LÓPEZ MORALES



Tutora: Dra. Larissa Alexandrova Zarubina

México D. F.

Junio de 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Dedicatoria

A mis padres, hermanos, cuñadas y sobrinos.

A mi madre Margarita Morales que sin escatimar esfuerzo alguno ha sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme.

A quien la ilusión de su existencia ha sido verme convertido en una persona de provecho. A quien nunca podré pagar todos sus desvelos, ni aún con las riquezas más grandes de este mundo.

A mi padre Salvador López porque ha sido para mi un hombre grande y maravilloso, que siempre he admirado y respetado.

Gracias por guiar mi vida con energía, disciplina y dedicación, esto es, lo que ha hecho que sea la persona que ahora soy.

A mis hermanos Roberto, Mario y Juan como testimonio de gratitud, esfuerzo y apoyo recibido en mi trayectoria académica.

A mis cuñadas Alma y Claudia, mis sobrinos Daniela, Liliana y Yair, los cuales han venido a enriquecer en todos los aspectos a la gran y hermosa familia que formamos.

Con amor, respeto y admiración.

Junio de 2006

A Daniela, Liliana y Yair:

A quienes el día de mañana, trataremos de guiar, educar y formar, tal y como lo hicieron nuestro padres con nosotros. Heredándoles los conocimientos y logros alcanzados en este largo camino del saber y la vida.

*A la Dra.
Larissa Alexandrova:*

Al creer y confiar en mi, por darme la oportunidad de realizar y concluir este trabajo de tesis. Por su apoyo, amistad, motivación y tolerancia brindada durante todo este tiempo.

A mis amigos y compañeros:

Que al convivir juntos durante todos estos años de estudios, forman parte de esta mi segunda familia. Gracias por su amistad sincera e incondicional.

A mi familia:

Por el apoyo recibido en todas mis etapas como estudiante y como persona. Al estar pendiente de mi formación como profesional.

Al Dr. Francisco Díaz C. y la Dra. Martha Roa:

Por su apoyo, amistad y consejos que me brindaron en el desarrollo de mi tesis durante todos estos años.

Agradecimientos

El presente trabajo fue elaborado gracias al apoyo económico de CONACYT y al proyecto PAPIIT IN-106302. A los recursos académicos y técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), la cual facilitó gran parte de su estructura para el desarrollo de este trabajo.

Del IIM agradezco el apoyo brindado por el Ing. Quím. Gerardo Cedillo Valverde y el Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez en el análisis del grado de purificación de la materia prima utilizada en la síntesis del polímero. Al Ing. Juan Manuel García León, por la caracterización del polímero obtenido en el equipo de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Del Instituto de Química a la M. en C. Virginia Gómez Vidales por su apoyo con el equipo de Resonancia Paramagnética del Electrónica (EPR) y en el análisis del grado de purificación del agente de control (TEMPO y 4-Oxo-TEMPO) utilizado en la polimerización de estireno.

Contenido

Dedicatorias

Agradecimientos

Resumen

Objetivos

1 – Métodos de polimerización	1–1
1.1 – Mecanismo de polimerización	1–1
1.2 – Polimerización por adición o en cadena	1–4
1.2.1 – Polimerización por radicales libres convencional	1–5
1.2.1.1 – Fundamentos de la polimerización por radicales libres	1–5
1.3 – Expresiones de velocidad	1–9
1.4 – Polimerización iónica	1–11
1.4.1 – Polimerización catiónica viviente	1–12
1.4.2 – Polimerización aniónica viviente	1–13
1.5 – Referencias	1–17
2 – Polimerización radicalica controlada	2–1
2.1 – Características generales y criterio experimental en la polimerización radicalica controlada	2–1
2.1.1 – Primer criterio: La polimerización presenta una cinética interna de pseudo–primer orden con respecto al monómero	2–2
2.1.2 – Segundo criterio: Crecimiento lineal del grado de polimerización número promedio (DP_n) con la conversión del monómero	2–2

2.1.3 – Tercer criterio: Los polímeros son obtenidos con estrecha Distribución de Masa Molecular (DMM)	2–3
2.1.4 – Cuarto criterio: Polímeros vivientes con cadenas poliméricas largas	2–4
2.1.5 – Quinto criterio: Preparación cuantitativa de polímeros con grupos terminales	2–6
2.2 – Polimerización radicalica controlada por iniferters	2–6
2.3 – Polimerización por radical libre estable (SFRP)	2–7
2.4 – Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)	2–9
2.5 – Polimerización por transferencia de cadena por fragmentación reversible (RAFT)	2–12
2.6 – Referencias	2–15
3 – Cromatografía de permeación en gel (GPC)	3–1
3.1 – Evaluación de la masa molecular	3–2
3.2 – Bombas	3–5
3.3 – Fase móvil	3–6
3.4 – Fase estacionaria	3–7
3.4.1 – Columnas en GPC	3–8
3.4.2 – Selección del tipo de columnas	3–9
3.4.3 – Manejo de columnas en GPC	3–10
3.5 – Detectores	3–12
3.5.1 – Características generales de algunos detectores para GPC	3–13
3.5.1.1 – UV–Vis (Absorción)	3–13
3.5.1.2 – Refractómetro diferencial (Índice Refractivo)	3–13
3.5.1.3 – Fluorometría (Fluorescencia)	3–14
3.5.1.4 – Detectores sensibles a la masa molar	3–14
3.5.1.5 – Dispersión de luz (LS)	3–15
3.5.1.6 – Detector de viscosidad	3–16
3.6 – Adquisición de datos y procesamiento	3–17
3.6.1 – Curva de calibración	3–17
3.6.2 – Curva de distribución	3–19
3.7 – Referencias	3–21

4 – Polimerización radicalica de estireno controlada con TEMPO y 4-Oxo-TEMPO	4–1
4.1 – Introducción	4–2
4.2 – Mecanismo de polimerización con el agente de control TEMPO	4–6
4.2.1 – Condiciones experimentales	4–8
4.2.1.1 – Reactivos	4–8
4.2.1.2 – Polimerización	4–9
4.2.2 – Resultados y caracterización	4–9
4.2.2.1 – Conversión del polímero	4–10
4.2.2.2 – Distribución de masa molecular	4–10
4.2.2.3 – Análisis y discusión con el agente controlador TEMPO	4–11
4.2.3 – Simulación cinética de la CRP	4–21
4.2.4 – Conclusión	4–23
4.3 – Mecanismo de polimerización con el agente de control 4-Oxo-TEMPO	4–24
4.3.1 – Condiciones experimentales	4–24
4.3.1.1 – Reactivos	4–24
4.3.1.2 – Polimerización	4–24
4.3.2 – Análisis y discusión con el agente controlador 4-Oxo-TEMPO	4–25
4.3.2.1 – Comportamiento cinético con un 25% en exceso de AIBN	4–26
4.3.2.2 – Comportamiento cinético con un 50% en exceso de AIBN	4–29
4.3.3 – Conclusión	4–32
4.4 – Comportamiento cinético con ambos agentes de control a una razón nitróxido/iniciador = 1.3	4–32
4.5 – Referencias	4–34
5 – Conclusiones	5–1

Resumen

La síntesis de poliestireno se puede llevar a cabo principalmente por adición (catiónica, aniónica y radicales libres). La polimerización aniónica esta limitada tanto por la pureza requerida de los reactivos (esto es, impurezas donadoras de protones tales como agua o ácidos que terminan la cadena), así como por las condiciones estrictas de procesamiento. Sin embargo, se tiene un excelente control en la masa molecular, conformación del polímero y flexibilidad en los grupos terminales. En la técnica de polimerización por radicales libres convencional, se carece del control total de la masa molar, distribución, arquitectura macromolecular y funcionalidad terminal. No obstante, permite utilizar una gran variedad de polímeros, que presentan altas conversiones a bajos tiempos de reacción. Se ha desarrollado recientemente una nueva técnica conocida como radicalica “viviente”/controlada, que permite el control de la masa molar, funcionalidad y arquitectura, así como reducir los costos de producción, por lo que resulta de gran importancia e interés a la industria. Tal proceso permite la terminación reversible de radicales. En particular, cuatro métodos de polimerización radicalica controlada se han investigado: la Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP); Transferencia de cadena Reversible por Adición Fragmentación (RAFT); Agente de transferencia iniciador terminador (iniferters) y Polimerización Radicalica Mediada por Nitróxidos (NMRP). En este trabajo, la técnica de polimerización radicalica mediada con 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy (TEMPO) y 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy (4-Oxo-TEMPO), es usada para la síntesis de poliestireno. El principio básico de la polimerización radicalica controlada (CRP), se basa en un mecanismo de activación y desactivación de una especie durmiente, la activación de la especie durmiente puede ser llevada a cabo vía química o térmica. La especie durmiente no puede reaccionar con la especie activa para generar más polímero, sin embargo, las especies activas si pueden combinarse para generar cadenas poliméricas más largas o formar copolímeros, ya sea en bloque o de algún otro tipo.

Al ser la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP) una técnica factible en la síntesis de poliestireno, surge la necesidad de tener un mayor conocimiento del proceso para mejorar las propiedades de los materiales sintetizados. Buscando comprender la formación del polímero obtenido dentro del reactor de polimerización y la relación con sus propiedades, en este trabajo se presenta el estudio cinético de la síntesis de poliestireno por NMRP usando dos nitroxidos comerciales.

La polimerización radicalica de estireno mediada con TEMPO y 4-Oxo-TEMPO, utilizando 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, se lleva a cabo en masa y solución, respectivamente, a 120 °C y atmósfera de N₂. La concentración de estireno y agente mediador es constante en todos los experimentos, mientras que la cantidad de AIBN es continua, no obstante se introduce una porción de AIBN (esto es, el 80% o 66.7%, según sea el caso) junto con el agente mediador y el monómero. La parte restante de AIBN, se adiciona en la mezcla de reacción en cinco partes iguales a intervalos constantes de tiempo, con regímenes de adición definidos, esto es, a $\tau = 0, 30, 45, 50, 60, 75, 90$ y 120 minutos. La síntesis se detiene hasta alcanzar el máximo de conversión o en su defecto a las 25 horas de reacción. La relación inicial de nitroxido (agente controlador) y AIBN (iniciador) es de 1.3 (sin exceso, de iniciador), 1.03 (con el 25% en exceso de iniciador) y 0.87 (con el 50% en exceso de iniciador), al término de la polimerización. El proceso de síntesis y los resultados obtenidos con cada uno de los agentes controladores se explican con mayor detalle en el capítulo 4.

Se calculó el grado de conversión del polímero y se caracterizó cada una de las muestras poliméricas por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), para obtener la Distribución de Masa Molecular (DMM) y el índice de polidispersidad (PDI). El principio básico de dicha técnica cromatográfica, se explica en el capítulo 3. El resultado más sobresaliente tanto en la rapidez de polimerización como en la distribución de masa molecular, se da en el régimen de adición de 60 minutos al agregar un exceso de iniciador del 50% y utilizando como agente controlador TEMPO. Se obtiene esencialmente una alta rapidez de polimerización, superior a todos los regímenes estudiados, presentando como particularidad el exhibir altas conversiones a bajos tiempos de reacción, ya que la polimerización se da casi en su totalidad a las 7 horas de reacción, bajo las mismas condiciones de procesamiento que los demás experimentos. El PDI < 1.6 con el 7% de conversión y gradualmente decrece, alcanzando un valor igual a 1.27 con el 94% de conversión. La masa molecular número promedio M_n del polímero crece casi linealmente con la conversión, aunque es en cierto modo menor, que la masa molecular número promedio (M_n) teórica.

Al realizar la síntesis de poliestireno utilizando 4-Oxo-TEMPO como agente controlador, se demuestra que un aumento en la rapidez de polimerización se puede alcanzar, descubriendo que los regímenes de adición son críticos para aumentar la rapidez de polimerización (60 minutos de adición), así como la concentración específica (50% en exceso en peso, de la cantidad adicionada inicialmente), sin perder las características de un proceso viviente. La masa molecular número promedio, es menor que la esperada, tanto al adicionar un exceso del 25% como del 50%, pero incrementa linealmente con la conversión, en ambos casos. En general la polidispersidad se reduce conforme avanza el tiempo de reacción y en la mayoría de los casos es cercana al límite teórico ($PDI_{teo} = 1.5$) o ligeramente por debajo.

Los productos obtenidos al término de la síntesis indican que el curso de la polimerización de estireno mediada con nitróxidos comerciales, puede modificarse drásticamente por los regímenes de adición discretos de iniciador. Lo cual se ve reflejado al aumentar la rapidez de polimerización de estireno mediada con TEMPO y 4-Oxo-TEMPO significativamente, ya que para alcanzar una conversión por arriba del 90%, anteriormente eran necesarias 50 horas o más de reacción. Con la técnica propuesta en este trabajo, solamente son necesarias 7 horas de reacción. También se logra encontrar un régimen de adición y concentración específicos. Mientras se preservan las características generales de un proceso viviente. La masa molecular número promedio (M_n) es menor que la esperada pero incrementa casi linealmente con la conversión. La polidispersidad permanece estrecha y cercana a la obtenida en un sistema clásico estireno-TEMPO.

Objetivos

Objetivo general

- Encontrar las condiciones óptimas para aumentar la rapidez de polimerización en la síntesis de poliestireno por polimerización radicalica controlada con nitróxidos comerciales.

Objetivos particulares

- Realizar un estudio cinético del proceso de polimerización con los nitróxidos utilizados.
 - ✓ TEMPO (2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidiniloxi).
 - ✓ 4-Oxo-TEMPO (4-oxo-2,2,6,6,- tetrametil-1-piperidiniloxi).
- Encontrar la relación óptima nitróxido/iniciador para la síntesis de poliestireno.
- Aumentar la rapidez de polimerización con ambos nitróxidos agregando un exceso de iniciador (azobisisobutironitrilo, AIBN).
- Hallar la cantidad adecuada que se debe de añadir en exceso de AIBN, así como el régimen de adición apropiado, para cada nitróxido.

Capítulo 1

Métodos de Polimerización

Existen diversos métodos para la síntesis de polímeros, los cuales están en función del tipo de polímero que se quiera obtener y de las características deseadas. En el presente capítulo daremos un panorama general de los métodos de síntesis, así como sus principales características y usos. De la polimerización por adición o en cadena, se derivan la polimerización con complejos de coordinación, iónica (catiónica o aniónica) y por radicales libres, esta última es la más utilizada en la industria. En este tipo de polimerización el mecanismo principal es la generación de radicales libres activos. De los tres métodos anteriormente mencionados, los dos últimos son de interés para esta tesis, ya que a finales del siglo pasado se desarrolló una técnica la cual trata de conjuntar ambos procedimientos de síntesis para mejorar las propiedades del polímero obtenido. Dicha polimerización fue en un principio llamada “viviente” por algunos autores, otros la llamaron Pseudo-viviente y algunos más controlada. Se tuvo una gran discusión por el cómo llamarían a este tipo de polimerización. Mientras que, el grupo de Matyjaszewski, Sawamoto, Fischer y otros más decidieron llamarla controlada o “viviente” entre comillas para diferenciarla de la verdadera polimerización viviente (polimerización iónica). En el presente trabajo la llamaremos polimerización radicalica controlada (CRP, Controlled Radical Polymerization), el método de polimerización se discutirá con mayor detalle en el capítulo 2.

1.1 Mecanismo de polimerización

La mayoría de los polímeros presentan enlaces covalentes, que radica en un par de electrones compartidos entre átomos adyacentes. Existen dos formas distintas de llevar a cabo las reacciones de polimerización. La primera consiste en un crecimiento por etapas, también conocida como polimerización por condensación. Esta incluye reacciones químicas individuales que se llevan a cabo en pares de monómeros reactivos, siendo un proceso muy lento. La segunda consiste en un


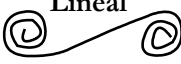
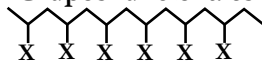
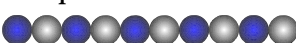


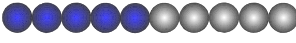

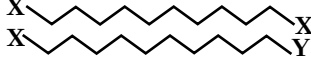


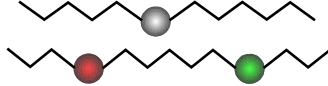
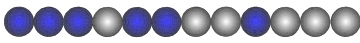


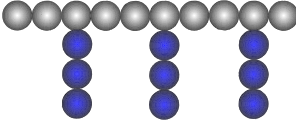
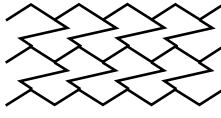
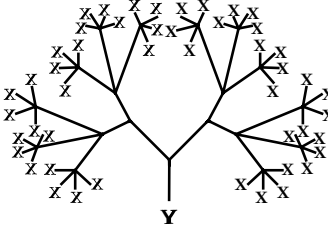
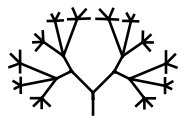
crecimiento en cadena llamada polimerización por adición. La cual involucra unidades repetitivas de monómero y una rápida reacción en cadena de sitios activados químicamente y/o térmicamente. De esta última se derivan la polimerización por radicales libres y la polimerización iónica o polimerización viviente, la cual es altamente selectiva. Dicha polimerización se divide en dos ramas: la polimerización catiónica, se da con grupos que estabilizan el carbocatión, esto es, alcóxido, fenilo, vinilo, 1,1-dialquilo, etc. La polimerización aniónica se lleva a cabo en grupos que estabilizan el carbanión a través de estructuras resonantes, tales como nitrilo, carboxilo, fenilo, ciano y vinilo. La selectividad de la polimerización iónica se debe a los requerimientos estrictos de proceso, para la propagación de la especie reactiva [1,2].

El término polimerización se aplica a muchos métodos convencionales de formación de polímeros y por lo tanto es necesario revisar los aspectos fundamentales de la polimerización, antes de que se discuta el mecanismo de formación en la polimerización radicalica controlada. Desde que Staudinger [3] propone el concepto de polimerización en cadena y la estructura básica de algunos polímeros, tanto la ciencia como la tecnología en polímeros a experimentado un gran desarrollo a nivel mundial y en la vida humano. Numerosos materiales poliméricos se han creado gracias al continuo progreso en las técnicas de polimerización y al entendimiento fundamental de cada uno de los métodos. Una de las grandes contribuciones en el campo de la química en la síntesis de polímeros es el haber desarrollado la metodología en la polimerización viviente, la cual permite preparar macromoléculas con un máximo grado de homogeneidad en la estructura y composición, teniendo como consecuencia polímeros bien definidos, con masa molar precisa, composición, topología y funcionalidad final de la cadena polimérica, ver Tabla 1.1.

Fue llamada “polimerización viviente” o “polímero viviente” por Szwarc [4] en 1956, aunque previamente Ziegler [5] y Flory [6] también describen conceptos similares. Por definición, la polimerización viviente es un proceso en cadena que procede sin que se lleve a cabo el rompimiento de cadena irreversible, esto es, transferencia y terminación de cadena. Después de 30 años Szwarc reporta el primer trabajo de polimerización viviente en monómeros de vinilo. Posteriormente, se ha llevado a cabo una investigación intensiva de diversos mecanismos para la polimerización catiónica viviente [7, 8]. En la actualidad bajo condiciones apropiadas la mayoría de las polimerizaciones en cadena pueden ser vivientes o controladas, esto es, aniónica [9-11], catiónica [12, 13], metátesis por rompimiento de anillo [14, 15], coordinación [16] y la polimerización por radicales libres [17, 18]. Sin embargo, todas estas técnicas de polimerización no están exentas de las reacciones de transferencia y

terminación de cadena. Para diferenciar estas imperfecciones del nuevo mecanismo de síntesis, esto es, la polimerización radicalica controlada de la polimerización viviente, se usan los términos tales como: controlada, “viviente”, pseudo-viviente, cuasi-viviente y muchos otros, lo que propicio un debate entre los autores sobre la nomenclatura [19, 20].

Tabla 1.1. Tipos de polímeros que pueden ser sintetizados por polimerización radicalica controlada, CRP.

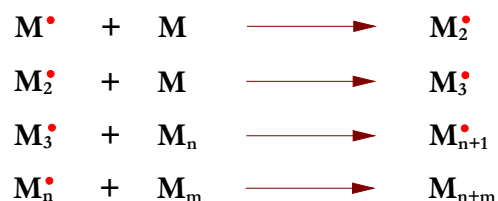
Composición	Topología	Funcionalidad
Homopolímero 	Lineal 	Grupos funcionales 
Copolímero alternado 	Peine/Cepillo 	Grupo funcional al final 
Copolímero bloque 	Estrella 	Polímeros teléquelicos 
Copolímero al azar 	Escalera 	Polímeros con sitios funcionales específicos 
Copolímero gradiente 	Cíclico 	Macromonómeros 
Copolímero injerto 	Cadenas entrecruzadas 	Polímero multifuncional 
	Dendrímico 	

En la polimerización por radicales libres convencional, se pueden aplicar diversos procesos tales como: polimerización en masa, solución, suspensión o emulsión. Por otra parte, se puede polimerizar un intervalo amplio de monómeros funcionales por el mecanismo de radicales libres y la copolimerización proporciona una gran variedad de copolímeros al azar con diversas estructuras y propiedades. La principal limitante en la polimerización por radicales libres, es que se carece del control total de la masa molar, distribución, arquitectura macromolecular y funcionalidad terminal. Esto es causado por la inevitable reacción de terminación radical-radical y/o por transferencia de cadena. Las desventajas que se tienen en un sistema por radicales libres convencional ahora pueden ser erradicadas parcialmente en la polimerización radicalica controlada (CRP), lo cual abre una nueva área de investigación en este viejo método de polimerización que ha sido testigo del pequeño progreso en años previos.

Hasta ahora, la CRP ha sido predominantemente estudiada para sistemas orgánicos homogéneos, esto es, polimerización en masa o solución. Las técnicas empleadas para obtener el radical iniciador son: por iniciación térmica, redox, fotoquímica, electroquímica y radiolisis.

1.2 Polimerización por adición o en cadena

En este tipo de polimerización se genera una especie activa a partir del monómero, la cual participa en una reacción que la consume y que a su vez genera otra especie similar de modo que cada reacción depende de la formación de una especie activa de la reacción anterior, por lo cual esta reacción también se denomina reacción en cadena. La especie activa puede ser: radical, catión o anión. Los polímeros de adición así formados tienen masa molecular superior a 10,000 g/mol. El crecimiento en cadena de la molécula se lleva a cabo por una serie de pasos consecutivos, que son completados en un tiempo muy corto obteniendo como producto final un polímero. Así, la formación del polímero puede ser considerada como un proceso de un sólo paso. El mecanismo general de crecimiento en cadena puede ser expresado como una ecuación, donde M^\bullet es la especie reactiva y M monómero sin reaccionar [22].



1.2.1 Polimerización por radicales libres convencional

La polimerización por radicales libres es de gran importancia y utilidad en el sector industrial debido a diversas razones. Numerosos monómeros son capaces de experimentar una reacción en cadena, los cuales se obtienen en gran cantidad en el sector petroquímico. Además, el mecanismo por radicales libres es muy extenso, bien entendido y generalmente sencillo para la generación de nuevos polímeros. Esta última ventaja se enfoca a que el proceso de síntesis es relativamente fácil, esto es, no es necesario el remover la humedad, la pureza de los reactivos no es de gran importancia, no son necesarias condiciones de reacción extremas (temperatura y presión) y la polimerización puede ser llevada a cabo ya sea en masa o en solución.

En el proceso de polimerización por radicales libres la reacción es en cadena, en la cual se ven involucrados cuatro distintos pasos:

1. **Iniciación:** En este primer paso, un sitio activo es formado, de este modo la polimerización es “iniciada”.
2. **Propagación:** Una vez generado el sitio activación en la polimerización, las moléculas de monómero se unen una a una para la activación de la cadena al final. El sitio activo es regenerado después de cada adición de monómero.
3. **Transferencia:** Ocurre cuando un sitio activo es transferido a una molécula independiente tal como monómero, iniciador, polímero o disolvente (en caso de que el proceso sea en solución). Este proceso da como resultado la terminación de la molécula (ver paso cuatro) y un nuevo sitio activo es generado, el cual es capaz de llevar a cabo la propagación.
4. **Terminación:** Este es el paso final, la erradicación del sitio activo conduce a macromoléculas “terminales” o polímero muerto. La terminación ocurre ya sea por reacciones de acoplamiento de dos centros activos (en ocasiones llamado combinación), por transferencia atómica entre cadenas activas (también llamado por desproporción), o por transferencia de cadena (ver paso tres).

1.2.1.1 Fundamentos de la polimerización por radicales libres

La polimerización por radicales libres presenta tres reacciones elementales, las cuales son:

Iniciación.

Se tiene una iniciación lenta por el rompimiento homolítico (ver Ecuación 1.1) de la molécula con baja estabilidad térmica. La molécula puede ser un peróxido, compuesto diazo, entre otros. Cabe mencionar que el mecanismo de iniciación puede ser llevado a cabo también por procesos térmicos o fotoquímicos en algunos monómeros.

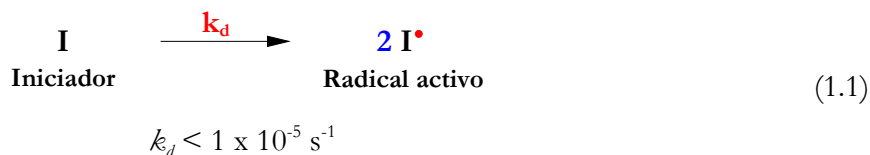
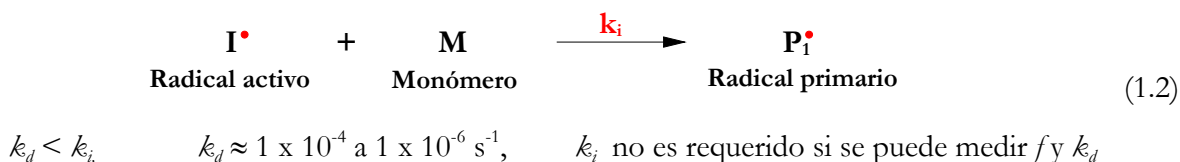


Tabla 1.2 Tiempo de vida media de los iniciadores más comerciales a diferentes temperaturas.

Iniciador	Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) a							
	50°C	60°C	70°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C
Azobisisobutironitrilo	74 h		4.8 h		7.2 min.			
Peróxido benzoilo			7.3 h	1.4 h	19.8 min.			
Peróxido de acetilo	158 h		8.1 h	1.1 h				
Peróxido de laurilo	47.7 h	12.8 h	3.5 h	31 min.				
Peracetato de ter-butilo				88 h	12.5 h	1.9 h	18 min.	
Peróxido de dicumilo						13 h	1.7 h	16.8 min.

Los valores de los iniciadores, son obtenidos en una solución de benceno o tolueno.

La reacción del radical activo con el monómero (Ecuación 1.2), para generar el primer radical primario creciente, esta acción es relativamente rápida (debido a que la $k_d < k_i [M]$, la velocidad de iniciación esta determinada por el siguiente paso.

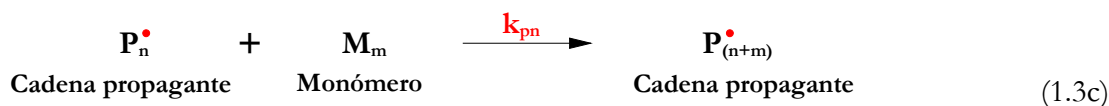
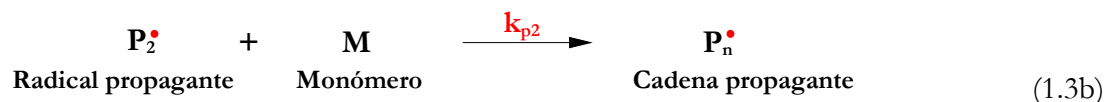
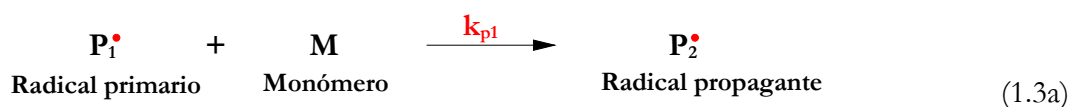


La rapidez de polimerización por auto iniciación (o iniciación térmica) es mucho más lenta que la polimerización iniciada por rompimiento homolítico de algún iniciador (ver tabla 1.2) tal como:

azobisisobutironitrilo (AIBN), peróxido de benzoílo (BPO), peróxido dicumilo (DCP), entre otros, pero insignificamente lejos, por ejemplo, la iniciación térmica en la rapidez de polimerización de estireno a 60 °C es de 1.98×10^{-6} mol/L·s.

Propagación.

Una propagación rápida con regio selectividad moderada y una baja estéreo selectividad, es la ideal para el mecanismo de polimerización. Aquí, P_1^\bullet representa un radical libre capaz de iniciar la propagación; M denota una molécula de monómero; P_n^\bullet y P_m^\bullet se refieren a las cadenas radicalicas propagantes con grado de polimerización m y n , respectivamente, ver Ecuación 1.3a — 1.3c.



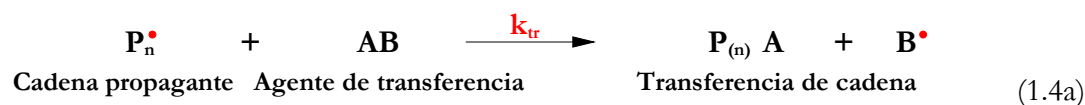
$$k_p \approx 1 \times 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

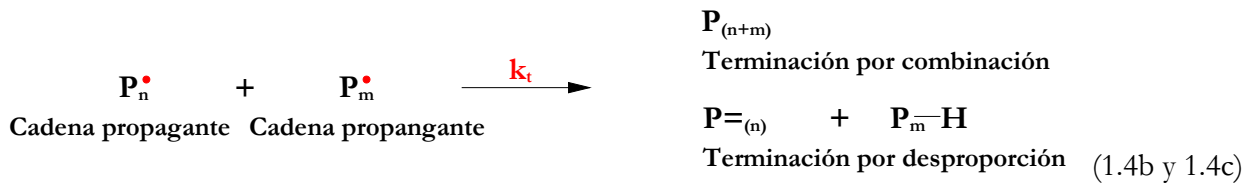
$$k_p \approx 1 \times 10^2 \text{ a } 1 \times 10^4 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

Terminación.

La terminación es muy rápida entre radicales crecientes, por lo que, hay que tomar en cuenta que se pueden tener tres diferentes mecanismos de terminación, los cuales son: transferencia de cadena (Ecuación 1.4a), por combinación (Ecuación 1.4b) y por desproporción (Ecuación 1.4c). En la reacción, AB es un agente de transferencia en la cadena; P_n^\bullet y P_m^\bullet son cadenas poliméricas activas y P_n y P_m representan macromoléculas terminadas o polímero muerto.

La reacción por transferencia de cadena y desproporción es usualmente la menos importante, a menos que un agente de transferencia sea añadido a la síntesis.





$$k_t \approx 1 \times 10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

$$k_t \approx 1 \times 10^6 \text{ a } 1 \times 10^8 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

Debido a que la transferencia de cadena puede ocurrir con todos los radicales en alguno o todos los grados de polimerización, la influencia en la transferencia de cadena sobre el grado de polimerización promedio y sobre la polidispersidad ocasionan enormes consecuencias. Además, la propagación es una reacción de primer orden mientras que la terminación es de segundo orden. Así, la proporción en la terminación para la propagación incrementa substancialmente conforme se incrementa la concentración de radicales libres presentes. La transferencia de cadena y la terminación son imposibles de controlar en un proceso clásico por radicales libres, es necesario tener una disminución significativa en el mecanismo de terminación y/o en la transferencia de cadena para poder tener un buen control en la síntesis.

No obstante, una síntesis típica de polímeros con alta masa molecular requiere una iniciación lenta, para poder producir una concentración momentáneamente baja de radicales crecientes lo cual termina con un proceso bi-molecular. Debido a que la terminación es bi-molecular, una alta concentración de radicales de pequeñas cadenas es producida. La proporción de las cadenas es marcada por algún aspecto de la reacción (ya sea, el proceso de transferencia catiónica o el proceso de terminación de un radical, según sea el caso), incrementándose con la longitud de cadena. Por lo tanto, polímeros bien definidos en polimerización por radicales libres pueden llevarse a cabo sólo si las cadenas son relativamente cortas y la concentración de radicales libres es suficientemente baja. Los dos requerimientos anteriores caen en una aparente contradicción pero pueden lograrse si en el mecanismo se incluye la desactivación reversible en el crecimiento de los radicales libres, esto es, la desactivación del carbocatión central creciente en la cadena. Otra posibilidad para satisfacer los requerimientos de una concentración baja de radicales y de cadenas cortas es el uso convencional de sistemas inicializados con un agente de transferencia muy eficiente el cual sea regenerado durante el crecimiento de radicales.

1.3 Expresiones de velocidad

La rapidez de polimerización de un sistema, se puede calcular a partir de la velocidad de iniciación (R_i) más la velocidad de propagación (R_p), las cuales son directamente proporcional a la concentración molar del monómero e inversamente proporcional al tiempo, ver Ecuación 1.5.

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.5)$$

Sin embargo, como el número de moléculas que reaccionan en el paso inicial es demasiado lento, la etapa de propagación es en donde recae verdaderamente la rapidez de polimerización, por lo que la rapidez de polimerización esta dada simplemente por la velocidad de propagación, Ecuación 1.6.

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (1.6)$$

La rapidez de polimerización y la velocidad de propagación, es la suma de numerosos pasos de propagación. Como la constante de propagación es la misma en todos los pasos, la rapidez de polimerización se puede expresar, como lo muestra la Ecuación 1.7.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^\bullet][M] \quad (1.7)$$

donde k_p es la constante de propagación del monómero, $[M^\bullet]$ y $[M]$ es la concentración total de las cadenas con radical activo y del monómero, respectivamente. Al ordenar los términos la Ecuación 1.7, se convierte en, ver Ecuación 1.8.

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_p [M^\bullet] dt \quad (1.8)$$

Como la concentración de cadenas con radical activo ($[M^\bullet]$), no se logra cuantificar, se asume que las cadenas activas son constantes (esto es, se comportan como un estado estacionario) y que la velocidad de iniciación (R_i) y terminación (R_t) son iguales, ver Ecuación 1.9.

$$R_t = 2k_t [M^\bullet]^2 \quad (1.9a)$$

$$R_i = R_d = 2f k_d [I] \quad (1.9b)$$

$$R_t = R_i \quad (1.9c)$$

$$2k_t [M^\bullet]^2 = 2f k_d [I] \quad (1.9d)$$

El número 2 del lado izquierdo de la ecuación se adhiere, ya que por lo regular se requiere de un par de radicales para destruir el sitio activo y el del lado derecho es porque por lo general se forman dos radicales activos en la etapa de iniciación, k_d y k_t son las constantes de disociación y terminación, respectivamente, $[I]$ es la concentración molar del iniciador y f es la eficiencia del iniciador, si se despeja ($[M^\bullet]$) de la Ecuación 1.9d, tenemos la Ecuación 1.10.

$$[M^\bullet] = \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}} \quad (1.10)$$

Tomando en cuenta que la descomposición del iniciador $[I]$ sigue una cinética de primer orden se obtiene, ver Ecuación 1.11a.

$$I = I_0 \exp(-k_d t) \quad (1.11a)$$

$$[M^\bullet] = \sqrt{\frac{f k_d I_0 \exp(-k_d t)}{k_t}} \quad (1.11b)$$

Si sustituimos la Ecuación 1.11b en la Ecuación 1.8, tenemos la Ecuación 1.12, que es la ecuación general de la rapidez de polimerización.

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_p \sqrt{\frac{f k_d I_0 \exp(-k_d t)}{k_t}} dt \quad (1.12)$$

La ecuación general de la rapidez de polimerización, expresa que es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador $[I_0]$, f es la eficiencia del iniciador y t el tiempo. Al integrar la Ecuación 1.12, el resultado es, ver Ecuación 1.13.

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \left(\sqrt{\frac{2f [I_0]}{k_d}} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right) \quad (1.13)$$

A tiempo infinito la Ecuación 1.13, se convierte en (ver Ecuación 1.14).

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \left(\sqrt{\frac{2f [I_0]}{k_d}} \right) \quad (1.14)$$

Esta última ecuación indica que en una polimerización por radicales libres nunca se alcanza la conversión total del monómero, en polímero.

1.4 Polimerización iónica

A diferencia del sistema radicalario, en la polimerización iónica los iniciadores actúan en presencia de contraiones. Los contraiones puede influir en el avance de la reacción de polimerización. La polimerización viviente es propia de la polimerización iónica (aniónica o catiónica), la cual se caracteriza por mantener un crecimiento lineal de cadena, con respecto al tiempo de reacción. Inherentemente existen dos definiciones características de la polimerización iónica ambas son comparables y distinguen el método iónico a partir del método por radicales libres. La polimerización iónica procede por un mecanismo en cadena en el cual las moléculas de monómero son añadidas a un sitio activo simple, esto es, se tiene crecimiento lineal con el tiempo, además la adición ocurre sin interrupción mientras el sitio activo, se encuentre presente en la reacción. Así, el mecanismo de transferencia de cadena descrito anteriormente no se manifiesta durante la reacción. Una definición más exacta es establecida por IUPAC, la cual define a la polimerización viviente como un sistema que presenta iniciación lenta, formación reversible de las especies con diversos tiempos de vida media y actividad, formación reversible de especies inactivas (especies durmientes) y/o transferencia reversible (en algunos casos). La polimerización viviente no incluye la desactivación irreversible y transferencia irreversible, esto es, el mecanismo de transferencia y terminación de cadena no esta presente [23].

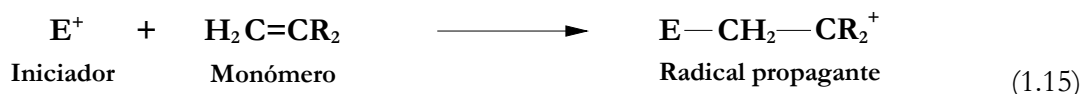
La polimerización clásica viviente ocurre por la formación de sitios activos iónicos, con un buen iniciador sustituible el cual se disocia instantáneamente y completamente a los iones. Dependiendo del disolvente, la polimerización puede entonces proceder ya sea por apareamiento del disolvente o por iones libres una vez que un número máximo de cadenas centrales sea formado. Los disolventes con alta constante dieléctrica favorecen a los iones libres; mientras que los disolventes con baja constante dieléctrica favorecen la unión iónica. La terminación por acoplamiento no puede ocurrir en una ruta iónica debido a las interacciones electrostáticas entre las dos cargas. Además, el mecanismo por transferencia de cadena no se lleva a cabo en la polimerización viviente, bajo condición de que el sistema este libre de impurezas. La polimerización se lleva a cabo hasta que todo el monómero es consumido o hasta que un agente terminal de alguna clase es añadido.

Sobre la otra cara de la polimerización iónica, se sabe que experimentalmente es difícil tener, un sistema libre de humedad, oxígeno e impurezas. Por otra parte, no se tiene un mecanismo general de polimerización sobre el cual se base algún experimento, ya que la iniciación puede ocurrir en algunos sistemas antes de que se disocie por completo el iniciador. A pesar de las ventajas que presenta la

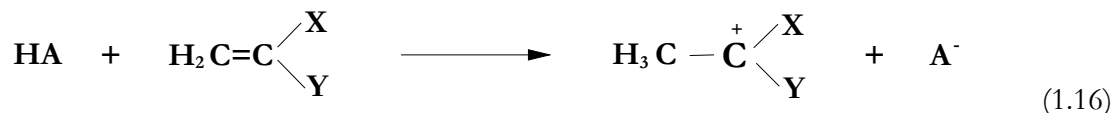
síntesis iónica, las condiciones de procesamiento hacen que los costos sean muy elevados e inconvenientes para su uso industrial. Por lo que el método por radicales libres es preferido, por su fácil procesamiento y bajo costo.

1.4.1 Polimerización catiónica viviente

La especie propagante es un carbocatión, generado por la adición electrofílica del iniciador al monómero, como se muestra en la Ecuación 1.15.



La rapidez de polimerización es muy alta y en muchas ocasiones no se puede controlar, por lo que se requiere de un disolvente y la ausencia de impurezas en el medio, algunos monómeros que se pueden sintetizar por dicho mecanismo son los éteres vinílicos y el isobutileno. Los iniciadores que se utilizan con mayor frecuencia son ácidos fuertes, tales como: H_2SO_4 , HClO_4 y H_3PO_4 que generan aniones poco nucleofílicos (Ver Ecuación 1.16).



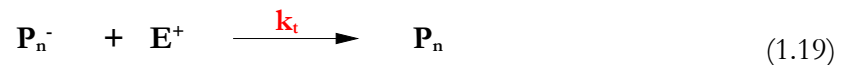
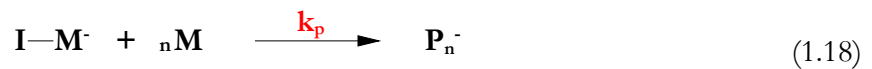
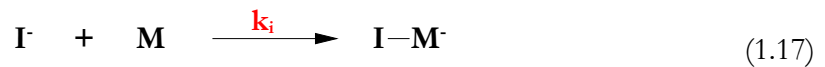
También se puede usar como iniciadores ácidos de Lewis como: AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 los cuales en muchas ocasiones requieren de trazas de agua o protones. No obstante, con algunos ácidos de Lewis puede darse la auto-iniciación.

En la polimerización catiónica el grado de polimerización no depende de la concentración del iniciador a diferencia de la polimerización por radicales libres. En este tipo de polimerización la polidispersidad es muy superior a la obtenida por radicales libres, debido a las reacciones de transferencia de cadena que se presentan por el disolvente. La polaridad del disolvente influye en gran medida en la rapidez de polimerización. Sin embargo, en años recientes se ha podido tener control en la distribución de la masa molecular, de *p*-Cloro- α -metilestireno [24], isobutileno [25], copolímeros de poliviniléter con óxi-etileno [26], estireno e isobutileno [27], entre otros [28], logrando obtener polidispersidades muy cercanas a la polimerización aniónica viviente.

1.4.2 Polimerización aniónica viviente

Aunque la naturaleza viviente de la polimerización aniónica es muy conocida desde hace tiempo [29, 30]. El concepto de polimerización viviente fue introducido por primera vez en 1956 por Szwarc [4, 31], en la polimerización aniónica de estireno: describió dicho concepto como un proceso en cadena, que se caracteriza por la ausencia de reacciones irreversibles de terminación y transferencia. Así, en tal polimerización sólo intervienen las etapas de iniciación y propagación; por consiguiente los centros activos son persistentes, es decir, se conserva la capacidad de adicionar moléculas de monómero indefinidamente hasta el consumo total. Posteriormente, diversos grupos de investigación han practicado este versátil método para preparar polímeros con arquitectura bien definida [32-37].

La polimerización aniónica involucra tres reacciones básicas, las cuales pueden ser clasificadas como iniciación, propagación y terminación (Ecuaciones 1.17, 1.18 y 1.19). Donde I^\bullet , M , P_n^\bullet , P_n , E y n son el iniciador, monómero, polímero con cadena terminal activa central, cadena de polímero muerto, agente terminal y grado de polimerización, respectivamente. Con k_i , k_p y k_t que son las constantes de velocidad de iniciación, propagación y terminación.



En un sistema aniónico ideal, todos los sitios activos reaccionan con el monómero antes de que se lleve a cabo la reacción de propagación, $k_i \geq k_p$, lo cual propicia un grado de polimerización uniforme en todas las moléculas. La polimerización procede sin ninguna reacción de transferencia o terminación y después de consumirse por completo todo el monómero, las cadenas propagantes permanecen activas hasta que son terminadas intencionalmente. Cuando estas condiciones son establecidas en la polimerización viviente, la concentración del centro activo permanece constante en toda la síntesis, teniendo como resultado un polímero con estrecha distribución de masa molecular.

En la polimerización aniónica viviente la masa molecular es controlada por la estequiometría del monómero y del iniciador. En ausencia de reacciones laterales, la masa molecular teórica del

polímero, puede ser calculada teniendo la concentración inicial del monómero y del iniciador mono-funcional usando la siguiente Ecuación 1.20.

$$M_n = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{moles de iniciador}} \text{ o } \frac{[M]_0}{[I]_0} \times \text{Peso molecular del monómero} \quad (1.20)$$

Cuando el iniciador es bi-funcional la masa molecular teórica calculado se considera como el doble y es deducido como si se tratara de un iniciador mono-funcional. En general, la masa molecular promedio del polímero incrementa linealmente con la conversión y por la ausencia de reacciones de transferencia.

La distribución de masa molecular para un sistema viviente con una iniciación rápida, es calculada por Flory en 1940 y sigue una distribución de Poisson [6, 38]. El índice de polidispersidad (PDI) para tales sistemas esta dado por (Ecuación 1.21):

$$PDI = \frac{P_m}{P_n} = 1 + \frac{P_n}{(P_n + 1)^2} \cong 1 + \frac{1}{P_n} \quad (1.21)$$

Aquí P_m y P_n son el grado de polimerización promedio en masa y número. Para altos valores de P_n , el valor de PDI alcanza la unidad. Se ha establecido en la literatura, que para lograr una verdadera polimerización viviente, se tienen que cumplir las siguientes condiciones:

1. La reacción de polimerización tiene que estar libre de reacciones de transferencia y terminación.
2. La velocidad de iniciación tiene que ser lo suficientemente rápida o igual a la velocidad de propagación.
3. Solamente un tipo de especie propagante debe de existir, si diferentes especies propagantes están presentes, entonces la inter-conversión puede ser muy rápida.
4. La velocidad de propagación no debe depender sobre todo del grado de polimerización.
5. La masa molecular número promedio del polímero debe de ser función lineal de la conversión del polímero.

De esta manera, para que se lleve a cabo una reacción de polimerización viviente, se requiere de atmósfera inerte o alto vacío, ya que previene las reacciones de terminación ocasionada por la humedad, oxígeno, dióxido de carbono, etc. Además una purificación rigurosa de los reactivos es

necesaria, puesto que con pequeñas cantidades de impurezas presentes en el monómero o disolvente, se obtienen polímeros con ancha distribución de masa molecular [39-42].

Una gran variedad de monómeros pueden ser utilizados para la polimerización aniónica: con doble enlace carbono-carbono (tipo vinílicos, dienos) y por rompimiento de anillos (monómeros cíclicos). Los monómeros vinílicos tienen un electrón deslocalizado, ya sea en un anillo aromático, doble enlace, grupo carbonilo, ester, ciano, sulfóxido, sulfona y nitro, son muy susceptibles a la reacción de adición nucleofílica con iniciadores. Los monómeros que se utilizan en la polimerización aniónica sin que presenten reacciones de transferencia o terminación significantes son: estireno, dienos, metacrilatos, epóxidos, hiposulfuroso, silanos cíclicos y lactonas [35, 43-45].

Los monómeros con sustituyentes polares tales como: grupos carbonilo, ciano y nitro a menudo experimentan reacciones con el iniciador o con el anión propagante, originando la falta de control en la polimerización por reacciones laterales. Mientras que el acrilonitrilo, ciano acrilato, óxido de propileno, vinilcetona, vinilsulfona, vinilsulfóxido, vinilsilano, halogenuro de vinilo, cetona, nitroalcano e isocianato son algunos ejemplos de monómeros que son problemáticos cuando están sujetos a una polimerización aniónica [43, 44, 46].

Los monómeros vinílicos tienen grupos funcionales con protones relativamente ácidos tales como grupos amino, hidroxilo, carboxilo, ocasionando reacciones de transferencia en la polimerización aniónica. Sin embargo, estos grupos funcionales pueden ser protegidos para posteriormente actuar como derivados sustituibles, el cual se establece con respecto al anión antes de sujetarse al monómero en la polimerización aniónica. La elección del grupo protector se basa en el método y características del tipo de polímero, para que posteriormente pueda ser removido fácilmente en la polimerización [47,48].

Otro importante aspecto de la reactividad del monómero en la polimerización aniónica es la estabilidad del correspondiente anión, que se deduce a partir del valor de la constante de acidez (pK_a). Un monómero con valor alto de pK_a , da como resultado un anión que es menos reactivo lo que requiere una alta reactividad del iniciador. Sin embargo un iniciador con alta reactividad conduce a reacciones colaterales indeseables en algunos casos. Mientras que una baja reactividad del iniciador conduce a una menor eficiencia o la ineficiencia del iniciador. En general, una buena elección del iniciador, es cuando tanto el iniciador como el monómero tienen reactividad similar, con lo cual se obtiene una especie propagante adecuada [35].

A diferencia de la polimerización por radicales libres, la naturaleza del disolvente afecta la cinética en la polimerización aniónica en gran parte. Esto es debido a que la polimerización aniónica depende del iniciador, monómero y disolvente, formándose las especies propagantes como: pares de iones unidos, pares de iones sueltos, cadenas acumuladas, etc. Estos pares de iones existen en equilibrio uno con otro y para obtener una estrecha distribución de masa molecular, la constante de equilibrio debe de ser alta. Este equilibrio dinámico depende sobre todo de la naturaleza del disolvente, polaridad, carácter nucleofílico, etc. Generalmente los iones libres son más reactivos que los pares de iones. La solvatación del par de iones aumenta la rapidez de reacción mientras que, para los iones libres, la velocidad de reacción es retardada.

En la polimerización aniónica los disolventes que generalmente se utilizan son los compuestos alifáticos, hidrocarburos aromáticos y éteres, cualquiera que no reaccione con el iniciador y las especies propagantes [47, 49]. Las reacciones de iniciación y propagación son más rápidas en hidrocarburos aromáticos comparada con los hidrocarburos alifáticos [50,51]. Sin embargo, el tolueno provoca reacciones de transferencia de cadena durante la polimerización de estireno y algunos dienos [52]. Estas reacciones laterales en la polimerización se incrementan mientras más se aumente la temperatura de reacción.

Reactivos organometálicos son generalmente usados como iniciadores en la polimerización aniónica. Radicales de anión son generados para la reacción de hidrocarburos aromáticos con metales alquilados, que son usados en la polimerización aniónica de estireno y dienos. El iniciador que es usado con mayor frecuencia en la polimerización aniónica es el alquil-litio, el cual existe como especie agregada en estado sólido y en solución con algún disolvente [53]. Otros iniciadores utilizados en la polimerización aniónica son: naftalenos α -sustituidos de litio, sodio, potasio [54], ferrocenos [55] y ester, además de varios iniciadores bi-funcionales, tal como la reacción del butil-litio con di-vinil, substituido en compuestos aromáticos.

1.5 Referencias

1. Odian G., Principles of polymerization, 3^a Ed., A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc, New York, **1991**.
2. Carraher Jr. C. E., Polymer Chemistry, 5a Ed, Marcel Dekker Inc., New York, **2000**.
3. Staudinger H., *Chem Ber*, 53, **1920**, 1073–1085.
4. Szwarc M., *Nature*, 178, **1956**, 1168–1169.
5. Ziegler K., *Angew. Chem.*, 49, **1936**, 499–502.
6. Flory P. J., Principles of polymer chemistry, Itaca, New York, Cornell University Press, **1953**.
7. Webster O. W., *Science*, 251, **1991**, 887–893.
8. Aida T., *Prog. Polym. Sci.*, 19, **1994**, 469–528.
9. Hsieh S. L., Quirk R. P., Editor, Anionic polymerization principles and practical applications, Marcel Dekker, New York, **1996**.
10. Hirao A., Nakahama S., *Trends Polym. Sci.*, 2, **1994**, 267–271.
11. Vazaios A., Hadjichristidis N., *J. Polym Sci. Part A: Polym. Chem.*, 43, **2005**, 1038–1048.
12. Matyjaszewski K., Sawamoto M., In: Matyjaszewski K., editor, Cationic polymerizations mechanisms synthesis and applications, Marcel Dekker, New York, **1996**, Pag 265–380.
13. Sawamoto M., In: Matyjaszewski K., editor, Cationic polymerizations mechanisms synthesis and applications, Marcel Dekker, New York, **1996**, Pag. 381–436.
14. Grubbs R. H., Tumas W., *Science*, 243, **1989**, 907–915.
15. Schrock R. R., *Acc. Chem. Res.*, 23, **1990**, 158–165.
16. Doi Y., Suzuki S., Soga K., *Macromolecules*, 19, **1986**, 2896–2900.
17. (a) Matyjaszewski K., Xia J., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 2921–2990. (b) Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M., *Chem., Rev.*, 101, **2001**, 3689–3745.
18. (a) Gridnev A. A., Ittel S. D., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3611–3659. (b) Hawker C. J., Bosman A. W., Hart E., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3661–3688. (c) Fischer H., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3581–3610.
19. Greszta D., Mardera D., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 27, **1994**, 638–644.
20. (a) Percec V., Tirrel D. A., *J. Polym Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, **2000**, 1705. (b) Darling T. R., Davis T. P., Fryd M., Gridnev A. A., Haddleton D. M., Ittel S. D., Matheson R. R., JR., Moad G., Rizzardo E., *J. Polym Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, **2000**, 1706–1709. (c) *J. Polym Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, **2000**, 1710–1752.
21. Moad G., Solomon D. H., The chemistry of free radical polymerization, 1 st ed., Amsterdam, Pergamon Press/Elsevier, New York, **1995**.

22. F. Rodríguez, Principios de sistemas de polímeros, Manual Moderno S.A. de C.V., México, **1984**.
23. Matyjaszewski K., Muller A. H. E., *Macromolecular Nomenclature* Note No. 12.
24. Sipos L., Cao X., Faust R., *Macromolecules*, **34**, **2001**, 456–459.
25. Tawada M., Faust R., *Macromolecules*, **38**, **2005**, 4989–4995.
26. Sugihara S., Hashimoto K., Okabe S., Shibayama M., Kanaoka S., Aoshima S., *Macromolecules*, **37**, **2004**, 336–343.
27. Storey R. F., Thomas A. Q., *Macromolecules*, **36**, **2003**, 5065–5071.
28. (a) Mehrkhodavandi P., Schrock R. R., Pryor L. L., *Organometallics*, **22**, **2003**, 4569–4583. (b) Allcock H. R., Reeves S. D., de Denus C. R., Crane C. A., *Macromolecules*, **34**, **2001**, 748–754.
29. Fontanille M., Helary G., Szwarc M., *Macromolecules*, **21**, **1988**, 1532–1533.
30. Flory P. J., *J. Am. Chem. Sci.*, **65**, **1943**, 372–382.
31. (a) Szwarc M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**, **1998**, ix–xv. (b) Szwarc M., Levy M., Milkovich R., *J. Am. Chem. Sci.*, **78**, **1956**, 2656–2657.
32. Kim J., Jeong S. Y., Kim K. U., Ahn Y. H., Quirk R. P., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, **1996**, 3277–3288.
33. Szwarc M., Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Process, Interscience, New York, **1968**.
34. Quirk R. P., Kim J. Kausch C., Chun M., *Polym. Int.*, **39**, **1996**, 3–10.
35. Vazaios A., Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, **2005**, 1038–1048.
36. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Latrou H., *Chem. Rev.*, **101**, **2001**, 3747–3792.
37. (a) Awan M. A., Dimonie V. L., El-Aasser M. S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, **1996**, 2633–2649. (b) Awan M. A., Dimonie V. L., El-Aasser M. S., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, **1996**, 2651–2664.
38. Flory P. J., *J. Am. Chem. Sci.*, **62**, **1940**, 1561–1565.
39. Panek E. J., Whitesides G. M., *J. Am. Chem. Sci.*, **94**, **1972**, 8768–8775.
40. Se K., Inoue N., Yamashita M., *Polymer*, **46**, **2005**, 9753–9761.
41. Lee W., Lee H., Cha J., Chang T., *Macromolecules*, **33**, **2000**, 5111–5115.
42. Quirk R. P., Chen W. C., *J. Polym. Sci. Polym. Part A: Polym. Chem.*, **22**, **1984**, 2993–3000.
43. Morton M., Anionic Polymerization: Principles and Practice, Academic Press, New York, **1983**.
44. Lee H. J., Lee K., Choi N., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, **2005**, 870–878.
45. Reiss G., Hurtrez G., Bahadu P., in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2 Ed., Vol. 2, Kroschwitz I., Eds, Wiley, New York, **1985**, Pag 324.

46. Fukuda Y., Ichihashi M., Terasaki A., Kondow T., Osoda K., Narasaka K., *J. Phys. Chem. A.*, 105, **2001**, 7180–7184.
47. Antoun S., Teyssié Ph., Jérôme R., *Macromolecules*, 30, **1997**, 1556–1561.
48. Zhou Q., Fan X., Xia C., Mays J., Advincula R., *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 2465–2467.
49. Quirk R. P., Ren J., *Macromolecules*, 25, **1992**, 6612–6620.
50. Hartweel G. E., Brown T. L., *J. Am. Chem. Sci.*, 88, **1966**, 4625–4629.
51. Roovers J. E. L., Bywater S., *Macromolecules*, 1, **1968**, 328–331.
52. Wang L. S., Favier J. C., Sigwalt P., *Polym. Commun.*, 30, **1989**, 248–250.
53. (a) Schmidt J. A. R., Chmura S. A., Arnold J., *Organometallics.*, 20, **2001**, 1062–1064. (b) Fraenkel G., Qiu F., *J. Am. Chem. Sci.*, 122, **2000**, 12806–12812.
54. (a) Hirao A., Ando Y., Ishizone T., Nakahama S., *Macromolecules*, 36, **2003**, 5081–5087. (b) Hirao A., Sakano Y., Takenaka K., Nakahama S., *Macromolecules*, 31, **1998**, 9141–9145. (c) Liu G., Yan X., Li Z., Zhou J., Duncan S., *J. Am. Chem. Sci.*, 125, **2003**, 14039.
55. (a) Yamaguchi Y., Palmer B. J., Kutal C., *Macromolecules*, 31, **1998**, 5155–5157. (b) Tanabe M., Manners I., *J. Am. Chem. Sci.*, 126, **2004**, 1434–11453.

Capítulo 2

Polimerización Radicálica Controlada (CRP)

En el presente capítulo daremos una introducción, los fundamentos y los principios básicos de la polimerización radicálica controlada o como algunos otros autores le llaman “viviente” o pseudo-viviente. La técnica de polimerización por radicales libres convencional esta limitada por su incapacidad en el control de la masa molar, distribución de masa molecular, arquitectura y funcionalidad terminal, de polímeros. Lo cual es ocasionado por el mecanismo de transferencia y terminación de cadena, que es imposible de controlar. Es necesario tener una disminución significativa en el mecanismo de terminación y/o en la transferencia de cadena, para poder tener un buen control en la síntesis del polímero. El proceso por radicales libres a desarrollado recientemente una nueva técnica la cual permite el control sobre la masa molar y arquitecturas complejas. Tal proceso combina la polimerización por radicales libres y la técnica viviente, la cual permite la terminación reversible de radicales propagantes. En particular, cuatro métodos de polimerización radicálica controlada se han investigado. Cada una de estas técnicas es presentada brevemente en este capítulo, todas se basan en el uso de agentes de transferencia que actúan como iniciadores y terminadores de cadena, para poder controlar la terminación irreversible de cadena, que se presenta en un proceso por radicales libres clásico.

2.1 Características generales y criterio experimental en la polimerización radicálica controlada

Antes de describir los diversos métodos de polimerización radicálica controlada (Controlled Radical Polymerization, CRP), es necesario dar una breve mirada a los criterios que pueden ser empleados para identificar una CRP [1].

2.1.1 Primer criterio: La polimerización presenta una cinética interna de pseudo-primer orden con respecto al monómero

El logaritmo natural de la concentración del monómero $\ln ([M]_0/[M])$, es función lineal con respecto al tiempo, con la condición de que la iniciación sea lo suficientemente rápida, ver (Ecuación 2.1), ocasiona que se reduzca el mecanismo de terminación, hasta en un 90% o más, por lo que, la concentración de radicales propagantes ($[P^\bullet]$), es constante. También se hace notar que en la polimerización por radicales libres convencional la etapa de terminación ocurre fácilmente, presentando una cinética de pseudo primer orden. Mientras que, en la polimerización radicalica controlada, el origen de la línea recta, es por la baja terminación de radicales, la cual es compensada por una generación continua de radicales activos, con rapidez similar a la de terminación, así la concentración de radicales permanece constante (estado estacionario clásico). La principal diferencia entre la polimerización radicalica controlada (CRP) y la convencional, es que la concentración de radicales en la CRP se establece por un equilibrio entre el proceso de activación y desactivación de las especies durmientes, permitiendo que la velocidad de iniciación (R_i), sea tan grande como la velocidad de propagación (R_p). Al graficar el $\ln ([M]_0/[M])$ *versus* tiempo, esto es, un diagrama semilogarítmico de la concentración con respecto al tiempo se puede observar que el proceso no es sensible a la transferencia de cadena o al intercambio entre diferentes especies activas, formando cadenas poliméricas muertas, a tal grado que no llegue a afectar el número de especies propagantes activas.

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = k_p t \quad (2.1)$$

donde: M_0 = Concentración inicial del monómero
 M = Concentración del monómero durante la polimerización
 k_p = Constante de rapidez de polimerización
 t = Tiempo de polimerización

2.1.2 Segundo criterio: Crecimiento lineal del grado de polimerización número promedio (DP_n) con la conversión del monómero

El grado de polimerización número promedio es función lineal de la conversión del monómero, ver Ecuación 2.2.

$$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I_0]} = \frac{[M_0]}{[I_0]} \text{conversión} \quad (2.2)$$

Este resultado viene dado por la generación de un número constante de cadenas durante todo el proceso de polimerización, lo cual requiere de las siguientes dos condiciones:

1. Que la iniciación sea lo suficientemente rápida, para que todas las cadenas crezcan simultáneamente al principio de la polimerización.
2. Que no ocurra transferencia de cadena en el sistema, ya que se incrementaría el número total de cadenas con diferente longitud de cadena.

Es de importancia destacar, que la masa molar no es sensible a la terminación de cadena, por lo que el número de cadenas permanece sin alteraciones. Solamente las reacciones de acoplamiento juegan un papel significativo en el mecanismo de terminación, lo cual se puede observar en la reducción progresiva del número de cadenas.

Las características 2.1.1 y 2.1.2 pueden ser combinadas para formar una ecuación más simple y completa (ver Ecuación 2.3):

$$\ln \left(1 - \left(\frac{[I_0]}{[M_0]} \right) DP_n \right) = -k_p [I_0] t \quad (2.3)$$

La linealidad que presenta el lado izquierdo de la ecuación al graficarlo contra tiempo (t), es criterio suficiente para descartar las reacciones de terminación y transferencia de cadena [2].

2.1.3 Tercer criterio: Los polímeros son obtenidos con estrecha Distribución de Masa Molecular (DMM)

Aunque esta característica es deseable, no es necesaria para afirmar que se tiene una polimerización viviente, la cual requiere solamente de la ausencia del mecanismo de terminación y transferencia de cadena, pero sin pasar por alto la velocidad de iniciación, intercambio y des-propagación. Algunos estudios [3] indican que, para poder obtener un polímero ordenado, con una estrecha distribución de la masa molecular, es necesario cubrir cada uno de los siguientes cinco requerimientos en el mecanismo de polimerización.

1. La rapidez de iniciación debe de ser por lo menos comparable con la rapidez de propagación. Esta condición permite el crecimiento simultáneo de todas las cadenas poliméricas, al principio de la reacción.
2. El intercambio entre diferentes especies reactivas debe de ser muy rápido en la propagación. Esta condición asegura que todas las cadenas terminales activas son igualmente susceptibles a reaccionar con el monómero para obtener un polímero uniforme.
3. Tanto las reacciones de terminación y transferencia de cadena deben de ser insignificantes. Por lo regular no son mayores al 10% de la concentración del monómero.
4. Que la rapidez de des-propagación sea substancialmente menor que la velocidad de propagación. Esto garantiza que la polimerización sea irreversible.
5. Tener un sistema homogéneo y que la combinación de componentes sea lo suficientemente rápida. Por consiguiente, todos los centros activos son generados al inicio de la polimerización.

Bajo las condiciones anteriormente descritas, se forma un polímero con distribución de Poisson que se cuantifica como lo indica la Ecuación 2.4, donde DP_m , (M_m) y DP_n , (M_n) representan el grado de polimerización (masa molar), masa promedio y número promedio, respectivamente [4].

$$DPI = \frac{DP_m}{DP_n} = \frac{M_m}{M_n} = 1 + \frac{DP_n}{(DP_n + 1)^2} \cong 1 + \frac{1}{DP_n} \quad (2.4)$$

De acuerdo con la Ecuación 2.4, el índice de polidispersidad (**DPI**), decrece conforme se incrementa la masa molar número promedio. Una técnica de polimerización que satisfaga los cinco requisitos enlistados anteriormente proporciona un polímero con polidispersidad cercana a 1.1 o menor. Mientras que, en una polimerización no controlada, el DP_n es pequeño, debido a una lenta velocidad de iniciación, intercambio iónico, reacciones de terminación o transferencia de cadena y la polidispersidad se desvía un poco a partir de la distribución de Poisson. La dependencia con la conversión puede ser usada como un criterio para distinguir entre varios mecanismos posibles [5].

2.1.4 Cuarto criterio: Polímeros vivientes con cadenas poliméricas largas

Se puede lograr sí se tienen insignificantes reacciones de terminación y transferencia de cadena en la polimerización. Por lo que, todas las cadenas mantienen la capacidad de seguir creciendo después de

haber consumido por completo todo el monómero, reanudándose la propagación al adicionar más monómero y generar sitios activos. Siendo una característica única que permite la preparación de copolímeros en bloque por la adición sucesivo de algún otro monómero [1].

En la polimerización por radicales libres, la terminación entre radicales es un proceso de difusión controlado y de ahí la necesidad de reducir y/o controlar este mecanismo para lograr el carácter controlado/“vivo”.

Aunque es imposible evitar la etapa de terminación por completo, se proponen numerosos métodos para reducir la proporción de cadenas muertas. La estrategia a seguir es el introducir especies durmientes que no se propaguen por si mismas, pero que se puedan convertir reversiblemente en radicales activos y en especies propagantes. El tener un intercambio lo suficientemente rápido entre la especie durmiente y activa, provoca que las especies durmientes tengan la misma probabilidad de ser activadas. Por lo que, tanto la especie durmiente como los radicales libres contribuyen de igual manera al número total de cadenas propagantes. La proporción instantánea de cadenas terminales puede ser entonces expresada por la Ecuación 2.5.

$$\begin{aligned} \% \text{ Terminación} &= \frac{[\text{Radicales terminales}]}{[\text{Radicales terminales}] + [\text{Cadenas crecientes}]} \\ &= \frac{[\text{Radicales terminales}]}{[\text{Radicales terminales}] + [\text{Radicales}] + [\text{Cadenas durmientes}]} \end{aligned} \quad (2.5)$$

De acuerdo a lo propuesto en la Ecuación 2.5, una gran proporción de especies durmientes, genera un bajo porcentaje de radicales terminales. En la polimerización por radicales libres convencional, la concentración de la especie durmiente, puede considerarse como cero. De ahí, cada radical que termina hace una contribución significativa para la fracción de cadenas muertas (la cual es muy cercana a 1.0). Cuando predomina la concentración de las especies durmientes, el impacto total de la reacción de terminación es reprimido casi en su totalidad, incluso si el número absoluto de radicales terminales permanece de la misma manera como se presenta en la polimerización por radicales libres convencional. Así, es importante concluir que una polimerización bien controlada puede lograrse sin sacrificar la rapidez de polimerización. De manera similar, la contribución de las reacciones de transferencia de cadena se extinguen [6].

2.1.5 Quinto criterio: Preparación cuantitativa de polímeros con grupos terminales

Debido a que la cadena terminal sigue viva, en la etapa de propagación se pueden sintetizar una gran variedad de polímeros funcionalizados. Milkovich utiliza esta característica de la polimerización viviente para la síntesis de macromoléculas [7]. La aplicación de este criterio define a la polimerización como viviente, ya que las reacciones funcionalizadas en la cadena terminal son limitadas y en muchos de los casos no se puede hacer un análisis cuantitativo para poder determinar con exactitud las reacciones que permanecen [8]. En general, el incorporar grupos funcionales terminales al final de la cadena en polímeros con baja masa molecular, es muy viable para tener una buena caracterización.

Existen diversos métodos en la polimerización radicalica controlada [9, 10], se presentan a continuación cuatro de estos métodos. El principio básico para todas y cada una de las polimerizaciones, se basa en un mecanismo de activación y desactivación de la especie durmiente, la activación de la especie durmiente puede llevarse a cabo vía química o térmica, la cual no puede combinarse con cadenas activas para generar más polímero, sin embargo, las especies activas si pueden combinarse para generar cadenas poliméricas activas, así como lo muestra el Esquema 2.1 [9b].

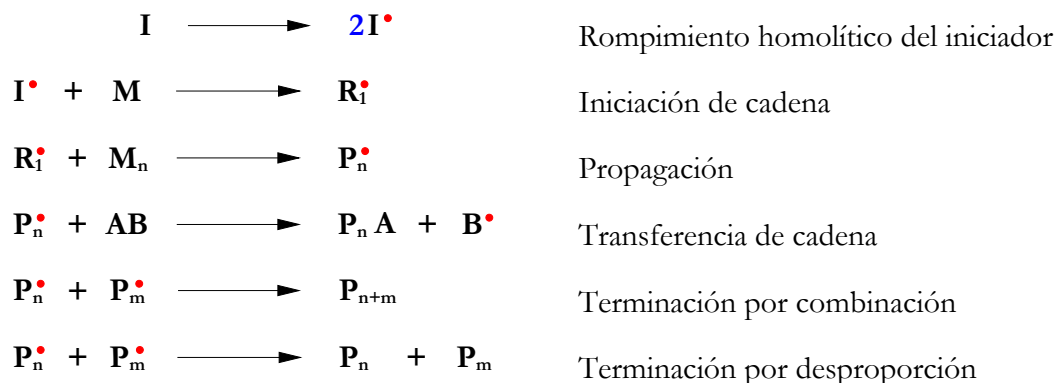


Esquema 2.1. Principio básico en una polimerización radicalica controlada (CRP).

2.2 Polimerización radicalica controlada por iniferters

Utilizando compuestos que funcionan como iniferters, Otsu visualizó el gran beneficio que se podría sacar en términos de control, para la polimerización radicalica controlada. El acrónimo iniferters proviene de la fusión de los términos ingleses INItiator, transFER agent Chain TERminator y se inspira en la misma terminología que había empleado anteriormente Kennedy [11a], para describir algunos sistemas catiónicos. El interés mostrado por Otsu al emplear dichos iniferters residía en su triple aptitud para actuar como iniciadores, agentes de transferencia y terminadores primarios, debido

a su asimetría, los compuestos (I-I) se descomponen homolíticamente generando dos tipos de radicales con reactividades muy diferentes, un (I^\bullet) es capaz de iniciar la polimerización de un monómero (M) y otro (I^\bullet) incapaz de hacerlo, pero lo suficientemente hábil para terminar reversiblemente las cadenas en crecimiento. Las condiciones anteriores son necesarias, a fin de realizar una polimerización radicalica controlada, tal como lo enunció Otsu, en su contribución de 1982, para obtener un iniferters ideal [11]. Tales iniciadores actúan como lo haría un radical primario en una polimerización por radicales libres convencional para iniciar la polimerización (R^\bullet , Esquema 2.2) y como radical de cadena terminal (R_n^\bullet o R_m^\bullet , Esquema 2.2), lo que permite una cercana linealidad de la masa molecular contra el tiempo y el porcentaje de conversión [12]. No obstante, la semejanza entre el sistema aniónico viviente y las reacciones de terminación en los iniferters de Otsu y colaboradores son muy similares. El mecanismo “iniferters” produce radicales que pueden iniciar nuevas cadenas durante todo el curso de la reacción. Los sistemas “iniferters” muestran pérdida en los grupos terminales activos a partir del crecimiento del polímero. Consecuentemente, estos sistemas despliegan relativamente grandes polidispersidades con una cantidad substancial de homopolímero que se forman en conjunto con copolímeros en bloque [13].



Esquema 2.2. Mecanismo general de polimerización por radicales libres convencional.

2.3 Polimerización por radical libre estable (SFRP)

Es la primera técnica que se realizó en la CRP, utilizando un radical libre estable que se acopla con un radical activo para formar una especie covalente durmiente reversible, ver Esquema 2.3. Dicho método es conocido como Polimerización por Radical Libre Estable (Stable Free Radical Polymerization, SFRP) por sus descubridores [14].



$$\text{Constante de equilibrio: } K = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[\text{P}^\bullet][\text{S}^\bullet]}{[\text{P-S}]}$$

Esquema 2.3. Equilibrio de activación-desactivación en SFRP.

Los radicales libres estables utilizados incluyen nitroxidos [15], radicales de triazolínilo [16], ditiocarbonatos [17], boratos [18], derivados de fosfaverdazylo [19] y algunas especies organometálicas [20]. Al trabajar con diversos radicales libres estables se encontró que los radicales nitroxidos son más eficientes que los demás radicales, por lo que en su época la Polimerización radicalica Mediada con Nitroxidos (NMRP), fue la más eficiente [10b]. Los nitroxidos cíclicos fueron los primeros en ser utilizados, siendo el más común el 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxi (TEMPO) [21], sin embargo, la desventaja que presenta es que solamente son eficientes con el monómero de estireno y sus derivados, además es necesario tener alta temperatura de reacción. Por lo anterior, diversos grupos de investigación se dan a la tarea de desarrollar nuevos agentes de control con radical libre estable para la síntesis de diversos monómeros. El grupo de Hawker se enfoca a la familia de los arenos [22], mientras que el grupo de Gnanou y Tordo a los derivados de fosfonato [23] y otros grupos [24], se dedicaron a realizar alcoxiaminas y/o nitroxidos llamados de “segunda generación”, creando nuevos nitroxidos acíclicos con un átomo de hidrógeno unido a un carbono α , ver Figura 2.1.

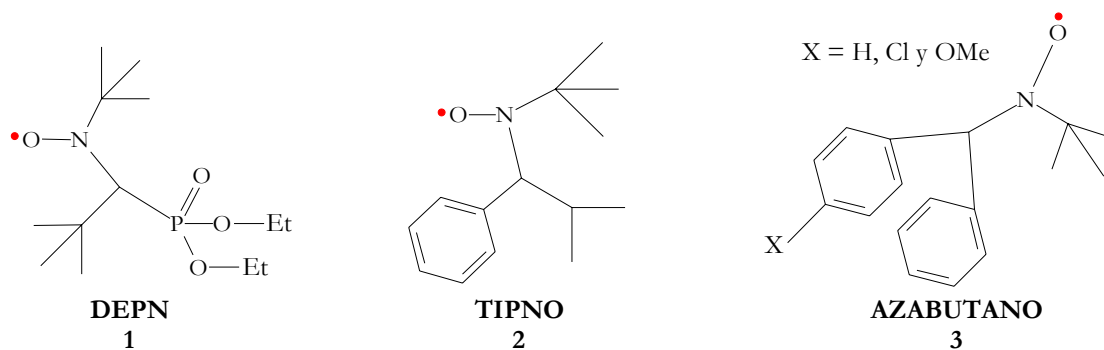


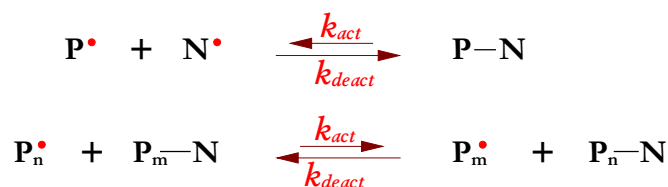
Figura 2.1. Nitroxidos de segunda generación, tales como: **(1)** N-t-butil-fosforo-dietil-2,2-dimetil propil nitroxido (DEPN), **(2)** 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano nitroxido (TIPNO) y **(3)** Nitroxidos del tipo di-fenil azabutano (AZABUTANO), con diferente grupo substituyente en la posición X.

Estos nuevos nitroxidos son viables no solamente para la polimerización de estireno a baja temperatura, sino también para otros monómeros (acrilatos de alquilo, acrilamida y dienos),

obteniendo copolímeros en bloque con arquitectura bien definida. La polimerización puede llevarse a cabo usando un iniciador uni-molecular, esto es, una alcoxiamina la cual trabaja tanto como iniciador y como agente controlador (sistema mono-componente) o una combinación de un iniciador que actúa como un radical convencional y un radical nitróxido estable (sistema bi-componente), aquí se sintetiza la alcoxiamina *in situ*, esto es, al mismo tiempo que se esta llevando a cabo la polimerización se forma la alcoxiamina.

En 1986, Solomon, Rizzardo y Cacioli sintetizan oligómeros de metacrilato de metilo con un agente protector reversible de cadenas radicalicas crecientes por un radical libre estable [15b]. Aunque este método no es utilizado durante algún tiempo, tal vez debido a que la SFRP para poliacrilatos resulto ser difícil y poco controlable para este tipo de polímeros [25], el encapsulamiento reversible de las cadenas crecientes definen el primer mecanismo de las cuatro rutas posibles en la polimerización radicalica controlada/“viviente”.

El rompimiento homolítico reversible de la cadena durmiente terminal para formar un radical estable así como un radical con sitio activo es aplicado en la polimerización de estireno en 1993 [12, 15], posteriormente la polimerización de acrilatos catalizados con peróxido de laurilo [26] y recientemente una gran variedad de iniciadores han sido preparados para monómeros específicos [27]. El mecanismo que se propone en la NMRP, se muestra en el Esquema 2.4.



Esquema 2.4. Mecanismo de polimerización radicalica mediada con nitróxidos (NMRP).

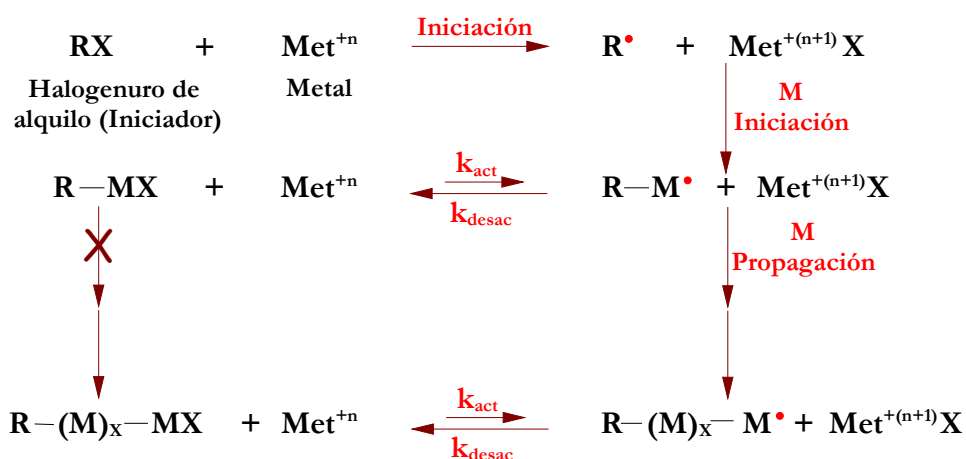
2.4 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)

Sawamoto y Matyjaszewski [9] son los principales pioneros en desarrollar este tipo de polimerización, el cual constituye una segunda ruta de control sobre la polimerización por radicales libres; el grupo de Matyjaszewski introduce una cantidad catalítica de un complejo de Cobre (Cu), el cual extrae un halogenuro terminal de la cadena polimérica, de este modo permite tener un mecanismo interruptor entre la especie activa y la especie durmiente en el estado de propagación (Esquema 2.5) [28]. El grupo de Sawamoto utiliza como catalizador rutenio (Ru). El comportamiento y tipo de síntesis es

similar al de Matyjaszewski, pero con diferente metal. Uno de los primeros complejos utilizados en la ATRP para la polimerización de metacrilato de metilo (MMA), fue la tres(trifenilfosfina)diclororutenio (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$), utilizando como iniciador tetracloruro de carbono y como activador un complejo de aluminio [29].

La técnica ATRP se basa en un sistema multi-componente formado por el monómero, iniciador, catalizador y ligante. Donde el mecanismo se inicia al generar una especie activa o radical a través de un proceso de óxido-reducción catalizado por el complejo del metal de transición. El cual sufre una oxidación con la extracción de un átomo de halógeno, de la especie durmiente.

Dicho proceso ocurre con una constante de velocidad de activación (k_{act}) y desactivación (k_{deact}). La cadena polimérica crece por la adición de radicales intermediarios para el monómero, de manera similar a la de una polimerización por radicales libres convencional. Las reacciones de terminación son también inevitables en este tipo de polimerización, presentándose principalmente la terminación por acoplamiento y desproporción; sin embargo, el intervalo de monómeros polimerizables es más amplio y se puede tener un buen control en la distribución de la masa molecular por ATRP [9].

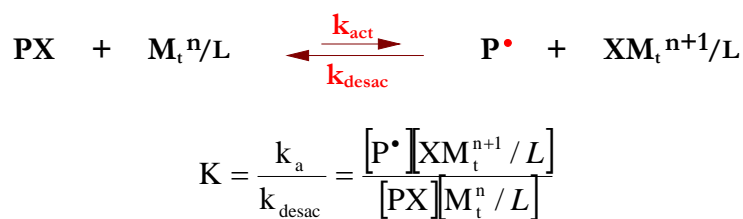


Esquema 2.5. Mecanismo de Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo.

Metales de transición como: Cu [30], Ru [29, 31], Fe [32], Ni [33] y algunos otros metales [34], son usados como catalizadores. Una gran variedad de monómeros pueden polimerizarse usando ATRP, tales como estireno [35], derivados del estireno [36], acrilatos [37], metacrilatos [38], acrilato de ester activo [39], acrilonitrilo, metacrilamidas, isobuteno, 4-vinilpiridina (soluble en agua) [40], sin perder el control de la distribución de la masa molecular, funcionalidad y arquitectura. Comparado con SFRP, la constante de equilibrio de ATRP es generalmente más grande por un orden de magnitud y es mucho más fácil de ajustar con diferentes iniciadores, metales de transición y ligantes. Una constante

de equilibrio grande indica que la rapidez de polimerización es muy rápida y las condiciones factibles de reacción son alcanzables [41]. Otra de las ventajas en ATRP es que existe una gran variedad de iniciadores disponibles comercialmente ($R-X$), en los cuales se incluyen varios haluros de alquilo, también algunos componentes halogenados enlazados a un heteroátomo débil, tal como un haluro de sulfonilo. Lo que proporciona inicialmente polímeros con halógenos como grupo terminal, los cuales pueden substituirse fácilmente por algún otro grupo funcional útil en las propiedades del polímero deseado. [40]. Actualmente la principal restricción de la ATRP es el emplear cantidades relativamente altas de complejos de metales de transición (0.1 a 1.0% de la mezcla de reacción), los cuales tienen que ser removidos posteriormente del polímero obtenido. Esta situación, no obstante, puede ser potencialmente mejorada al aumentar la eficiencia del catalizador [41, 42].

La ATRP puede también llevarse a cabo con un método alternativo, esto es, primeramente la polimerización con un radical libre convencional y un complejo con alto estado de oxidación (así, como lo muestra la parte izquierda del Esquema 2.6). Este proceso es llamado *ATRP contrario*.



Esquema 2.6. Constante de equilibrio de activación/desactivación en ATRP contrario.

En ambos métodos, ya sea SFRP y ATRP la concentración de la fase estacionaria de radicales, se establece por: el equilibrio entre la rapidez de activación y desactivación, la razón entre la velocidad de iniciación y terminación, así como en una polimerización por radiales libres convencional. La cinética de polimerización es controlada por un proceso llamado el efecto del radical persistente (Persistent Radical Effect, PRE) [43]. Se establece un pseudo-equilibrio entre la especie durmiente y los radicales propagantes durante el comienzo de la polimerización, con el dominio de la especie durmiente. Debido a que los radicales propagantes pueden combinarse entre sí, mientras que el radical estable o complejo metálico no puede actuar como desactivador, se observa generalmente un incremento continuo en la concentración de las especies durmientes. Lo cual da como resultado la auto-regulación de la concentración de radicales activos en presencia de un desactivador. Así, el valor de la constante de equilibrio en los Esquemas 2.3 y 2.6 (Equilibrio de activación/desactivación en SFRP y ATRP) es de gran importancia en el manejo de la cinética y masa molar.

Esta técnica ha permitido el desarrollar copolímeros en bloque [44] y graft [38c, 45,] a partir de diverso polímeros, los cuales son utilizados como macro-iniciadores siendo el caso del poliestireno y polidimetilsiloxano [46], la síntesis de copolímeros en bloque a partir de iniciadores dendrimericos [47], copolímeros en bloque tipo estrella de PS-PMMA [48], entre otros. Concluyendo, la técnica de ATRP es uno de los métodos más exitosos para producir diferentes tipos de polímeros con masa molecular predeterminada, baja polidispersidad, funcionalidad final de la cadena polimérica y arquitectura bien definida.

2.5 Polimerización por Transferencia de Cadena por Adición Fragmentación Reversible (RAFT)

En contraste con las técnicas reportadas previamente, las cuales se comportan como una reacción de terminación reversible de macro-radicales activos con pequeñas moléculas de desactivador, el proceso de transferencia reversible esta basado en el intercambio reversible de grupos terminales inestables entre una cadena durmiente y un macro-radical activo. Puede tomar lugar un intercambio directo de la misma manera que en el caso de la trasferencia degenerativa del yodo o el intercambio puede ocurrir por un proceso de adición fragmentación. La polimerización se lleva posiblemente por la adición de un radical inicial en el sistema, el cual proporciona los radicales propagantes, así como en un proceso por radicales libres convencional. La cadena terminal actúa como una nueva especie de agente de transferencia de cadena. El gran exceso de agente de transferencia sobre el radical iniciador propicia que la especie sea predominantemente durmiente. Con la condición de que el intercambio entre la especie durmiente y el radical sea mucho más rápido que la propagación, se puede lograr un incrementó lineal de la masa molecular número promedio M_n , con la conversión del monómero y la reacción proporciona polímeros funcionalizados, exhibiendo una estrecha distribución de masa molecular.

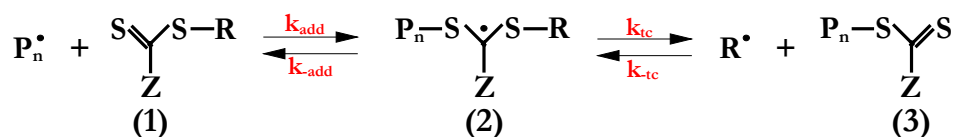
La elección correcta del agente de transferencia es por lo tanto la clave para el control en la polimerización. Tan solo tres tipos de agentes de transferencia han sido empleados, yoduro de alquilo [49], esterés de metacrilatos insaturados [50] y tiocarbonatos [51]. Los procesos que se basan en las dos últimas clases de compuestos operan por química de adición fragmentación, en particular, al usar tiocarbonatos, de ahí deriva su nombre, polimerización por transferencia de cadena por adición fragmentación reversible (RAFT). El sistema de transferencia reversible puede ser potencialmente aplicado a algunos monómeros que son polimerizables por radicales libres,

especialmente aquellos monómeros con baja reactividad química, tal como el vinil acetato que aun parece desafiar a la polimerización radicalica controlada. La desventaja de este método, sobre los otros tipos de polimerización, son los tiempos de reacción tan largos, que se tiene en algunos casos, particularmente cuando la síntesis va dirigida a polímeros con baja masa molar. Por otra parte el efecto gel puede ser evitado por completo a altas conversiones debido al continuo abastecimiento de radicales con baja masa molecular. En los sistemas ATRP y SFRP, tal problema no existe.

Iniciación y propagación



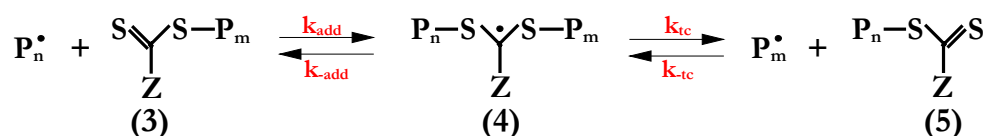
Transferencia de cadena



Reiniciación



Equilibrio de cadena



Esquema 2.7. Mecanismo de Polimerización por Transferencia de Cadena por Adición Fragmentación Reversible (RAFT). Se puede notar que todas las reacciones están en equilibrio y que en este equilibrio algunos radicales pueden reaccionar con alguna especie durmiente o agente RAFT.

Es el más reciente método reportado en la polimerización por radicales libres controlada, que es investigado por Haddleton y colaboradores, así como por el grupo de Thang [52]. Realizan una polimerización por radicales libres en presencia de tio-compuestos, los cuales actúan eficientemente como agentes de transferencia de cadena por adición fragmentación reversible (Esquema 2.7). Como en los métodos anteriores, el mecanismo esta basado en la rápida interrupción entre la cadena terminal durmiente y activa, brindando el carácter de polimerización controlada.

La polimerización RAFT presenta básicamente cuatro etapas, las cuales son:

Iniciación y propagación: Al tener un iniciador (I), este se disocia para formar el radical activo, que al combinarse con el monómero (M) forma el radical primario, el cual crece conforme reacciona con otras moléculas de monómero, para formar la cadena propagante.

Transferencia de Cadena: Al adicionar monómero, se forma una cadena radicalica propagante que reacciona con el agente de transferencia **1**, formando un radical intermediario **2**, este puede introducirse en las dos especies que se forman o crear la especie durmiente **3** y una pequeña cantidad de radical R^\bullet puede ser expulsada, aquí $Z = Ph, CH_3$, etc.

Reiniciación: La reiniciación de la polimerización por adición del radical libre R^\bullet en el monómero, preferiblemente vuelve a reaccionar con **3** para formar **1**. Pero esta suposición esta sujeta a que, R^\bullet pueda ser un grupo viviente capaz de reiniciar la polimerización, así $k_i [M][R^\bullet] \gg \gg k_{ct} [3][R^\bullet]$.

Equilibrio de cadena: El equilibrio entre la cadena propagante activa y la cadena durmiente **3** y **5**, se logra a través del radical intermediario **4**.

Se polimerizan exitosamente un amplio intervalo de monómeros; acrilamida y derivados [53], acrilato de Butilo [54], estireno [55, 57], meracrilato de metilo [56], acrilato de metilo [7], copolímeros [58], por este método.

Cada una de las cuatro nuevas rutas de síntesis, da la oportunidad a la química de polímeros de preparar una gran variedad de materiales poliméricos. En la obtención de diferentes tipos de polímeros, se ve reflejado el avance en los materiales, por ejemplo se ha estudiado la homopolimerización de diversos monómeros con parámetros bien definidos [59], así como la preparación de copolímeros en bloque añadiendo una cantidad adicional de monómero o utilizando un macroiniciador [60]. Por otra parte se sintetizan polímeros hiper-ramificados con un ajuste en la densidad de ramificación [61] y se muestran polímeros injerto para diversos materiales.

2.6 Referencias

1. Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, 27, **2001**, 2083–2134.
2. Penczek S., Kubisa P., Szymanski R., *Macromol. Rap. Commun.*, 12, **1991**, 77–80.
3. (a) Coleman B. D., Fox T. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 85, **1963**, 1241–1244. (b) Gold L. J., *Chem. Phys.*, 28, **1958**, 91–99.
4. Flory P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 62, **1940**, 1561–1565.
5. Litvinenko G., Muller A. H. E., *Macromolecules*, 30, **1997**, 1253–1266.
6. Gabaston L. I., Jackson R. A., Armes S. P., *Macromolecules*, 31, **1998**, 2883–2888.
7. Schulz G. O., Milkovich R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, **1982**, 4773–4786.
8. Quirk R. P., Mathers R. T., *Macromolecules*, 35, **2002**, 2912–2918.
9. (a) Matyjaszewski K., Xia J., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 2921–2990. (b) Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M., *Chem., Rev.*, 101, **2001**, 3689–3745.
10. (a) Gridnev A. A., Ittel S. D., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3611–3659. (b) Hawker C. J., Bosman A. W., Hart E., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3661–3688. (c) Fischer H., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3581–3610.
11. (a) Otsu T., Yoshida M., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 3, **1982**, 127–132. (b) Otsu T., Yoshida M., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 3, **1982**, 133–140. (c) Kennedy J. P., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A-13 (5), **1979**, 695–714.
12. (a) Ward J. H., Peppas N. A., *Macromolecules*, 33, **2000**, 5137–514. (b) Kannurpatti R. A., Lu S., Bunker M. G., Bowman C. N., *Macromolecules*, 29, **1996**, 7310–7315. (c) Georges M. K., Veregin R. P. N., Kzamaier P. M., Hamer G. K., *Macromolecules*, 28, **1995**, 4391–4398.
13. Lambrinos P., Tardi M., Poulton A., Sigwalt P., *Eur. Polym. J.*, 26, **1990**, 1125–1135.
14. (a) Fukuda T., Goto A., Ohno K., *Macromol. Rapid Commun.*, 21, **2000**, 151–165. (b) Georges M. K., *Can. Chem. News*, 52, **2000**, 24–25. (c) Otsu T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38, **2000**, 2121–2136. (d) Georges M. K., Veregin R. P. N., Hamer G. K., Kazmaier P. M., *Macromol. Symp.*, 88, **1994**, 89.
15. (a) Maffot K. A., Hamer G. K., Georges M. K., *Macromolecules*, 32, **1999**, 1004–1012. (b) Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K., *Macromolecules*, 26, **1993**, 2987–2988. (c) Salomon D., Rizzardo E., Cacioli P., *U. S. Patent* **1985**, 4581429.
16. Steenbock M., Klapper M., Muellen K., Bauer C., Hubrich M., *Macromolecules*, 31, **1998**, 5223–5228.
17. de Boer B., Simon H. K., Werts M. P. L., Van der Vegte E. W., Hidziioannou G., *Macromolecules*, 33, **2000**, 349–356.

18. Popielarz R., Sarker A. M., Neckers D. C., *Macromolecules*, 31, **1998**, 951–954.
19. Hicks R., Hooper R., *Inorg. Chem.*, 38, **1999**, 284–286.
20. (a) Lu Z., Fryd M., Wayland B. B., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2686–2687. (b) Wayland B. B., Poszmik G., Mukerjee S. L., Fry M., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, **1994**, 7943–7944.
21. (a) Ohno K., Izu Y., Tsijii Y., Fikuda T., Kitano H., *Eur. Polym. J.*, 40, **2004**, 81–88. (b) Chen S., Tan L., Qiu F., Jiang X., Wang M., Zhang H., *Polymer*, 45, **2004**, 3045–3053. (c) Shim S. E., Oh S., Chang Y. H., Jin M. J., Choe S., *Polymer*, 45, **2004**, 4731–4739. (d) Connolly T. J., Scaiano J. C., *Tetrahedron Lett.*, 38-7, **1997**, 1133–1136.
22. (a) Benoit D. Hart E., Fox P., Waymouth R. M., Hawker C. J., *Macromolecules*, 33, **2000**, 363–370. (b) Hawker C. J., *Acc. Chem. Res.*, 30, **1997**, 373–382.
23. Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J. P., Tordo P., Gnanou Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 5929–5939.
24. Cuatrecasas D., Albores V. M., Saldivar G. E., Becerril J. F., *Polymer*, 45, **2004**, 815–824.
25. (a) Lukkarila J. L., Hammer G. K., Georges M. K., *Tetrahedron Lett.*, 45, **2004**, 5317–5319. (b) Listogovers N. A., Georges M. K., Odell P. G., Keoshkerian B., *Macromolecules*, 29, **1996**, 8992–8993.
26. Bevington J. C., Hunt B. J., *Eur. Polym. J.*, 40, **2004**, 103–108.
27. Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., Hawker C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, **1999**, 3904–3920.
28. (a) Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, 33, **2000**, 8629–8639. (b) Qiu J., Matyjaszewski K., *Acta Polym.*, 48, **1997**, 169–180. (c) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **1995**, 5614–5615. (d) Mardare D., Matyjaszewski K., *Macromolecules* 27, **1994**, 645–649.
29. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Macromolecules*, 28, **1995**, 1721–1723.
30. (a) Matyjaszewski K., Nanda A. K., Tang W., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2015–2018. (b) Haddleton D. M., Jasieczek C. B., Hannon M. J., Shooter A. J., *Macromolecules*, 30, **1997**, 2190–2193. (c) Wang J. S., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 28, **1995**, 7901–7910. (d) Percec V., Barboiu B., *Macromolecules*, 28, **1995**, 7970–7972. (e) Wang J. S., Matyjaszewski K., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **1995**, 5614–5615.
31. Nonaka H., Ouchou M., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 34, **2001**, 2083–2088.
32. (a) Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 30, **1997**, 4507–4510. (b) Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N., *Macromolecules*, 30, **1997**, 8161–8164.

33. (a) Moineau G., Minet M., Dibois P., Teyssie P., Jerome R., *Macromolecules*, 32, **1999**, 27–35. (b) Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 31, **1998**, 6756–6761. (c) Granel C., Dubois P., Jerome R., Teyssie P., *Macromolecules*, 29, **1996**, 8576–8582.
34. (a) Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, 32, **1999**, 2420–2424. (b) Moineau G., Granel C., Dubois P., Teyssie P., Jerome R., *Macromolecules*, 31, **1998**, 542–544. (c) Lecomte P., Drapier I., Dubois P., Teyssie P., Jerome R., *Macromolecules*, 30, **1997**, 7631–7633.
35. (a) Surch G. K., Evans R. A., Davis T. P., *Macromolecules*, 37, **2004**, 9664–9666. (b) Sarbu T., Lin K-Y., Ell J., Siegwart D. J., Spanswick J., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 37, **2004**, 3120–3127. (c) Matyjaszewski K., Davis K., Patten T. E., Wei M., *Tetrahedron*, 53-45, **1997**, 15321–15329.
36. Borkar S, Jonkova K., Siesler H. M., Hvilsted S., *Macromolecules*, 37, **2004**, 788–794.
37. Li Mei, Min Ken, Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2106–2112.
38. (a) Nguyen S, Marchessault R. H., *Macromolecules*, 38, **2005**, 290–296. (b) Muira Y., Satoh T., Narumi A., Nishizawa O., Okamoto Y., Kakuchi T., *Macromolecules*, 38, **2005**, 1041–1043. (c) Du J., Chen Y., *Macromolecules*, 37, **2004**, 6322–6328. (d) Utiliza un complejo de rutenio, como mediador para la adición Kharasch de CCl_4 a través de olefinas y por ATRP de monómeros de vinilo. Simal F., Demonceau A., Noels A. F., *Tetrahedron Lett.*, 40, **1999**, 5689–5693.
39. Theato P., Kim J. U., Lee J. C., *Macromolecules*, 37, **2004**, 5475–5478.
40. Coessens V., Pintauer T., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, 26, **2001**, 337–377.
41. Xia J., Gaynor S. G., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 31, **1998**, 5958–5959.
42. Hong S. C., Paik H. J., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 34, **2001**, 5099–5102.
43. (a) Souaille M., Fischer H., *Macromolecules*, 33, **2000**, 7378–7394. (b) Fischer H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, **1999**, 1885–1901. (c) Fischer H., *Macromolecules*, 30, **1997**, 5666–5672.
44. Cai Yuanli, Armes S. P., *Macromolecules*, 38, **2005**, 271–279.
45. Sumerlin B. S., Neugebauer D., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 38, **2005**, 702–708.
46. Nakagawa Y., Miller P. J., Matyjaszewski K., 39-21, *Polymer*, **1998**, 5163–5170.
47. Zhao Y., Shuai X., Chen C., Xi Fu., *Macromolecules*, 37, **2004**, 8854–8862.
48. Johnson R. M., Fraser C. L., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2718–2727.
49. (a) Coote M. L., Henry D. J., *Macromolecules*, 38, **2005**, 1415–1433. (b) Hawker C. J., Hedrick J. L., *Macromolecules*, 28, **1995**, 2093–2095. (c) Gaynor S. G., Wang J. S., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 28, **1995**, 8051–8056.
50. Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thang S. H., *Macromolecules*, 29, **1996**, 7717–7726.

51. (a) Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S. H., *Macromolecules*, 33, **2000**, 243–245. (b) Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong Y. K., Moad G., Thang S. H., *Macromolecules*, 32, **1999**, 6977–6980. (c) Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayadunne R. T. A., Meijs G. G., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thangs S. H., *Macromolecules*, 31, **1998**, 5559–5562.
52. (a) Chong Y. K., Le T. P. T., Moad G., Rizzardo E., Thang S., *Macromolecules*, 32, **1999**, 2071–2974. (b) Haddleton D. M., Topping C., Hastings J. J., Suddaby K. G., *Macromolecules*, 29, **1996**, 481–483.
53. (a) Thomas B. D., Convertine J. A., Myrick J. L., Scales W. C., Smith E., A., Lowe B., A., Vasilieva A. Y., Ayres N., McCormick L., C., *Macromolecules*, 37, **2004**, 8941–8950. (b) Favier A., Ladaviere C., Charreyre T. M., Pichot C., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2026–2034. (c) Vasilieva A. Y., Thomas B. D., Scales W. C., McCormick L., C., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2728–2737.
54. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garini e., Golubev V., Bui C., Charleux B., *Macromolecules*, 37, **2004**, 6329–6339.
55. Monteiro J. M., Adamy M. M., Leeuwen J. B., Van Herk M. A., Destarac M., *Macromolecules*, 38, **2005**, 1538–1541.
56. Shim E. S., Lee H., Choe S., *Macromolecules*, 37, **2004**, 5565–5571.
57. Takolpuckdee P., Mars A., Perrier S., Archibald J., *Macromolecules*, 38, **2005**, 1057–1060.
58. (a) Save M., Mamguian M., Chassenieux C., Charleux B., *Macromolecules*, 38, **2005**, 280–289. (b) Perrier S., Takolpuckdee P., Westwood J., Lewis D. M., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2709–2717. (c) Bussels R., Guttgens Bergman C., Meuldijk J., Koning C., *Macromolecules*, 37, **2004**, 9299–9301.
59. (a) Pan C., Lou X., *Macromol. Chem. Phys.*, 201, **2000**, 1115–1120. (b) Shen Y., Zhu S., Zeng F., Pelton R., *Macromolecules*, 33, **2000**, 5399–5404. (c) Keoshkerian B., Georges M., Quinlan M., Veregin R., Goodbrand B., *Macromolecules*, 31, **1998**, 7559–7561.
60. Shen Y. Q., Zhu S. P., Zeng, F.Q., Pelton R., *Macromol. Chem. Phys.*, 201, **2000**, 1387–1394.
61. Gaynor S. C., Edelman S. Z., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 29, **1996**, 1079–1081.

Capítulo 3

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

En el presente capítulo hablaremos de una técnica de caracterización de polímeros, la cual se basa en la exclusión de tamaño de cadena, dicho método es considerado como una técnica relativa y no absoluta, ya que sus datos se basan en una curva de calibración con estándares conocidos. La técnica a la que se hace mención es la llamada Cromatografía de Permeación en Gel (GPC, Gel Permeation Chromatography), la cual es un método de purificación de polímeros naturales y sintéticos, que separa moléculas en función de la diferencia de tamaño molecular, proporcionando una distribución de masa molecular número promedio y masa promedio, la razón entre estas dos arroja como resultado la polidispersidad del polímero. En algunas ocasiones se utiliza el término Cromatografía por Filtración en Gel (GFC) o Cromatografía por Tamaño de Exclusión (SEC). El último término es el que más se asemeja a lo que es la técnica, debido a que describe mucho mejor el mecanismo, esto es, las moléculas poliméricas son separadas de acuerdo al volumen hidrodinámico (el cual puede ser asociado con la masa molar), por lo que las moléculas grandes salen primero seguidas de las pequeñas. La masa molar es determinada ya sea usando una curva de calibración o un detector sensible a la masa molar. En este tipo de cromatografía por lo regular la fase móvil es líquida (no polar) y la fase estacionaria es sólida (polar), la cual se comporta en el interior como una matriz sólida porosa, que adquiere propiedades de gel cuando actúa con el disolvente.

En el caso de copolímeros, se requiere el conocimiento de la composición química a lo largo de la Distribución de Masa Molecular (DMM). Que puede ser obtenida a partir de la combinación de dos detectores y al introducir diferentes concentraciones de muestra. Como el volumen hidrodinámico de diferentes polímeros no es el mismo, moléculas con diferente composición química y diferente masa molar son extraídas con el disolvente en el mismo cromatograma. Obviamente, tal discriminación molecular requiere de una separación bidimensional, en la que una dimensión puede ser evaluada por SEC y en la otra con una técnica cromatográfica, la cual separa de acuerdo a la masa molar, tal como:

Cromatografía por Adsorción Líquida (LAC), Cromatografía Líquida con un punto crítico de adsorción (Posteriormente llamada, Cromatografía Líquida bajo Condiciones Críticas, LCCC), Cromatografía de Fluidos Súper Críticos (SFC), Fraccionamiento por Elusión con Aumento de Temperatura (TREF), etc.

3.1 Evaluación de la masa molecular

En la caracterización de polímeros, la GPC se convierte en una técnica estándar para la determinación de la masa molar promedio y la DMM del polímero. Dependiendo del campo de aplicación de esta técnica, se han utilizado diferentes términos en el caso de la Bioquímica y áreas relacionadas, el término GFC es común, mientras que GPC y SEC se usan con mayor frecuencia en el análisis de la síntesis de polímeros. El principio de la GPC se entiende más fácilmente si se enfoca a los límites de accesibilidad en el interior de la molécula porosa que se usa como empaque de las columnas. Las moléculas poliméricas se separan de acuerdo al volumen hidrodinámico. De la columna salen primero las moléculas más grandes seguidas por las moléculas pequeñas. El tiempo de residencia puede ser entonces correlacionado con la masa molar.

La reacción de polimerización produce cadenas poliméricas con distinto número de unidades repetitivas. La mayoría de los polímeros sintéticos son mezclas de macromoléculas con distinto tamaño, por lo que la masa molecular proporciona siempre un valor promedio.

Existen varias técnicas para la determinación de la masa molecular promedio de un polímero y de acuerdo al método empleado se definen diversos valores promedio de masa molecular, esto es, en número (M_n), en masa (M_w) y/o viscosimétrico (M_v), entre otros (M_z y M_{z+1}). El valor que arroja la relación entre (M_w/M_n) se conoce como índice de polidispersidad (PDI) y se utiliza para dar una idea de la heterogeneidad de la masa molecular de las cadenas, así como se observa en la Figura 3.1, lo que nos da una idea de que tan ancha es la curva de distribución de la masa molecular.

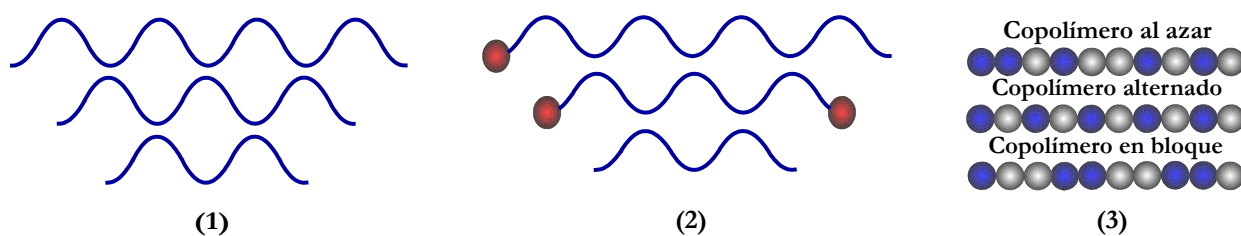


Figura 3.1. Heterogeneidad molecular de polímeros, longitud (1), funcionalidad (2) y composición (3).

Entre las técnicas utilizadas para determinar la masa molecular podemos citar algunas, tales como: dispersión de luz, ebulloscopía, crioscopía, ultracentrifugación, análisis de grupos terminales y viscosimetría, entre otras. Cada una de estas técnicas esta en función del tipo de valor que se quiere obtener, así como de la masa molecular esperada, ver Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Métodos de caracterización para la obtención de la masa molecular promedio.

Método de caracterización de la muestra polimérica	Tipo de valor	Rango de la masa molecular (g/mol)	Masa molecular promedio
Osmometría de membrana	Absoluto	$10^4 - 10^5$	M_n
Crioscopía	Absoluto	$< 10^4$	M_n
Ultracentrifugación	Absoluto	$10^3 - 10^7$	M_w, M_n, M_z, M_{z+1}
Dispersión de luz	Absoluto	$10^3 - 10^7$	M_w
Osmometría presión de vapor	Absoluto	$< 10^4$	M_n
Análisis de grupos terminales	Equivalentes químicos	$< 10^4$	M_n
Viscosimetría	Relativo	$10^2 - 10^7$	M_v
Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	Relativo	$10^2 - 10^7$	$M_w, M_n, M_v, M_z, M_{z+1}$

La técnica de viscosimetría fue muy utilizada en años anteriores. Dicha técnica fue desarrollada por Staudinger en 1930: es fácil, rápida y permite conocer la masa molecular promedio viscosimétrico (M_v). Cuando se tiene un polímero poco polidisperso, el M_v es aproximadamente igual al M_w .

Por otro lado, la técnica que proporciona una mayor información sobre las masas moleculares promedio es la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). La cual puede determinar directamente la polidispersidad del polímero a partir de la razón entre M_w y M_n , esta técnica se basa en los principios de fraccionamiento en función del tamaño macromolecular.

Hace treinta años, el problema en la caracterización de las macromoléculas era todavía uno de los mayores retos y dificultades en la ciencia de los polímeros. La medición de la masa molar no era sencilla y no del todo válida. La determinación de leyes, como la ley de viscosidad, por tomar un ejemplo, implicaba la preparación de un conjunto de fracciones poliméricas, tan monodispersas como fuera posible, para poder medir la masa molar y viscosidad. La parte más difícil, era la preparación de fracciones de cadena, con masa molecular conocida y obtenerlas lo más monodispersas posibles. El método fue establecido por G. V. Schulz y P. J. Flory pero era extremadamente tedioso y muy largo [1].

Posteriormente J. C. Moore [2] se dio a la tarea de hacer más eficiente, precisa y reproducible la obtención de resultados, así como la reducción del tiempo de caracterización de los polímeros, dichas mejoras las obtiene al extrapolar un disolvente orgánico conocido (eluyente, fase móvil no polar) en una columna que contiene cuencas porosas de gel de poliestireno (fase estacionaria polar). Moore prepara poliestireno con porosidad variable y conocida, esto es, predetermina el tamaño y diámetro de los huecos de la matriz polimérica, obteniendo un mejor control en la separación y fraccionamiento de las cadenas poliméricas. Con todo lo anterior queda establecido el principio básico de la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), separar matrices químicas de acuerdo al tamaño molecular, lo cual ayuda a entender y mejorar las propiedades macromoleculares del polímero. La separación se puede basar principalmente en los efectos de exclusión, tal como una diferencia en el tamaño molecular y/o forma (cromatografía por tamiz molecular), en la carga de la muestra (cromatografía por exclusión iónica). El término Cromatografía de Permeación en Gel se usa cuando se tiene una fase estacionaria que es un gel, sin embargo, la fase estacionaria no necesariamente tiene que ser un gel. Recientemente se ha variado el tipo de empaque que puede ser utilizado en la columna, presentando una mayor eficiencia las columnas empacadas con poliestireno y divinilbenceno poroso (entrecruzado e hinchado), por lo que el término filtración en gel no es recomendable. Los cromatógrafos utilizados son similares a los equipos HPLC, siendo la columna y el detector las partes más importantes del equipo.

Moore también estudia cuidadosamente el efecto de los diferentes parámetros, que alterarían los resultados: concentración de la solución inyectada, cantidad de muestra inyectada, velocidad de elusión. Demostrando que con un mínimo de precauciones uno puede obtener resultados reproducibles. La mirada de los investigadores es el hacer uso de la técnica de GPC, para la caracterización de polímeros, ya que es una herramienta muy útil y precisa [2].

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) es utilizada para el análisis de polímeros sintéticos, oligómeros [3-5] y copolímeros [6], derivados del carbono [7], lípidos [8] y macromoléculas naturales (tal como proteínas y glúcidos) [9], proteínas modificadas de polietilenglicol (PEG) y derivados de la celulosa [10], alcanos de petróleo crudo [11]. La GPC necesita de características y equipo preciso para su óptimo funcionamiento, por lo que se dará a continuación a grosso modo tanto las características como el equipo necesario.

3.2 Bombas

Una característica indispensable es el mantener una velocidad constante de flujo del eluyente (disolvente) durante el análisis cromatográfico. Esto es muy importante en GPC: debido a la relación entre el logaritmo de la masa molar y el volumen de elusión, ya que un cambio en la velocidad de flujo de tan sólo el 0.1% puede causar un error en la masa molar de hasta un 10% [12]. Por lo que bombas con alta presión son necesarias para que el disolvente pase a través de la fase estacionaria (columna empacada). Al tener partículas pequeñas en la columna de separación, se requiere de una alta presión. Existen muchas ventajas al usar partículas pequeñas como empaque, pero no es esencial en todos los mecanismos de separación y depende también de lo riguroso y preciso que se quiera ser en el análisis. Las ventajas más importantes son: alta resolución, el análisis de la muestra a tratar es más rápido (esto es, se disminuye el tiempo de análisis) y se incrementa la capacidad de carga de la muestra. Sin embargo, solamente la separación más demandante requiere de esta ventaja en cantidad significativa. Aunque diversos problemas de separación pueden ser resueltos con partículas grandes utilizadas como empaque, lo cual requiere de una presión de bombeo mucho menor.

La estabilidad en la velocidad de flujo es otra característica importante que debe ser tomada en consideración. Una velocidad de flujo muy estable no es usualmente muy esencial para el análisis cromatográfico. Sin embargo, si se planea usar este sistema en modo de exclusión, entonces la bomba tiene que suministrar una velocidad de flujo extremadamente estable.

Una característica adicional que es deseable en la bomba es que cuente con control electrónico externo. A pesar de que se aumenta el costo de la bomba, el control electrónico externo es muy deseable para tener un sistema automático o con gradiente electrónicamente controlado en las corridas. Alternativamente, esta característica no es apropiada cuando se puede usar el método isocrático (por lo que, es un gasto innecesario). El grado de control de flujo también varía con

respecto al costo de la bomba. Bombas más costosas incluyen tecnologías tales como retroalimentación electrónica y configuración multi-señal. Las bombas modernas tienen que seguir los siguientes parámetros:

- Velocidad de flujo: 0.01 a 10 mL/min.
- Estabilidad en la velocidad de flujo: No mayor al 1.0% (a corto plazo)
- Para GPC la estabilidad de flujo debe de ser menor al 0.2%

Seria excelente si se cuenta con un sistema de desgasificación integrado, ya sea purgar con helio o mejor aun desgasificar a vacío.

El equipo de GPC debe de contar con una bomba de alta precisión de al menos 0.1%, la cual puede ser isocrática o de gradiente (binaria o cuaternaria), la primera tiene como característica que nada más puede bombear un tipo de eluyente a la vez, mientras que en las de gradiente se puede tener una combinación de disolventes, ya sea, constante o ir variando durante el periodo de elusión.

3.3 Fase móvil

En GPC el tipo y composición de la fase móvil (eluyente) es una de las variables que más influyen en la separación [13]. Es de vital importancia que la muestra se disuelva a una temperatura apropiada, debe de estar lista mucho antes de que sea inyectada para que la muestra sea disuelta en su totalidad [14]. Algunos polímeros, tales como las poliolefinas, son analizadas a temperaturas elevadas, esto es, entre 140-150 °C, usando preferentemente como fase móvil (triclorobenceno), el cual tiene la desventaja de ser altamente toxico [15]. A pesar de la gran variedad de disolventes usados en GPC (ver Tabla 3.2), hay diversas propiedades en común que deben cumplir:

- Alta pureza.
- Baja viscosidad.
- Disuelva a la muestra.
- Inactividad química.
- Compatibilidad con el detector.
- Nada soluble con la fase estacionaria.
- Precio razonable.

Tabal 3.2. Tipo de disolvente utilizado tanto en el polímero, como en la columna empacada.

Polímero	Disolvente	Temperatura	Empaque
Polibutileno	Tolueno	25 a 40 °C	Tolueno
Poliisobutileno	Tolueno	25 a 40 °C	Tolueno
Polietileno	TCB	135 a 160 °C	Tolueno
Polipropileno	TCB	135 a 160 °C	Tolueno
Policarbonato	Cloruro de Metileno	25 a 40 °C	THF
Polimetilmetacrilato	THF	25 a 40 °C	THF
Poliestireno	THF	25 a 40 °C	THF
Polivinil acetato	THF	25 a 40 °C	THF
Acrilatos	THF	25 a 40 °C	THF
Nilón	m-cresol + 0.05M de LiBr	100 °C	DMF
Poliuretano	m-cresol + 0.05M de LiBr	85 °C	DMF
Poliimida	Metil-pirrolidona + 0.05M LiBr	100 °C	DMF

Es de suma importancia que al disolver la muestra, el disolvente se tome a partir del reservorio y no de otra botella, para poder evitar la alteración de la línea base en el análisis [16].

En HPLC cada modulo tiene sus propios requerimientos. Por ejemplo en fase normal, los disolventes utilizados son en la mayoría de los casos no polares, para fase reversa el eluyente es usualmente una mezcla de agua con algún disolvente orgánico polar tal como acetonitrilo.

En cromatografía por tamaño de exclusión SEC o GPC, tiene requerimientos especiales, siendo de los más importantes: que el eluyente disuelva a la muestra polimérica y que el disolvente no interactúe con el polímero ni con la superficie del material de empaque.

3.4 Fase estacionaria

La separación en GPC esta basada en las interacciones superficiales y depende de los sitios de adsorción (superficie química). En los equipos modernos donde se hace GPC se cuenta con

columnas empacadas que tienen partículas con tamaño de poro muy pequeño. Los parámetros principales de adsorción que se deben de tomar en cuenta son:

- Tamaño de partícula: de 3 a 10 μm
- Distribución de tamaño de partícula: Tan estrecha como sea posible, aproximadamente el 10% del termino medio.
- Tamaño de poro: 70 a 300 \AA
- Área superficial: 30 a 250 m^2/g .
- Densidad de fase de enlace (es el número de sitios de adsorción por unida de superficie): 1 a 5 por cada 1 nm^2 .

El último parámetro en la lista representa una superficie química adsorbente, que depende del tipo de ligante unido a la superficie, la adsorción puede ser en fase normal (poliestireno, geles de sílice, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) o fase reversa (C_8 , C_{18} , fenil) e incluso intercambio anión ($-\text{COO}^-$) o catión (NH_4^+).

A diferencia de otros métodos, en GPC la eficiencia en la separación recae solamente en la fase estacionaria, mientras que la fase móvil no causa ningún efecto. Todo el mecanismo de separación ocurre en la parte porosa de la molécula, la cual es aproximadamente igual al 40% del volumen total de la columna. Por lo que, la razón de cambio de la columna (s) para un polímero dado es punto crucial, en el análisis.

3.4.1 Columnas en GPC

Las columnas en GPC actúan como un sistema de filtración molecular, son empacadas con geles de sílice o polímeros muy entrecruzados con superficie porosa conocida (poliestireno con divinilbenceno) insoluble en disolventes orgánicos. Se utiliza agua como disolvente (medio acuoso) cuando la muestra polimérica a caracterizar es soluble en agua. La (s) columna (s) puede ser llevada a diferente rango de temperatura partiendo de la temperatura ambiente hasta por arriba de los 150 $^\circ\text{C}$. Las columnas pueden ser de rango amplio, esto es, que puedan separar cadenas poliméricas con una masa molecular de 10^2 g/mol hasta 10^7 g/mol; rango corto de 10^2 g/mol hasta 10^4 g/mol o de 10^4 g/mol hasta 10^7 g/mol; o tan específicas como se requieran. Los criterios que se deben de tomar para la elección del tipo de columna y la cantidad de columnas que se deben utilizar se explican en la siguiente sección.

3.4.2 Selección del tipo de columnas

Básicamente, existen diferentes tipos de columnas para GPC en el medio. El diámetro de las columnas típicas es de 7.5-8 mm para una columna analítica y 22-25 mm para una semi-preparativa; por lo regular la longitud de la columna puede ser de 25, 30, 50 y 60 cm. Recientemente, se ha reducido el diámetro de las columnas para GPC alcanzando una dimensión de 6.0 x 150 mm, lo cual ahorra disolvente y tiempo.

El empaque esta basado ya sea en poros de sílice o geles orgánicos semi-rígidos (altamente entrecruzados), en la mayoría de los casos copolímeros de estireno y divinilbenceno. En general las columnas empacadas en base sílice son preferentemente rugosas y de fácil manejo, mientras que las orgánicas tienen que ser tratados muy cuidadosamente.

En general, las consideraciones siguientes pueden ser tomadas en cuenta para elegir la columna o el banco de columnas apropiado [17].

- Masa molecular esperada de la muestra: El rango de separación debe ser seleccionado cuidadosamente, no tiene sentido el poner una columna con límite de exclusión de 10^6 cuando se analizan muestras con masa molecular baja. Por otra parte, al tener columnas con masa molecular alta se puede bajar el límite de exclusión.
- El tamaño de partícula, el cual determina la longitud de los platos, tiene también que ser tomada en consideración. Partículas pequeñas (típicamente de 5 μm) proporcionan una mejor resolución (alto número de platos) y se logra la misma separación con columnas más pequeñas que con una de mayor longitud y tamaño de poro 10 μm , pero se produce una mayor presión a la salida de la columna. Columnas pequeñas sirven para disminuir el tiempo de análisis y la cantidad de disolvente. Por otro lado, 5 μm (o incluso 3 μm) de tamaño de poro para empaque son más sensibles a los contaminantes que pudieran tener las muestras.
- Por otro lado, partículas pequeñas de empaque pueden resultar algunas veces en la degradación de moléculas poliméricas grandes debido a que el espacio que se tiene entre partículas es muy estrecho. Mientras que partículas con tamaño de poro grande 20 μm son recomendables para polímeros con alta masa molecular. Sin embargo, la dispersión axial (propagación de enlace) ocasiona que crezca la longitud de cadena.

- Es recomendable una combinación de columnas con diferente tamaño de poro, puesto que se obtiene una mejor curva de calibración.
- Cuando se tiene una combinación de columnas, esto es un banco de columnas, es preferible tener dos columnas de 60 cm a cuatro de 30 cm, debido a que las conexiones entre columnas puede ensanchar la DMM (pico ancho).
- La naturaleza química de una columna empacada puede ser crucial: algunos empaques no tienen que ser usados para cierto tipo de fase móvil o para altas temperaturas, lo cual se requiere en GPC para poliolefinas. Además, los efectos de no-exclusión pueden también ser debido a una inadecuada fase estacionaria. Puede haber diferencias considerables entre el empaque y la muestra, debido a la sustancia emulsiva residual usada en algunos productos.
- La facilidad con que se disuelve la muestra. El tipo de disolvente que es utilizado para el empaque de la columna y disolución de la muestra, lo cual tiene que ver con la polaridad del disolvente.
- La distribución de masas moleculares. Esto es, se tiene que tomar en cuenta el rango que abarca la curva de calibración.
- El tipo de análisis que se requiera. Tiene que ver con la calidad de datos que se desean obtener, ya sea muy precisos o aproximados.

3.4.3 Manejo de columnas en GPC

A diferencia de otras columnas por ejemplo HPLC, diversas precauciones deben de ser tomadas en cuenta para el manejo de las columnas en GPC.

- Un banco de columnas en GPC debe de tener siempre corriendo la misma fase móvil (eluyente), ya que cuando se cambia de disolvente es necesario el hacer una nueva curva de calibración. Hay que tomar en cuenta que el cambio de disolvente puede reducir tanto el tiempo de vida de la columna como el desempeño. No obstante, se puede llevar a cabo un cambio de disolvente cuando la columna se encuentre contaminada, usando una mezcla de dos disolventes y disminuyendo la velocidad de flujo al mínimo posible (0.5 mL/min como máximo). Para algunos casos, un cambio directo de disolvente puede ser evitado si se usa algún disolvente parecido. Pero cuando hace contacto la fase móvil con un eluyente diferente al usado en la calibración, la columna tiene que ser recalibrada nuevamente.

- Las columnas para GPC nunca deben de ser usadas en dirección contraria a la dirección de flujo recomendado, debido a que puede afectar el empaque de la columna. Algunas columnas sobreviven a tal procedimiento, esto queda a consideración.
- Por seguridad se debe de tomar en consideración el mecanismo de inyección de la muestra, puesto que una burbuja de aire inyectada dentro de la columna puede dañar el empaque y disminuir la eficiencia de la columna.
- En ocasiones es recomendable el usar una pre-columna para proteger la eficiencia de la (s) columna (s) y no tener contaminantes que pudieran dañarla.
- Cuando se presente un bombeo con pulsaciones, quizás se deba a que se tiene una burbuja de aire en la línea del disolvente, fuga en el empaque de la bomba o se puede tener dañada la válvula de control, lo que puede reducir la eficiencia de la columna.

Por otra parte, cuando una solución polimérica, con diferentes tamaños moleculares es introducida en el interior de la columna cromatográfica tiene lugar un fraccionamiento en función del tamaño molecular (analito) y de la distribución del tamaño de poro del gel polimérico (fase estacionaria, polar), así como lo muestra la Figura 3.2.

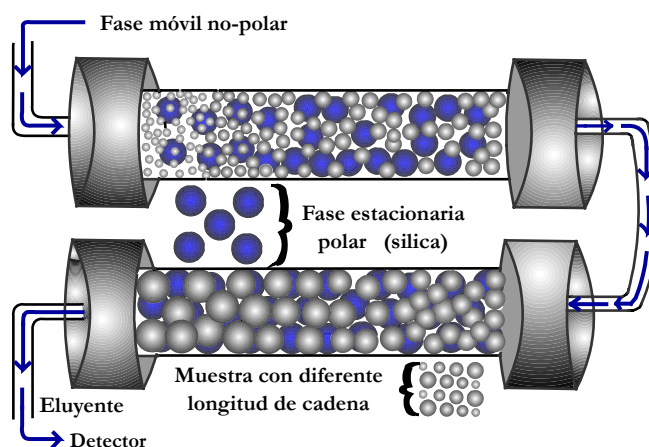


Figura 3.2. Banco de columnas empacadas y muestra polimérica (analito) para GPC.

Las moléculas de mayor tamaño (analito) son arrastradas con el disolvente (fase móvil, no polar), estas tardan menos tiempo en atravesar la columna y son las primeras en abandonarla, por otro lado las moléculas de menor tamaño son retenidas por más tiempo en la parte porosa del gel, mientras que, las más pequeñas se alojan dentro de la sección porosa y tardan más tiempo en atravesar por completo la columna empacada, así como lo muestra la Figura 3.3. A la salida de la columna se

registra la variación entre el índice de refracción del disolvente puro y la fracción de muestra recogida. Para conocer el valor de la masa molecular se requiere de una curva de calibración.

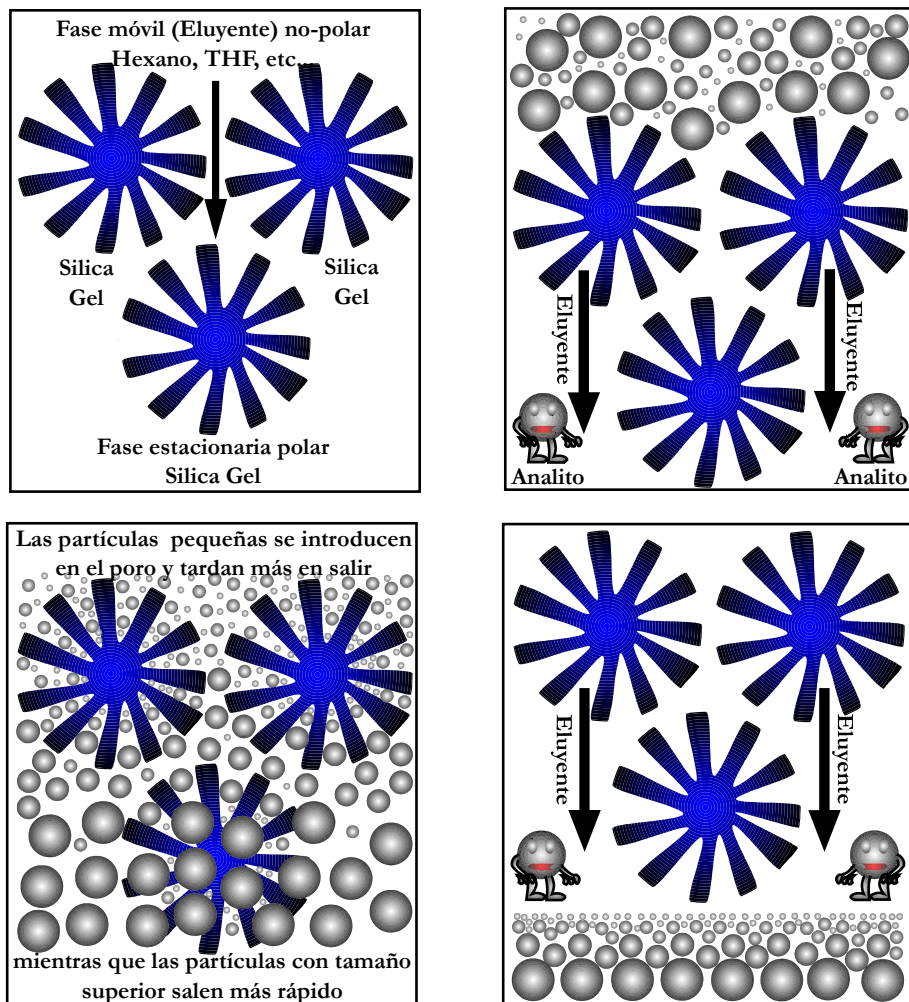


Figura 3.3. Comportamiento del empaque y muestra polimérica (analito) en GPC.

3.5 Detectores

Son usados una gran variedad de detectores en GPC, los cuales solamente se ven restringidos por el tipo de polímero que se desee analizar y lo factible que sea para la detección de la muestra. El refractómetro diferencial es el más usado, en GPC. Por otra parte los detectores de UV-Vis o posiblemente PDS (Arreglo de foto diodos), son usados para polímeros de tipo estirénicos y análisis de gradiente, estos tienen la limitante de que no todos los polímeros pueden ser detectados en cada uno, debido al rango de difracción que manejan y al tipo de señal que emiten, ver Figura 3.4. Los

detectores por dispersión de luz, son acoplados con refractómetros, como otra fuente de poder dando una gran ventaja para la detección en el análisis para GPC.

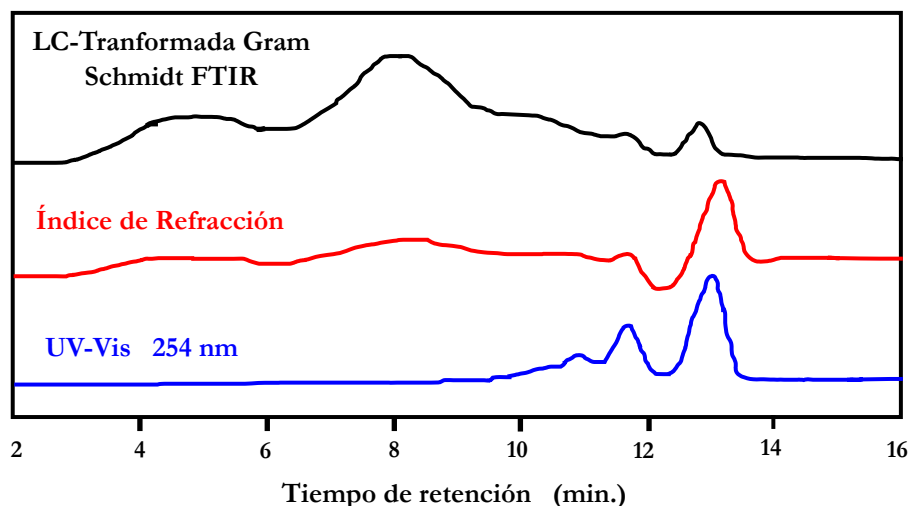


Figura 3.4. Señales de una misma muestra polimérica en tres diferentes detectores.

3.5.1 Características generales de algunos detectores para GPC

3.5.1.1 UV-Vis (Absorción)

Este tipo de detector es usado en polímeros que tiene grupos con doble enlace, tal como anillos aromáticos, grupos carbonilo, heteroátomos, etc., ningún otro polímero que no cuente con un doble enlace puede ser usado. La longitud de onda típica que es usada, va desde los 180 nm hasta los 350 nm, por lo que solamente pueden ser utilizados disolventes con absorbancia suficientemente pequeña. Diversos disolventes en GPC permiten la detección solamente por arriba de una longitud de onda de 250 nm. Los detectores de infrarrojo IR y por índice refractivo RI no se ven limitados por la fase móvil, la cual es suficientemente transparente a la longitud de detección. En el detector de ultravioleta-visible (UV-Vis) se lleva acabo una detección selectiva y es altamente sensible a una única longitud de onda, se puede minimizar el efecto a partir de otros componentes. La absorción completa del UV-Vis abarca de los 200-800 nm.

3.5.1.2 Refractómetro diferencial (Índice Refractivo)

Es un detector comúnmente usado en GPC, que mide la diferencia del índice de refracción entre el líquido que se vaya a usar como disolvente (eluyente) y lo que va saliendo de la columna, la muestra

polimérica o analito. Si solamente sale disolvente el detector proporciona una línea base [18]. Si lo que sale por la columna es polímero disuelto en el mismo disolvente y el polímero tiene diferente índice de refracción que el del disolvente, el detector mide una diferencia del índice de refracción, lo cual se ve reflejado en el cromatograma, que se separa de la línea base. Cuanto más polímero salga de la columna, más alto será el pico. Cuando termina de salir todo el polímero, el cromatograma recupera la línea base, al detectar que solamente lo que sale es disolvente. El cambio de temperatura no altera ni modifica los resultados, claro mientras la temperatura sea constante, además no se tiene límite en el tipo de disolvente a utilizar, la única limitante que presenta es que al hacer una combinación de disolventes se vuelve un poco inestable la señal del detector.

3.5.1.3 Fluorometría (Fluorescencia)

Presenta las mismas características que el detector de UV-Vis, pero este es más sensible y además puede detectar en algún estado de excitación o longitud de onda específica (excitación/emisión), lo que propicia que se puedan seleccionar dos longitudes de onda. La principal característica es que la señal tiene mucho menos ruido de fondo a concentraciones bajas de analito y se mantiene la posibilidad de tener fluorescencia extrínseca.

3.5.1.4 Detectores sensibles a la masa molar

Este tipo de detector es muy útil en GPC, debido a que, el rendimiento de la masa molar de cada fracción da un pico polimérico. Como la respuesta de cada detector depende de la concentración así como tan bien de la masa molar de la fracción, este puede ser combinado con un detector sensible a la concentración. Básicamente, los siguientes tipos de detectores son sensibles a la masa molar:

- Detector de dispersión de Luz a bajo ángulo (LALS) [13a, 19-22]
- Detector de dispersión de luz multiángulo (MALS) [19a, 20a, 22c, 23, 24]
- Viscosimetría Diferencial

La información que se pueda obtener de cada detector en algunas ocasiones puede ser diferente. La detección con dispersión de luz, tiene como ventaja el poder determinar directamente la DMM teniendo un método absoluto de medición. Con LALS (se mide la intensidad de la luz justo en un ángulo), ninguna información sobre la conformación del polímero es obtenida. Usando más ángulos, esto es MALS, se puede obtener el radio de giro de la molécula. Por otro lado, la detección de la

viscosidad en GPC proporciona la distribución de viscosidad intrínseca (IVD). La DMM es, sin embargo, determinada indirectamente (por medio de una curva de calibración universal) y esta sujeta a los errores de retención.

Se sabe por la literatura que tiene sentido el combinar un detector de dispersión de luz con uno de viscosimetría [13a, 19a, 20-22]. Con tal combinación la información obtenida en el análisis puede ser mucho más amplia y precisa [24-25].

3.5.1.5 Dispersión de luz

En la dispersión de luz, la idea es que, cuando la luz incide en una disolución que contiene un soluto, se tiene como resultado una luz dispersada en todas las direcciones del espacio. Es el mismo efecto por el que se pueden ver partículas de polvo en suspensión cuando un rayo de luz penetra por una rendija de una ventana. La intensidad dispersada a un determinado ángulo, depende de la concentración y del tamaño de la molécula disuelta. La teoría de dispersión de luz en disoluciones poliméricas es compleja, pero basta con señalar que es posible demostrar que representaciones de la luz dispersada a diferentes ángulos con diferentes concentraciones de polímero, permite calcular la masa molecular promedio en masa (M_w) [24c]. La técnica de dispersión de luz es también muy fácil de usar y muy útil para la caracterización de macromoléculas tanto en su estructura como en los ensambles moleculares [24b].

La dispersión de la luz emitida por un láser que a traviesa la celda, es medida en diferentes ángulos a partir de cero. La intensidad (exceso) $R(\theta)$ de la dispersión de luz en el ángulo θ es correlacionada con la masa molar masa promedio M_w de la macromolécula disuelta, ver Ecuación 3.1:

$$\frac{K^* c}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c \quad (3.1)$$

Donde c es la concentración del polímero, A_2 es el segundo coeficiente del virial y $P(\theta)$ describe la dependencia del ángulo de dispersión de luz. K^* , definida en la Ecuación 3.2, que es una constante óptica, la cual involucra el número de Avogadro N_A , la longitud de onda λ_0 , RI el índice de refracción del disolvente n_0 y el incremento del índice de refracción $RI \, dn/dc$:

$$K^* = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (3.2)$$

Obviamente, el problema en el análisis de copolímeros es la composición (lo que hace variar el índice de refracción **RI** dn/dc) que cambia con la DMM. En este caso, un segundo detector de concentración es requerido, lo cual permitiría la determinación de copolímeros con éxito.

La medición en más de uno de los ángulos puede proporcionar información adicional. En un diagrama $K^*c/R(\theta)$ contra $\sin^2(\theta/2)$, la masa molecular masa promedio M_w puede ser obtenida a partir de la intercepción y el radio de giro por la pendiente [19b, 22, 23c, 26b].

3.1.5.6 Detector de viscosidad

Un detector de viscosidad proporciona la viscosidad intrínseca del material $[\eta]$, algunas ocasiones llamada límite de viscosidad en número, dada por la Ecuación 3.3, la cual se define como el valor límite de la razón de la viscosidad específica ($\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$) y la concentración c para $c \rightarrow 0$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (3.3)$$

Como la concentración en GPC es muy baja, $[\eta]$ puede ser aproximadamente η_{sp}/c . En el detector de viscosidad uno puede determinar ya sea la viscosidad η de la muestra en solución como tan bien la viscosidad η_0 de la fase móvil pura, la cual puede ser obtenida por diferentes métodos [26].

Una vez calculada la viscosidad intrínseca del material, se determina la masa molecular viscosimétrica (M_v) del polímero a partir de la ecuación de Mark Houwink, ver Ecuación 3.4.

$$[\eta] = K(M_v)^\alpha \quad (3.4)$$

Los parámetros K y α son las llamadas constantes de Mark Houwink y dependen del polímero, disolvente y de la temperatura. Estos parámetros se pueden encontrar para algunos polímeros a partir de la bibliografía disponible. Para cuantificar la relación viscosidad/masa molecular a partir de la expresión anterior y poder calcular los parámetros K y α , se requiere llevar a cabo una calibración con muestras de masa molecular conocida. En ausencia de patrones, se utiliza una correlación del polímero, de naturaleza similar a la muestra a analizar y a las mismas condiciones. Para llevar a cabo

este procedimiento, es necesario ignorar interacciones del polímero, obteniendo solamente un valor aproximado. Para efectos de comparación se utiliza la viscosidad intrínseca como parámetro de la masa molecular.

Otros tipos de detectores que no son usados comúnmente en GPC, son: electroquímica (ECD) (oxido-reducción), Masas y Dicroísmo Circular (CD). En la Tabla 3.3, se enlistan algunas características generales de los detectores más usados en GPC.

Tabla 3.3. Características generales de algunos detectores para Cromatografía de Permeación en Gel.

Característica	UV-Vis	RI	Fluorescencia
Sensibilidad	Nano-g	Micro-g	Pico-g
Selectividad en la detección	Selectivo	Universal	Altamente selectivo
Influencia de la temperatura	Pequeña	Grande	Pequeña
Elusión en gradiente	Es posible	Es posible	Es posible

3.6 Adquisición de datos y procesamiento

Debido a que los requerimientos para GPC son diferentes a las técnicas empleadas en HPLC, fue necesario el elaborar software específico para GPC. Dependiendo sobretodo de la naturaleza de la muestra que se vaya a examinar (tanto moléculas grandes o pequeñas, homopolímeros o copolímeros, etc.) y el equipo usado (detección simple o múltiple), el software proporciona características especiales y cálculos únicos de la muestra analizada.

3.6.1 Curva de calibración

Existen diferentes técnicas de calibración para la GPC, algunos métodos instrumentales tales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de Masas (SM), Dispersión de luz (LS), entre otras. También puede calibrarse el equipo utilizando estándares poliméricos amplios y estrechos de masa molecular conocido. En el presente trabajo para poder obtener los datos promedio en la curva de distribución de masas moleculares se ocuparon polímeros con masa molecular estrecho [27]. Existen diferentes tipos de estándares y su uso esta en función del tipo de polímero que se desee caracterizar. En la actualidad se cuentan con estándares de tipo orgánico (para polímeros solubles en

disolventes orgánicos), tales como: Poliestireno (PS), Polibutadieno (PB), Polimetilmetacrilato (PMMA), Poliisopreno (PI), entre otros. Así, como también se tienen estándares acuosos para polímeros que son solamente solubles en agua, tales estándares son: Polietilenglicol, Óxido de Polietileno (PEO), Ácido Poliacrílico, Pullulan, Dextran. Es importante mencionar que mientras más parecida sea la estructura del polímero que se usa como estándar, a la muestra a analizar (analito), los datos serán más fiables y precisos. Una curva características de los estándares se puede observa en la Figura 3.5, en la cual se basan, los cálculos para las muestras poliméricas y obtener la curva de distribución de masa molecular promedio. Cabe señalar que el número de puntos en la curva depende de la cantidad de estándares que se introduzcan, se sabe que el número mínimo de estándares necesarios para que se tenga una curva de calibración apropiada para el cálculo de la DMM debe de ser mayor a diez estándares, entre más puntos tenga la curva es mejor y si estos están más próximos unos de otros, el coeficiente de correlación se acercara más a 1.0, lo cual nos asegura la exactitud de los datos obtenidos.

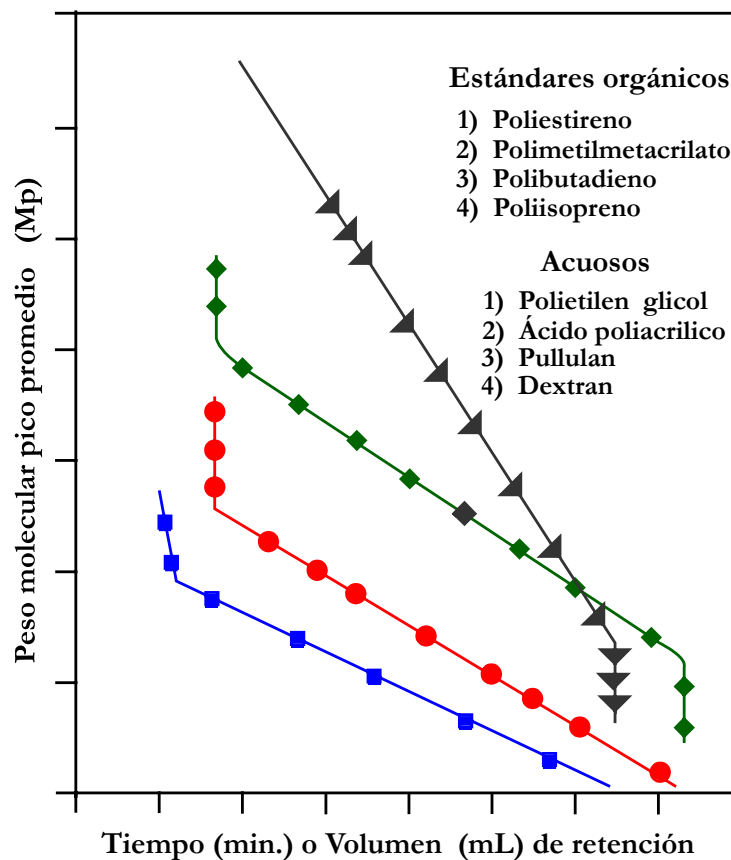


Figura 3.5. Curvas de calibración de estándares orgánicos y acuoso para GPC

3.6.2 Curva de distribución

El polímero que se encuentra presente en una muestra a menudo está formado por una mezcla de cadenas de distinta longitud y masa molecular. Debido a esto, la masa molecular de los polímeros se define en términos estadísticos. La masa molecular medio (M) puede calcularse en función de diversas variables, siendo la más habitual: el número de molécula (n), la masa (w) y la viscosidad (v) de las distintas fracciones. Los valores obtenidos difieren según el método empleado. De entre los distintos promedios para expresar la masa molecular, el software proporciona la masa molecular número promedio (M_n) que es la media aritmética evaluada con la masa total de las moléculas presentes, dividida por el número total de moléculas, otra medida que proporciona es la masa molecular masa promedio (M_w), que es considerada como la masa total de la molécula, por lo que la masa molecular de cada segmento es muy importante, esto es, no se toma en consideración la contribución molecular de acuerdo a su tamaño o longitud de cadena. Cabe señalar que la masa molecular masa promedio es más grande o igual al número promedio y la razón entre estas dos es una medida del índice de polidispersidad (PDI) del polímero, dicha razón proporciona el rango en que se encuentra la Distribución de Masa Molecular (DMM) del polímero.

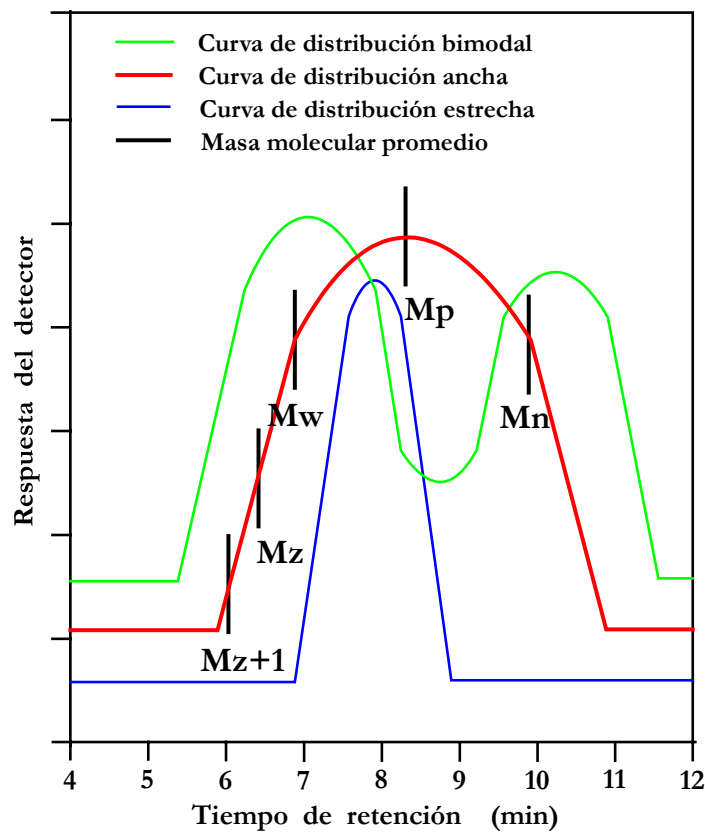


Figura 3.6. Diferentes curvas de distribución de masa molecular promedio para GPC.

Al tener una curva de distribución unimodal se tiene una curva de distribución tipo Gaussiana, en la cual el lado derecho de la curva representa la masa molecular número promedio M_n , el punto más alto de la curva la masa molecular pico promedio M_p , la parte izquierda de la curva es la masa molecular masa promedio M_w , así como el M_z y el M_{z+1} estos dos últimos son usados en reología, para el cálculo del tamaño de grano. El cromatograma puede arrojar una curva bimodal y/o unimodal, esta última puede ser ancha o estrecha, así como se puede observar en la Figura 3.6.

Tabla 3.4 Fórmulas para el cálculo de la masa molecular promedio de una muestra polimérica.

Propiedad	Ecuación	Variable
Masa molecular número promedio (M_n)	$M_n = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x} = \sum n_x \cdot M_x$	M_x : Masa molecular de las cadenas de polimerización x N_x : Número de moles de moléculas con grado de polimerización x
Masa molecular masa promedio (M_w)	$M_w = \frac{\sum W_x \cdot M_x}{\sum W_x} = \sum w_x \cdot M_x$	n_x : Fracción molar de moléculas con grado de polimerización x
Masa molecular promedio viscosimétrico (M_v)	$M_v = \left(\frac{\sum W_x \cdot M_x^a}{W_x} \right)^{1/a}$ $= \sum (w_x \cdot M_x^a)^{1/a}$	W_x : Masa de moléculas con grado de polimerización x w_x : Fracción de moléculas con grado de polimerización x
Grado de polimerización	$X_i = \frac{M_i}{M_0}$	a: Constante de Mark Houwink X_i : Grado de polimerización medio
Polidispersidad	$PDI = \frac{M_w}{M_n} = \frac{X_w}{X_n} \geq 1$	en número sí ($i = n$), en masa sí ($i = w$) o viscoso sí ($i = v$)

También puede proporcionar otras masas más complejas tal como la masa molecular promedio viscosimétrico M_v , el tipo de cálculo y resultado que se obtenga depende de las características del equipo. En la Tabla 3.4 se detallan las fórmulas usadas para el cálculo de la masa molecular promedio.

Un sistema típico de Cromatografía de Permeación en Gel, se ilustra en la Figura 3.7, en la cual se tiene un reservorio donde se almacena la fase móvil, la bomba de presión que regula la velocidad de flujo del eluyente, un inyector automático, el cual permite inyectar de manera precisa la cantidad de muestra (analito) permitiendo un mejor control del sistema de operación, un banco de columnas con rango de masa molecular conocida, el detector que analiza la variación entre la línea base y el analito (muestra a analizar) y finalmente el equipo de almacenamiento y procesamiento de datos (CPU y software).

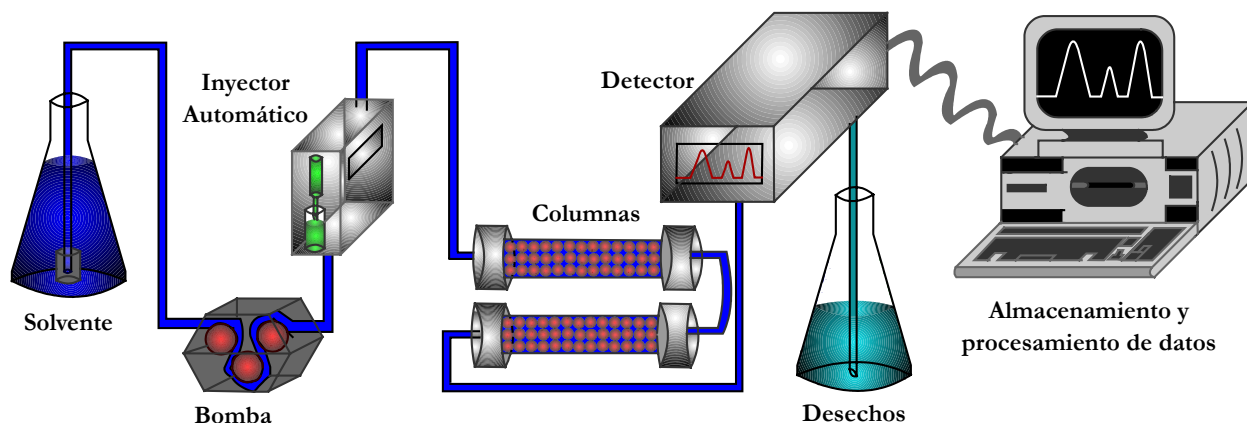


Figura 3.7. Sistema típico utilizado en Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), para el análisis de la distribución de masas moleculares promedio de una muestra polimérica.

3.7 Referencias

1. Benoit Henri, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, **1996**, 1831–1832.
2. Moore J. C., *J. Polym. Sci. Part: A*, 2, **1964**, 835–843.
3. (a) Goto A., Terauchi T., Fukuda T., Miyamoto T., *Macromol. Rapid Commun.*, 18–8, **1997**, 673–681. (b) Kabátek Z., Gas B., Vohlidal J., *J. Chromatogr. A.*, 786, **1997**, 209–218.
4. Fukuda T., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42, **2004**, 4743–4755.
5. (a) Higashi F., Sugishita K., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42, **2004**, 44–51. (b) S. S. Panicker., K. N. Ninan, *Polym. Int.*, 37, **1995**, 255–259. (c) Ogawa T., Sakai M., Ishitobi W., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 24, **1986**, 109–118.
6. (a) Suzuki K., Oku J. I., Izawa K., Okabayashi H. F., Noda I., O'Connor C. J., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 42, **2004**, 3447–3460. (b) Gao Y., Huang H., Yao Z., Shi D., Ke Z., Yin J., *J. Polym.*

- Sci. Part B: Polym. Phys.*, 41, **2003**, 1837–1849. (c) Xu J., Wu G., Sun Y., Shen Y., *Macromol. Rapid Commun.*, 18, **1997**, 601–607. (d) Tsitsilianis C., Ktoridis A., *Macromol. Rapid Commun.*, 15, **1994**, 845–850.
7. (a) Blagodatskikh I. V., Sutkevich M. V., Sitnikova N. L., Churochkina N. A., Pryakhina T. A., Philippova O. E., Khokhlov A. R., *J. Chromatogr. A*, 976, **2002**, 155–164. (b) Li P., Coleman D. W., Spaulding K. M., McClennen W. H., Stafford P. R., Fife D. J., *J. Chromatogr. A*, 914, **2001**, 147–159. (c) Henning K., Steffes H. J., Fakoussa R. M., *Fuel Process. Technol.*, 52, **1997**, 225–237.
8. (a) Ratto J. J., Oconner S. R., Distler A. R., Wu G. M., Hummel D., Treuheit M. J., Herman A. C., Davis J. M., *J. Chromatogr. A*, 763, **1997**, 337–344. (b) Irvine G. B., *Anal. Chem. Acta*, 352, **1997**, 387–397. (c) Opiteck G. J., Jorgenson J. W., Anderegg R. J., *Anal. Chem.*, 69, 13, **1997**, 2283–2291. (d) Hopia A. I., Lampi A. M., Piironen V. I., Hyvonen L. E. T., Koivistoinen P. E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 8, **1993**, 779–784.
9. (a) Fee C. J., Van Alstine F. M., *Bioconjugate Chem.*, 15, **2004**, 1304–1313. (b) Chuang W. L., McAllister H., Rabenstein D. L., *J. Chromatogr. A*, 932, **2001**, 65–74. (c) Baumgartner S., Dax T. G., Praznik W., Falk H., *J. Carbohydr. Res.*, 328, **2000**, 177–183.
10. (a) Kennedy J. A., Taylor A. W., *J. Chromatogr. A*, 995, **2003**, 99–107. (b) Eremeeva T. E., Bykova T. O., *Carbohydr. Polym.*, 36, 4, **1998**, 319–326.
11. (a) Jover E., Bayona J. M., *J. Chromatogr. A*, 950, **2002**, 213–220. (b) Carbognani L., *J. Chromatogr. A*, 788, **1997**, 63–73.
12. Letot L., Lesec J., Quivoron C., *J. Liq. Chromatogr.*, 3, 11, **1980**, 1637–1655.
13. (a) Barth H. G., Boyes B. E., Jackson C., *Anal. Chem.*, 70, **1998**, 251R–278R. (b) Volet G., Lesec J., *J. Liq. Chromatogr.*, 17, **1994**, 559–577.
14. Manabe N., Kawamura K., Toyoda T., Minami H., Ishikawa M., Mori S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, **1998**, 1801–1809.
15. Rao B., Balke S. T., Mourey T. H., Schunk T. C., *J. Chromatogr. A*, 755, **1996**, 27–35.
16. Trathnigg B., Yan X., *J. Chromatogr. A*, 653, **1993**, 199–206.
17. Gorbunov A. A., Skvortsov A. M., *Polymer*, 32, **1991**, 3001–3005.
18. (a) B. Trathnigg, C. Jorde, *J. Chromatogr.*, 385, **1987**, 17–23.
19. (a) Striegel A. M., *Anal. Chem. B.*, 77, **2005**, 104A–113A. (b) Tanigawa M., Suzuto M., Fukudome K., Yamaoka K., *Macromolecules*, 29, **1996**, 7418–7425.
20. (a) Yu Y., DesLauriers P. J., Rohlfing D. C., *Polymer*, 46, **2005**, 5165–5182. (b) Dupont A. L., Mortha G., *J. Chromatogr. A*, 1026, **2004**, 129–141. (c) Christensen B. E., Ulset A. S., Beer M. U.,

- Knuckles B. E. Williams D. L., Fishman M. L., Chau H. K. Wood P.J., *Carbohydr. Polym.*, 45, **2001**, 11–22. (d) Mendichi R., Giammona G., Cavallaro G., Schieroni A. G., *Polymer*, 41, **2000**, 8649–8657. (e) Pigeon M. G., Rudin A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, **1995**, 287–301.
21. (a) Se K., Inoue N., Yamashita M., *Polymer*, 46, **2005**, 9753–9761. (b) Fernyhough C. M., Pantazis D., Pispas S., Hadjichristidis N., *Eur. Polym. J.*, 40, **2004**, 237–244. (c) Qian R. L., Mhatre R., Krull I. S., *J. Chromatogr. A*, 787, **1997**, 101–109.
22. (a) Drimalova E., Velebný V., Sasinkova V., Hromádkova Z., Ebringerova A., *Carbohydr. Polym.*, 61, **2005**, 420–426. (b) Drenski M., Reed W. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, **2004**, 2724–2732. (c) Zammit M. D., Davis T. P., *Polymer*, 38, **1997**, 4455–4468. (d) Reed W. F., *ACS Symposium Series.*, 635, **1996**, 7–34.
23. (a) Nguyen. M., Beckett R., Pille Solomon L., D. H., *Macromolecules*, 31, **1998**, 7003–7009. (b) Knobloch J. E., Shaklee P. N., *Anal. Biochem.*, 245, **1997**, 231–241. (c) Bahary W. S., Hogan M. P., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 2, **1996**, 121–133. (d) Jeng L., Balke S. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, **1993**, 1375–1385.
24. (a) Vareckova D., Podzimek S., Lebduska J., *Anal. Chim. Acta*, 557, **2006**, 31–36. (b) Baek K. Y., Kamigaito M., Sawamoto M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40, **2002**, 1972–1982. (c) Frisken B. J., *Appl. Optics*, 40, **2001**, 4087–4091.
25. Mourey T., Le K., Bryan T., Zheng S., Bennett G., *Polymer*, 46, **2005**, 9033–9042.
26. (a) Florea M., *J. Chromatogra. A.*, 878, **2000**, 1–15. (b) Pasch H., Rode K., *Polymer*, 39, **1998**, 6377–6383. (c) Busnel J. P., Degoulet C., Nicolai T., Woodley W., Patin P., *J. Phys. III*, 5, **1995**, 1501–1512.
27. Konstanski L. K., Keller D. M., Hamielec A. E., *J. Biochem. Biophys. Methods*, 58, **2004**, 159–186.

Capítulo 4

Polimerización radicalica de estireno controlada con TEMPO y 4-Oxo-TEMPO

Como se ha mencionado en capítulos anteriores la técnica de polimerización por radicales libres se encuentra limitada por su imposibilidad en la síntesis de polímeros con arquitectura, tamaño y estructura bien definida. A finales de 1980 se desarrollo la técnica de polimerización radicalica controlada (CRP), la cual permite el control de la masa molar, funcionalidad y arquitectura. En el transcurso de los años surgieron diferentes técnicas basadas en el mismo principio. El control de una reacción de polimerización por CRP se explica a través de la presencia de un equilibrio dinámico entre la formación de radicales libres (especies activas) y macro-radicales (especies durmientes), es decir por la existencia de un proceso de activación reversible, ver Esquema 4.1. Uno de los primeros métodos de síntesis con el que se obtuvo buen control, fue la llamada Polimerización Radicalica Mediada por Nitróxidos (NMRP). El 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy comúnmente llamado TEMPO y sus derivados tales como el 4-Oxo-TEMPO e Hidroxi-TEMPO tienen buen control en la síntesis de algunos monómeros vinílicos. A mediados de 1990 se dejó de lado este tipo de síntesis ya que tanto el TEMPO como sus derivados, solamente controlaban bien al estireno y sus derivados. Además largos tiempos de reacción (50 horas o más), son necesarias para alcanzar conversiones del 80% o superiores, sin perder el carácter viviente en la síntesis.

Durante el transcurso de los años diferentes investigadores se dieron a la tarea de encontrar la forma de aumentar la rapidez de polimerización sin perder el carácter viviente, encontrando como limitante que al aumentar la rapidez de polimerización se pierde el control en la polimerización. Por lo que, en el presente capítulo se discute un método alternativo, al investigar la síntesis de poliestireno controlada con TEMPO y 4-Oxo-TEMPO a diferentes regímenes de adición de 2,2-azobisisobutironitrilo (AIBN), descubriendo que el curso de la polimerización se puede cambiar dramáticamente con el método propuesto y sin usar algún otro aditivo. Al usar TEMPO como agente controlador, se obtiene una aceleración muy significativa en la rapidez de polimerización, a un

régimen específico sin tener ensanchamiento en la polidispersidad del polímero resultante. Mientras que con 4-Oxo-TEMPO el aumento en la polimerización es bueno pero no tan significativo como con TEMPO. En ambos casos se encontró, tanto un régimen específico de adición como el tiempo adecuado para aumentar la rapidez de polimerización, así como la concentración específica de iniciador.

4.1 Introducción

La polimerización radicalica controlada (CRP) ha crecido amplia y rápidamente durante las últimas dos décadas teniendo avances en cada método de control, tales como: Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo (ATRP) [1], que se basa en la adición de Karash; Transferencia de cadena Reversible por Adición Fragmentación (RAFT)[2], la cual utiliza una combinación de un radical iniciador con un agente de transferencia de cadena que es reversible; Agente de transferencia iniciador terminador (Iniferter's, INItiators-transFER agents-TERminatorS) [3], la cual se basa en compuestos que pueden actuar como iniciadores y terminadores reversibles, simultáneamente y por último la Polimerización Radicalica Mediada por Nitróxidos (NMRP) [4], que usan compuestos que contienen nitróxidos con radical libre estable, el cual actúa como agente controlador de las cadenas activas. En todos y cada uno de los métodos mencionados anteriormente, el principio básico es la formación rápida de especies durmientes que se encuentran en equilibrio reversible con los radicales activos, así como lo muestra el Esquema 4.1.



Esquema 4.1. Principio básico en la polimerización radicalica controlada CRP.

Esta última técnica es la más sencilla y simple, ya que no requiere de purificación adicional del polímero, como en las demás técnicas que utilizan, ya sea metales de transición, tio-compuestos que son de olor fuerte y desagradable o algún otro compuesto que se encuentre presente en el polímero. Se sabe por la literatura que la NMRP ha sido estudiada por diversos grupos de investigación [5-8], tanto en la cinética como en el mecanismo de reacción. Uno de los primeros nitróxidos con los que

se trabajó con éxito fue el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy, comúnmente llamado TEMPO y sus derivados tales como 4-Oxo-TEMPO e Hidroxi-TEMPO, obteniendo excelentes resultados en el control de la masa molar, pero solamente para estireno y sus derivados, ya que al trabajar con otros monómeros el resultado no fue tan bueno. Diversos grupos de investigación se dan a la tarea, en desarrollar una gran variedad de nitróxidos que controlen la polimerización de diferentes monómeros, dichos nitróxidos son los llamados “*nitróxidos de segunda generación*”. La única desventaja que tienen, es que son muy costosos para aplicaciones industriales en comparación con el TEMPO y sus derivados [4]. Por tal razón la polimerización mediada con TEMPO y sus derivados es todavía de considerable interés.

Se sabe por la literatura que el TEMPO y sus derivados son agentes controladores ideales para la síntesis de poliestireno, principalmente debido a que:

- Presentan rápido rompimiento del enlace estireno/TEMPO, esto es, la alcoxiamina que se forma al unirse el carbono central del estireno con el oxígeno del grupo nitróxido (C-O).
- La auto-iniciación del estireno en la polimerización, lo que permite el controlar un poco el efecto del radical persistente (enlace, estireno-TEMPO) [9], ver Esquema 4.2 y lograr altas conversiones, y
- Tanto el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy (TEMPO) y sus derivados 4-Oxo-TEMPO y/o Hidroxi-TEMPO, no son costosos, por lo que son muy utilizados a nivel industrial.

Al utilizar TEMPO y sus derivados, se puede obtener poliestireno con masa molar conocida y con baja polidispersidad. Sin embargo, se tiene como desventaja que la polimerización es muy lenta incluso a altas temperaturas. Entre 120 y 130 °C, solamente es posible alcanzar una conversión máxima del 80% en aproximadamente 50 horas de reacción. Esto ocasionó, que durante largo tiempo no se tomara en cuenta la NMRP al utilizar TEMPO y/o 4-Oxo-TEMPO, ya que eran necesarios largos tiempos de reacción para alcanzar altas conversiones, lo cual no la hacia rentable a nivel industrial.

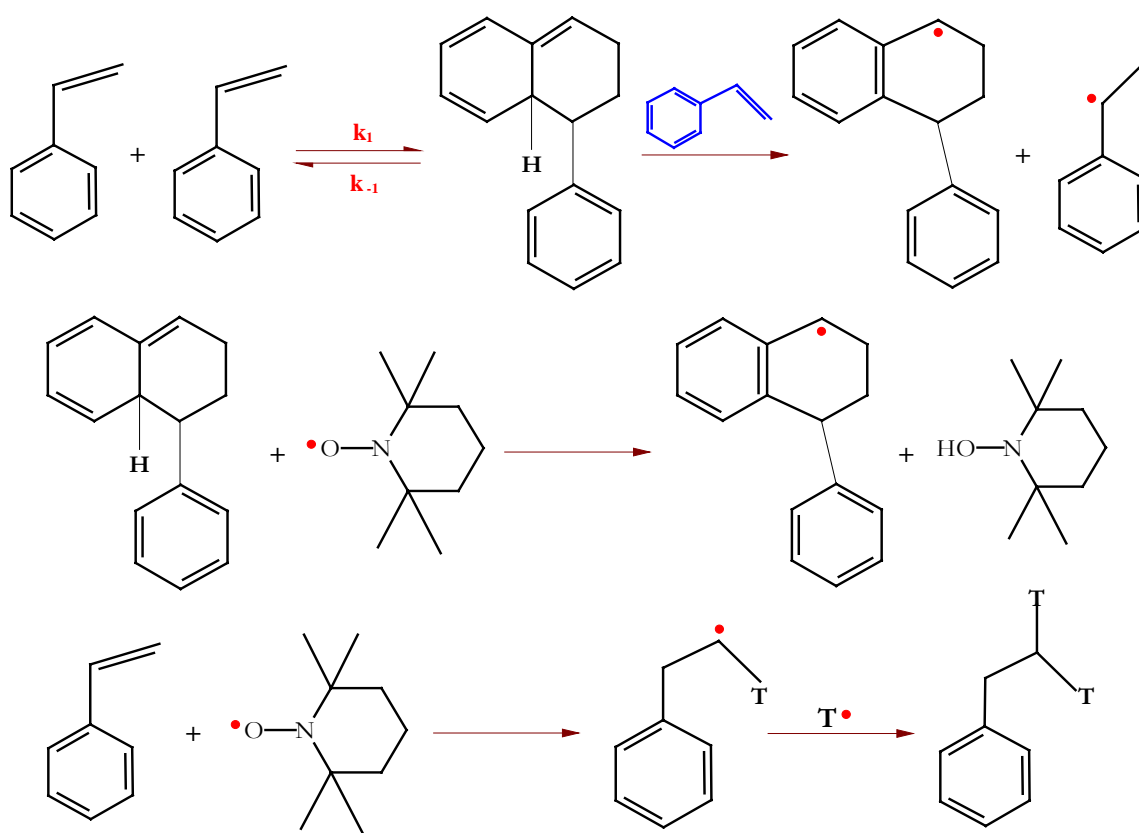
Sin embargo, se llevaron a cabo diversos intentos para encontrar un método apropiado para poder incrementar apreciablemente la rapidez de polimerización controlada con TEMPO, sin que se presente un ensanchamiento significativo en la curva de distribución de masas moleculares (DMM). El avance se logró (pero no del todo como veremos más adelante), al adicionar al sistema ácidos orgánicos y otros derivados [10-13]. El grupo de Georges, Veregin y colaboradores, hicieron un gran

esfuerzo para aumentar la rapidez de polimerización agregando al sistema de reacción pequeñas cantidades de ácido camforsulfónico (CSA), observaron un incremento dramático en la rapidez de polimerización de estireno mediada con TEMPO, logrando una conversión del 90% a alta masa molecular en 6 horas de reacción [14], pero observaron un ensanchamiento en la polidispersidad conforme se incrementaba la concentración del CSA [10, 15, 16] y determinaron que el CSA reacciona rápidamente con el TEMPO, lo cual propicia que se tenga menor cantidad del agente de control y un aumento en el índice de polidispersidad [15]. Esta reacción irreversible elimina algunos de los nitróxidos que se encuentran al principio de la polimerización, de este modo se ve reducido el período de inducción. Años más tarde Georges y colaboradores llevan esta misma técnica pero en una polimerización en mini-emulsión de estireno con una relación TEMPO/BPO = 1.7, alcanzando una conversión máxima del 60%, con M_n de 54,000 g/mol y una PDI de 1.3 aproximadamente en 6 horas de reacción [15a]. Posteriormente Hawker y colaboradores desarrollaron una nueva clase de aditivos para aumentar la rapidez de polimerización, ellos utilizan anhídrido acético (1% en masa, en comparación con el estireno), obteniendo un M_n mínimo de 8,500 g/mol, con el 20% de conversión y PDI de 1.12, el M_n máximo de 235,000 g/mol, con conversión del 80% y una PDI de 1.56 durante 5 horas de reacción [12]. El p-toluensulfonato 2-fluoro-1-metilpiridina, también incrementa la rapidez de polimerización significativamente [10].

Otra alternativa es agregar iniciadores con tiempo de vida media largo y corto, o una combinación de iniciadores con diferente tiempo de vida media así como lo realizó el grupo de Matyjaszewski [17], primero prueba con iniciadores que se descomponen con una rapidez similar a la iniciación térmica del estireno y variando la concentración, logrando aumentar muy poco la rapidez de polimerización, conforme se aumenta la concentración de iniciador, la concentración en estado estacionario de radicales crecientes aumenta, pero se pierde el control en la masa molar, ya que para una concentración alta de iniciador, se obtiene una conversión máxima del 80% a 8 horas de reacción, pero la polidispersidad esta por arriba del límite teórico, 1.5. Mientras que a bajas concentraciones de iniciador la conversión máxima alcanzada es del 60% en 9 horas de reacción y PDI = 1.3. Posteriormente Matyjaszewski prueba agregando pequeñas cantidades de iniciador Peróxido de dicumilo (DCP) con tiempo de vida media largo, ha otros iniciadores azobisisobutironitrilo (AIBN) y Peróxido de Benzoilo (BPO) con tiempo de vida media corto a la temperatura de reacción, teniendo como resultado un aumento significativo en la rapidez de polimerización, ya que para la combinación AIBN y DCP se alcanza una conversión máxima del 90% en 8 horas de reacción y la polidispersidad se encuentra por arriba del límite teórico. Al combinar BPO y DCP la conversión máxima que se

tiene es del 70% en 11 horas de reacción, con PDI de 1.25 [17, 18]. El emplear una combinación de iniciadores parece ser la ruta más viable, ya que evitan la adición de otro componente en la mezcla de reacción que generaría la terminación irreversible de cadenas por agentes de transferencia.

En la adición de iniciadores con tiempo de vida media largo conduce a la suposición de poder evitar los efectos del radical persistente [9, 19] y así el poder incrementar la rapidez de polimerización. Sin embargo, si partimos de iniciadores que presenten tiempo de media vida corto, la rapidez de polimerización no se ve afectada y el efecto del radical persistente se ve aun más reflejado, ya que la generación de sitios activos solamente se lleva a cabo por la iniciación térmica del estireno, como lo demuestra Mayo con la reacción de Diels-Alder y Fischer [20], ver Esquema 4.2.



Esquema 4.2. Mecanismo de reacción de la polimerización térmica de estireno mediada con TEMPO y la dimerización de estireno propuesto por Mayo.

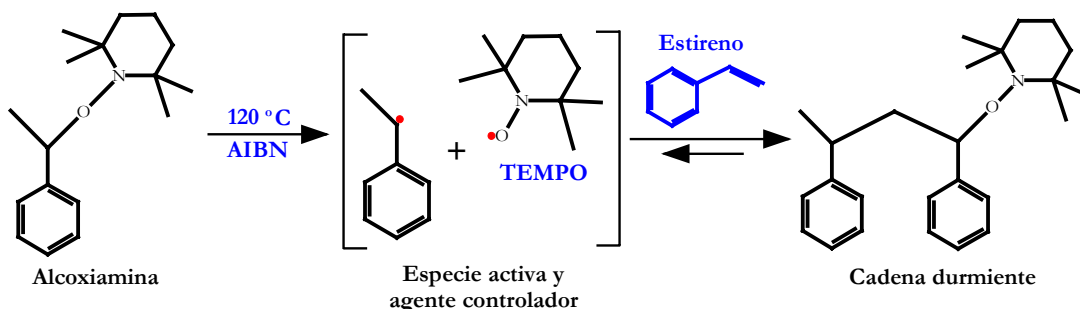
Al agregar el iniciador en diferentes regímenes de adición y no generar de golpe los sitios activos, se puede aumentar la rapidez de polimerización, así como lo elaboraron Brinkmann y colaboradores; en el sistema AIBN-hidroxi-TEMPO, mantienen una adición continua de iniciador, logrando una conversión del 76% en 16 horas de reacción y PDI = 1.4, contra las 50 horas que eran necesarias

para alcanzar dicha conversión. Al disminuir la concentración de iniciador se redujo la PDI a 1.21, pero la conversión alcanza ahora un máximo del 73% en 15 horas, sin perder el carácter viviente [21].

Si se toma como base todo lo anterior, tenemos lo necesario para incrementar la rapidez de polimerización, al agregar un exceso de iniciador de tiempo vida media corto AIBN en regímenes discretos de adición, lo cual brindara una aceleración significativa en la polimerización de estireno controlada con TEMPO [22] y 4-Oxo-TEMPO, sin incrementar la distribución de masa molecular. En el siguiente apartado se dará la metodología a seguir para alcanzar el incremento deseado en la rapidez de polimerización, sin perder el carácter viviente.

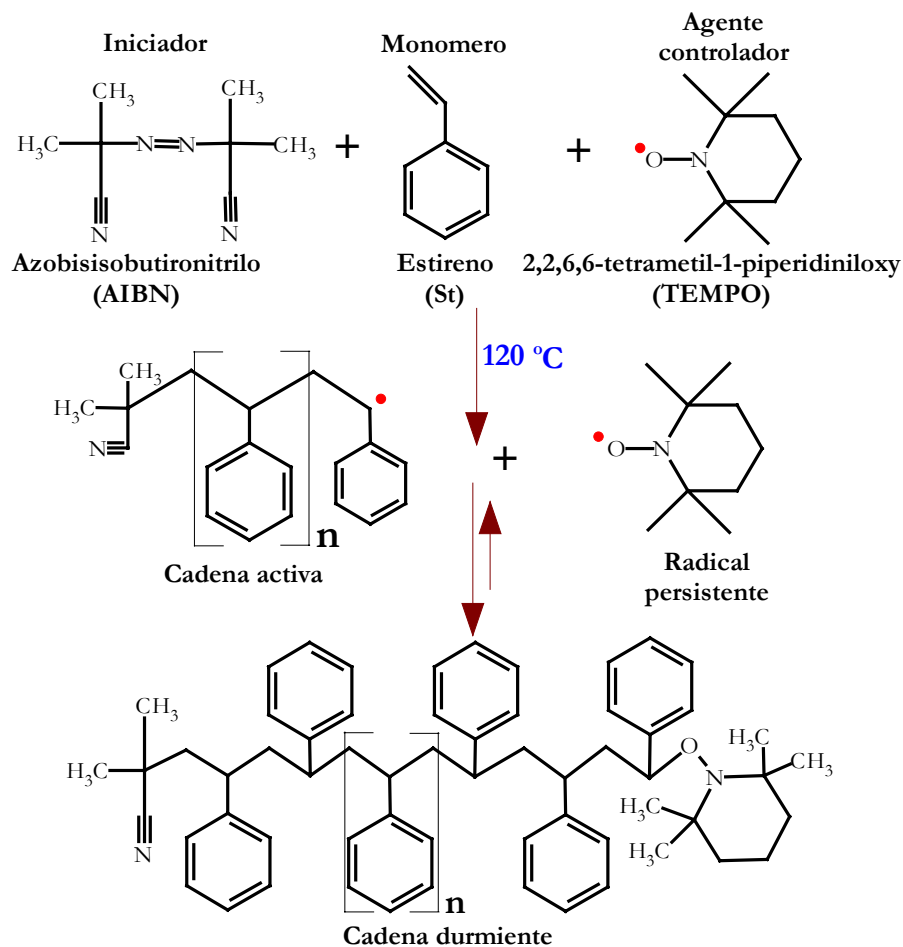
4.2 Mecanismo de polimerización con el agente de control TEMPO

El mecanismo de reacción que está presente en la polimerización de estireno mediada con TEMPO, ha sido estudiado a fondo por diversos grupos de investigadores [8, 17, 23]. Como se menciona anteriormente, el principio básico en la Polimerización Radicálica Controlada (CRP), es la formación rápida de especies durmientes que se encuentren en equilibrio reversible con los radicales activos, así como lo muestra el Esquema 4.1. El paso clave es mantener el estado viviente en la polimerización radicálica controlada, esto es, el equilibrio reversible entre la especie activa y durmiente. La especie durmiente no puede combinarse con el polímero para aumentar la longitud de cadena. Mientras que la especie activa si puede seguir reaccionando con el polímero para formar cadenas poliméricas más largas y posteriormente unirse al agente controlador. La cadena durmiente puede ser activada, ya sea por estimulación química, esto es, con ayuda de un compuesto que forme radicales libres y genere sitios activos (llamados iniciadores de cadena) o por estimulación física (calentamiento), en el caso de la NMRP los sitios activos son generados por estimulación física.



Esquema 4.3. Mecanismo de iniciación uní-molecular en la polimerización radicálica de estireno mediada con TEMPO e iniciada con AIBN a 120 °C.

En la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP), existen dos posible mecanismos de iniciación. Se puede partir de una “*iniciación uni-molecular*” donde el primer paso es el formar la alcoxiamina, con el agente controlador (TEMPO) y el monómero (Estireno) a 90 °C durante 3 horas de reacción, para posteriormente llevar la mezcla a la temperatura deseada junto con el iniciador que se desee utilizar (BPO, DCO o AIBN), con el fin de generar sitios activos, ver Esquema 4.3. Diferentes grupos de investigación reportan que dicho mecanismo de iniciación, tiene como ventaja el que se lleva a cabo un mejor control en la etapa de iniciación.



Esquema 4.4. Mecanismo de iniciación bi-molecular en la polimerización radicalica de estireno mediada con TEMPO e iniciada con AIBN a 120 °C.

Un segundo mecanismo de iniciación es el llamado “*iniciación bi-molecular*”, en el cual no se genera la alcoxiamina previamente sino que se hace *in situ*, esto es, se introduce desde el comienzo de la polimerización tanto el iniciador (AIBN), agente controlador (TEMPO) y el monómero (estireno).

La mezcla es llevada desde un principio a la temperatura de reacción deseada (para los propósitos que aquí se siguen es de 120 °C), la desventaja que presenta este método es que la concentración inicial es desconocida y la naturaleza de la polimerización es pobremente definida. Los investigadores concuerdan en que no existe gran diferencia si se parte de una iniciación uní-molecular o bi-molecular, por lo que para los fines del presente trabajo de investigación se parte de una iniciación bi-molecular, así como se muestra en el Esquema 4.4.

Al partir de una iniciación bi-molecular, el primer paso es el disociar el iniciador (AIBN) a la temperatura de reacción que se trabaja ($T = 120\text{ °C}$), se exhibe un rompimiento homolítico en el enlace C-N y debido a la estabilidad del nitrógeno se forma N_2 molecular, produciéndose dos iniciadores con carbono central activo. El centro activo ataca la doble ligadura de la molécula de estireno y se une a esta formando un nuevo centro activo, pero ahora por parte del monómero, el cual al seguir reaccionando forman cadenas poliméricas con centro activo terminal. En este paso es en donde el agente controlador 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy (TEMPO) se hace presente, al impedir la etapa de propagación, actuando como agente protector de los centros activos generados y surgiendo una cadena durmiente con la posibilidad de generar nuevamente el centro activo, ya sea químicamente o térmicamente (ver, Esquema 4.4).

Al generarse la especie durmiente se establece un equilibrio reversible, tanto de la especie activa como de la especie durmiente. Dorota Greszta [8a], estableció tanto el límite superior como el límite inferior de la constante de velocidad de activación (k_{act}) y desactivación (k_{deact}) para la especie durmiente, siendo de 1×10^{-2} a $1 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ y de 1×10^7 a $1 \times 10^9\text{ L/mol*s}$, respectivamente, obteniendo una constante de equilibrio $K = k_{act}/k_{deact} \leq 1 \times 10^{-10}\text{ mol/L}$ y a mejores condiciones se establece un valor de $K = k_{act}/k_{deact} = 1 \times 10^{-11}\text{ mol/L}$.

4.2.1 Condiciones experimentales

4.2.1.1 Reactivos

Se utiliza: Estireno (Aldrich), que es secado con $MgSO_4$ y destilado a vacío. El AIBN (Akzo Nobel) es recristalizado a partir de etanol. El 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy, TEMPO, (Aldrich) es usado así como se recibe.

4.2.1.2 Polimerización

La polimerización radicalica controlada de estireno se lleva a cabo en masa, bajo atmósfera inerte de N_2 a 120 °C. El proceso típico de polimerización es el siguiente. Se pesan 10.0 mg [0.008 M] de TEMPO (agente controlador), posteriormente 8.0 mg [0.006M] de iniciador AIBN, la relación molar TEMPO/AIBN = 1.3 y finalmente se agregan 8 mL [8.7 M] de estireno, se mezclan bajo atmósfera de N_2 con agitación constante proporcionada por un agitador magnético y una parrilla de calentamiento. El reactor cuenta con tres dispositivos de entrada-salida, en uno de los dispositivos se instala un termómetro, en el segundo se coloca la entrada del gas inerte y en el último un condensador. La mezcla de reacción se introduce en un baño de aceite termo-establecido a la temperatura deseada, esto es 120 °C \pm 3 °C. Los regímenes de adición trabajados para agregar el exceso de iniciador son: 30, 50, 60, 75 y 120 minutos. Para poder adicionar el exceso de iniciador se prepara una solución de AIBN y tolueno: se pesan 4.0 mg de AIBN que es relativo a la masa adicionada inicialmente y se diluyen en 0.5 mL de tolueno. La solución es añadida en 5 partes iguales (0.1 mL) durante cinco intervalos constantes de tiempo y para cada régimen de adición trabajado, sacando una pequeña cantidad de muestra que no afecte al sistema antes de inyectar cada 0.1 mL de solución. La relación final que se tiene de TEMPO/AIBN es de 0.87, 1.3 y 1.8. También se realizaron los experimentos añadiendo tanto el exceso como la razón 1.3 de AIBN, en una sola carga al principio de la polimerización (esto es, $\tau = 0$ min.), obteniendo una razón final TEMPO/AIBN = 0.87. Todos y cada uno de los experimentos se corrieron por triplicado, por lo que, cada punto experimental de todas las gráficas es un valor promedio de las tres determinaciones.

4.2.2 Resultados y caracterización

Una vez obtenidos los polímeros, inicialmente se calcula el grado de conversión de la muestra polimérica por el método gravimétrico y posteriormente se caracterizan por la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), para saber la distribución de masa molecular, se emplea un equipo Waters 150 ALC/GPC que cuenta con un detector de índice de refracción integrado, desgasificador en línea y columna Shodex Linear KF/806M. Se utiliza tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 1 mL/min y una temperatura de 35 °C. Para hacer la curva de calibración se emplearon estándares de poliestireno.

4.2.2.1 Conversión del polímero

La conversión del polímero se determina gravimetricamente, la metodología es la siguiente: como primer paso se pesa la charola donde se va a vaciar la muestra polimérica y se le agrega la muestra polimérica (recuérdese que la muestra polimérica contiene monómero que aun no ha reaccionado y polímero) que se saca del reactor de polimerización, esta se pesa y después la charola con la muestra polimérica se introduce en nitrógeno líquido para detener posibles reacciones. Al día siguiente nuevamente se pesa la charola con la muestra polimérica y así sucesivamente hasta que la masa es igual a la del día anterior (esto es, se tiene solamente polímero, el monómero residual se evapora). El cálculo se hace al relacionar, el peso de la charola con muestra polimérica ($PCMP$) menos el peso de la charola vacía (PCV), dividida por el peso de la muestra polimérica (PMP), obteniendo la fracción de polímero que se formó y al multiplicar por cien se obtiene el grado de conversión del polímero (CP), así como lo muestra la Ecuación 4.1.

$$CP = \left(\frac{PCMP - PCV}{PMP} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Cabe mencionar que todos y cada uno de los datos de conversión obtenidos se determinaron de la forma anteriormente mencionada y con la fórmula de la Ecuación 4.1.

4.2.2.2 Distribución de masa molecular

Para saber la distribución de masa molecular se usa la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). La preparación de las muestras es la siguiente: se pesa aproximadamente un miligramo de muestra en un vial por cada mililitro de disolvente tetrahidrofurano (THF), la disolución es filtrada con un filtro de tamaño de poro 0.25 μm y trasvasada a otro vial, el cual se introduce en el equipo de cromatografía para su caracterización.

$$Mn = conv \left(\frac{PM * [M_0]}{[I] * f * 2} \right) \quad (4.2)$$

Para el cálculo de la masa molecular número promedio (M_n) teórica, se utiliza la fórmula de la Ecuación 4.2, en la cual es necesario saber: la conversión del monómero ($conv$) al tiempo de reacción deseado, la masa molecular del monómero que es utilizado (PM), la concentración molar del

monómero $[M_0]$, la concentración molar del iniciador $[I]$ y la eficiencia del iniciador (f), que para el caso del AIBN el valor que se toma es de 0.65, así como es reportado en la literatura [1].

4.2.2.3 Análisis y discusión con el agente controlador TEMPO

Los experimentos se interpretan como sigue. La cantidad de TEMPO es constante y siempre se añade al comienzo de la síntesis. La cantidad total de AIBN es también continua, pero una porción de AIBN (esto es, el 66.7% de la cantidad total) se introduce junto con el TEMPO al inicio de la polimerización, con una razón inicial de $\text{TEMPO/AIBN} = 1.3$ y terminando con una razón $\text{TEMPO/AIBN} = 0.87$. El resto de AIBN (esto es, el 33.3%) se introduce en la mezcla de reacción en cinco partes iguales y a cinco diferentes intervalos constantes de tiempo. Al terminar de adicionar el AIBN, la reacción se lleva hasta que alcance su máxima conversión o en su defecto hasta las 25 horas de reacción. Los regímenes de adición fueron: $\tau = 30, 50, 60, 75$ y 120 minutos. También se llevó a cabo el experimento a una relación $\text{TEMPO/AIBN} = 0.87$ añadiéndose al principio de la síntesis el 100% de AIBN utilizado, tomando como régimen de adición $\tau = 0$. La rapidez de polimerización bajo estos regímenes de adición se discute y se muestra a continuación.

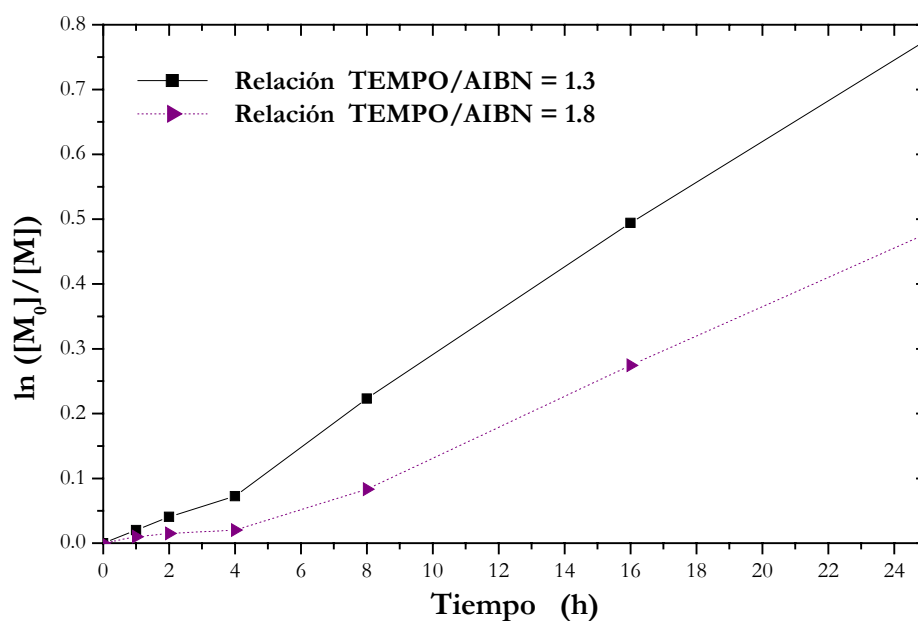


Figura 4.1. Gráfica del $\ln([M]_0/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C.

En la polimerización de estireno mediada con TEMPO y utilizando como iniciador AIBN, el primer paso a seguir es encontrar la razón ideal $\text{TEMPO/AIBN} = 1.3$ y 1.8. Bajo estas condiciones la

polimerización es muy lenta, presentándose aun más lenta con la razón TEMPO/AIBN = 1.8, así como se puede observar en la Figura 4.1, en la cual se advierte que a mayor concentración de agente controlador (TEMPO), disminuye la rapidez de polimerización.

En la razón TEMPO/AIBN = 1.3, se obtiene un M_n experimental mínimo de 9.6×10^3 g/mol (M_n teórico 10.1×10^3) y PDI = 1.28, con 7% de conversión en 4 horas de reacción, mientras que el M_n experimental máximo alcanzado es de 45.6×10^3 g/mol (M_n teórico 47.1×10^3) y PDI = 1.25, con 59% de conversión en 30 horas de reacción.

Al realizar el análisis de la masa molecular número promedio (M_n) se encontró que al utilizar la razón TEMPO/AIBN = 1.3 la masa molecular número promedio (M_n) teórica va a la par con el M_n experimental. Mientras que con la razón TEMPO/AIBN = 1.8 el M_n experimental esta muy por debajo del M_n teórico, ya que el máximo M_n alcanzado es de 39.3×10^3 g/mol (M_n teórico es 41.8×10^3 g/mol) y PDI = 1.17, con conversión del 46% en 30 horas de reacción, así como se observa en la Figura 4.2, los datos obtenidos concuerdan muy bien con los reportados en la literatura [5].

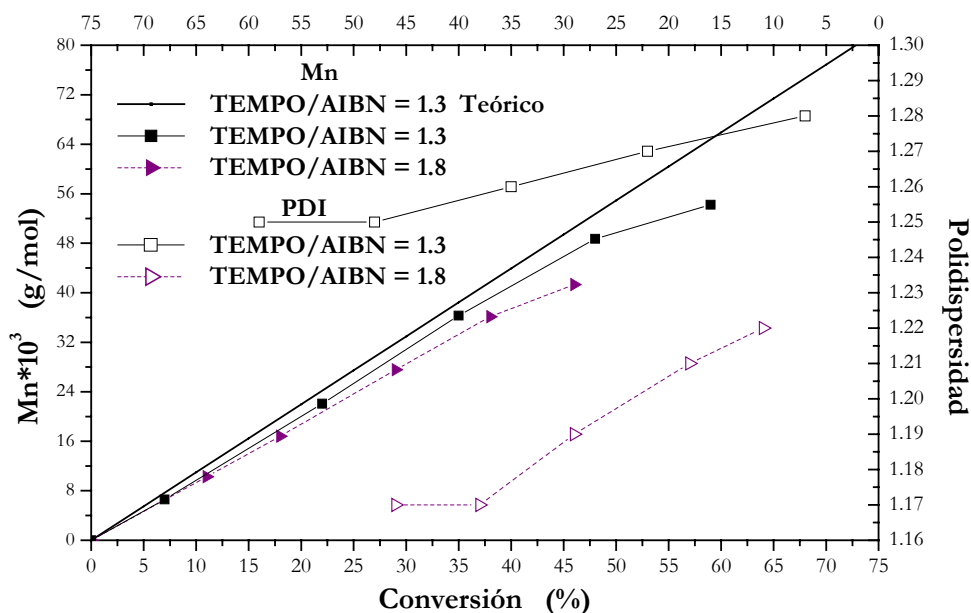


Figura 4.2. Evaluación de la masa molecular número promedio (M_n) y polidispersidad (PDI) *versus* conversión, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C y relación TEMPO/AIBN = 1.3 y 1.8.

Al corroborar que la relación TEMPO/AIBN = 1.3, es la que mejores resultados arroja, se procedió a añadir el exceso de AIBN en una sola carga, esto es, el 50% en peso de la cantidad inicial. Al añadir todo el AIBN al comienzo de la reacción (esto es, a $\tau = 0$), tenemos que la razón TEMPO/AIBN es

igual a 0.87. Se observa que la rapidez de polimerización se acelera drásticamente a bajas conversiones sin que se presente ningún período de inducción [24].

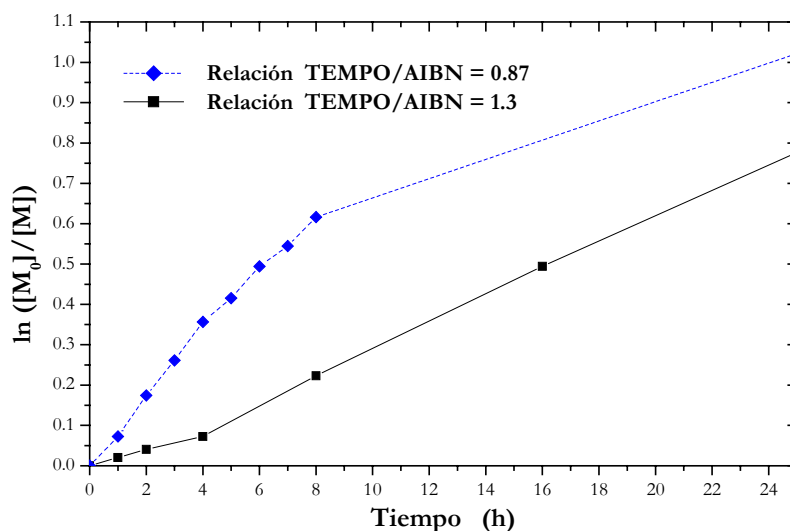


Figura 4.3. Gráfica del $\ln ([M_0]/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C.

Conforme avanza el tiempo de reacción la rapidez de polimerización decrece, llegando a un límite máximo del 63% de conversión después de alcanzar las 25 horas de reacción, ver Figura 4.3. El PDI del polímero obtenido a bajas conversiones esta por arriba de 2.6 y cercana a 2.0 a altas conversiones, la masa molecular M_n no depende de la conversión, sobre todo después del 30%, ya que se aleja drásticamente del M_n teórico, esto se puede observar en la Tabla 4.1 (Pág. 4-20) y Figura 4.4.

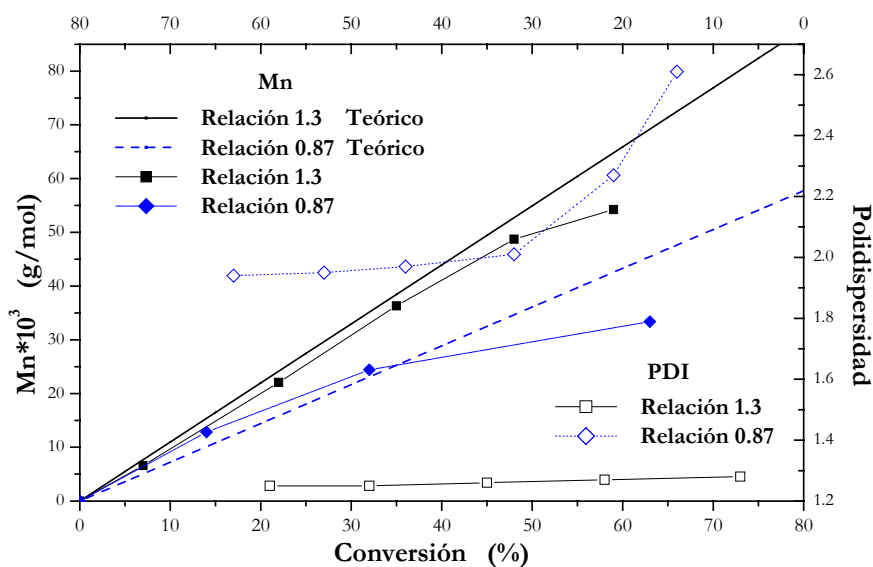


Figura 4.4. Evaluación de la masa molecular número promedio (M_n) y polidispersidad *versus* conversión, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el 50% en exceso de AIBN en una sola carga.

La curva cinética con el régimen de adición de 30 minutos, es similar a la que se describe cuando se adiciona el exceso en una sola carga. Sin embargo, la rapidez de polimerización es mayor en el régimen de 30 minutos, ver Figura 4.5. La polidispersidad se encuentra también por arriba de 2.0 a bajas conversiones y cercana a 2.0 a altas conversiones. La masa molecular es significativamente menor que la esperada [25] y no muestra alguna dependencia sobre la conversión inclusive a bajas conversiones como en casos previos (Figura 4.6).

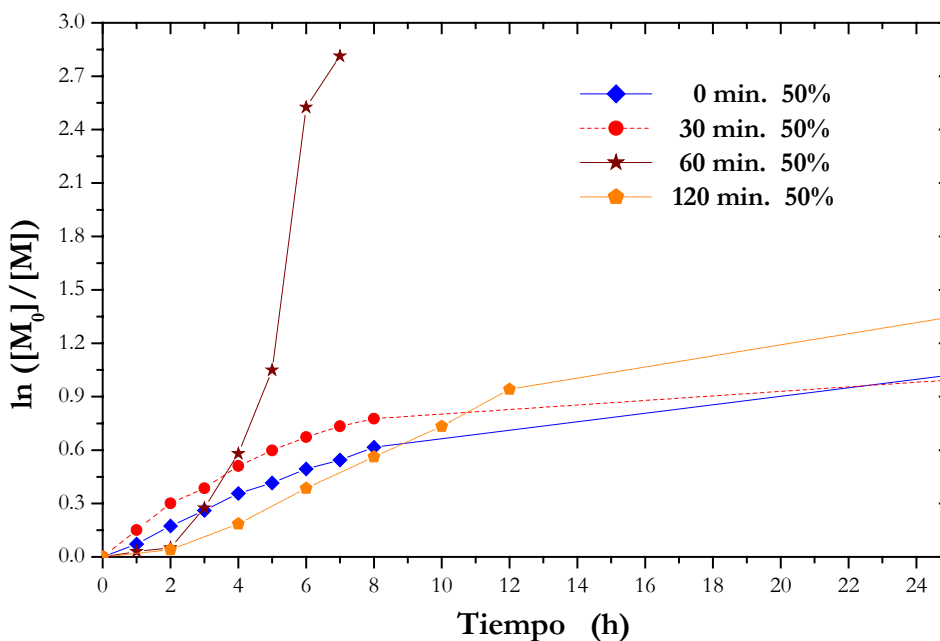


Figura 4.5. Gráfica del $\ln ([M_0]/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el 50% en exceso de AIBN en los regímenes de adición a 0, 30, 60 y 120 minutos.

A intervalos grandes de adición (120 min.), al inicio de la reacción no se nota un aumento en la rapidez de polimerización, debido a la baja concentración de radicales, que se tienen en el sistema. Sin embargo, se estabiliza al final, alcanzando conversiones del 74% a 25 horas de reacción (Tabla 4.1 Pág. 4-20, Figura 4.5). Comparado con los regímenes en una sola carga y al adicionar cada 30 min. (63-64% de conversión, respectivamente).

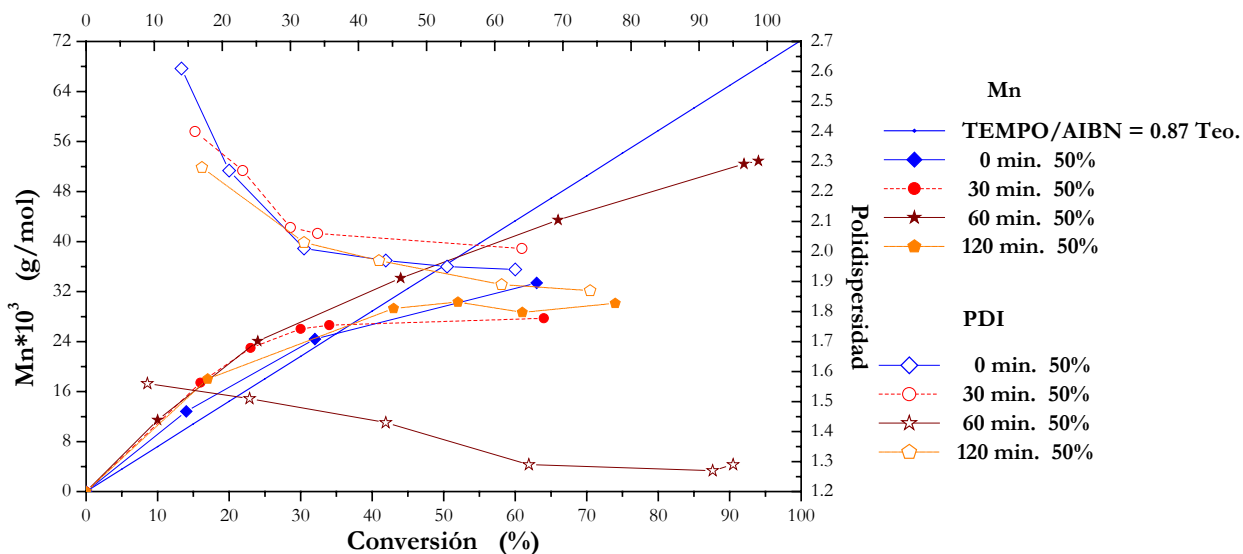


Figura 4.6. Evaluación de la masa molecular número promedio y polidispersidad *versus* conversión, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el exceso de AIBN a diferentes regímenes de adición.

La polidispersidad del poliestireno obtenido a bajas conversiones es cercana a 2.0, pero va disminuyendo conforme la conversión aumenta (Tabla 4.1 Pág. 4-20, Figura 4.6). Al evaluar M_n a $\tau = 120$ minutos, la conversión es similar a la del régimen de adición a 0 y 30 min. La masa molecular es independiente después de alcanzar el 40% y progresivamente decrece el (M_n) experimental comparado con el teórico (Figura 4.6).

Los valores obtenidos en los regímenes de adición a 0, 30 y 120 minutos de reacción hacen notar que a pesar del aumento en la rapidez de polimerización obtenido en los tres regímenes, la polimerización no se lleva a cabo en su totalidad (esto es, conseguir el 90% de conversión o más) incluso después de haber alcanzado las 25 horas de reacción.

Los resultados más sorprendentes son obtenidos a 60 min., así como lo muestra la Figura 4.5, ya que al adicionar el AIBN en exceso a este intervalo, se tiene un aumento significativo en la rapidez de polimerización, que es, superior a todos los regímenes estudiados con anterioridad. Presenta altas conversiones a bajos tiempos de reacción. La polimerización se da casi en su totalidad a las 7 horas de reacción bajo las mismas condiciones de procesamiento, que los demás experimentos. Además, tal aumento se logra, sin que se incremente significativamente la polidispersidad comparada con los otros tiempos de reacción (Tabla 4.1 Pág. 4-20, Figura 4.6). La polidispersidad es menor de 1.6 al 7% de conversión y gradualmente decrece, alcanzando un valor mínimo de 1.27. La masa molecular del

polímero crece casi linealmente con la conversión, aunque es en cierto modo menor, que la masa molecular teórica.

Por lo tanto el régimen de 60 minutos nos conduce a una cinética de polimerización distinta, mientras que los regímenes cercanos a 60 minutos, esto es 50 y 75 minutos, son estudiados y analizados en este trabajo a detalle más adelante. Los resultados no son tan sobresalientes como los obtenidos en 60 minutos, ya que estos regímenes resultan con una considerable aceleración en la rapidez de polimerización, comparados con los regímenes de 0, 30 y 120 minutos, pero no tan pronunciados como a 60 minutos de reacción (Tabla 4.1, Pág. 4-20).

La rapidez de polimerización a un régimen de 50 minutos es casi tan alta como a $\tau = 60$ minutos, solamente a bajas conversiones, pero decrece al aumentar la conversión del polímero, ver Figura 4.7. La masa molecular M_n de los polímeros obtenidos a 50 min. de régimen de adición, incrementa muy parecidamente a la que se tiene a 60 minutos, (Figura 4.8). No obstante, la polidispersidad es ancha a bajas conversiones encontrándose alrededor de 2.0, pero decrece gradualmente y alcanza el límite teórico que es de 1.5 (Tabla 4.1 Pág. 4-20, Figura 4.8).

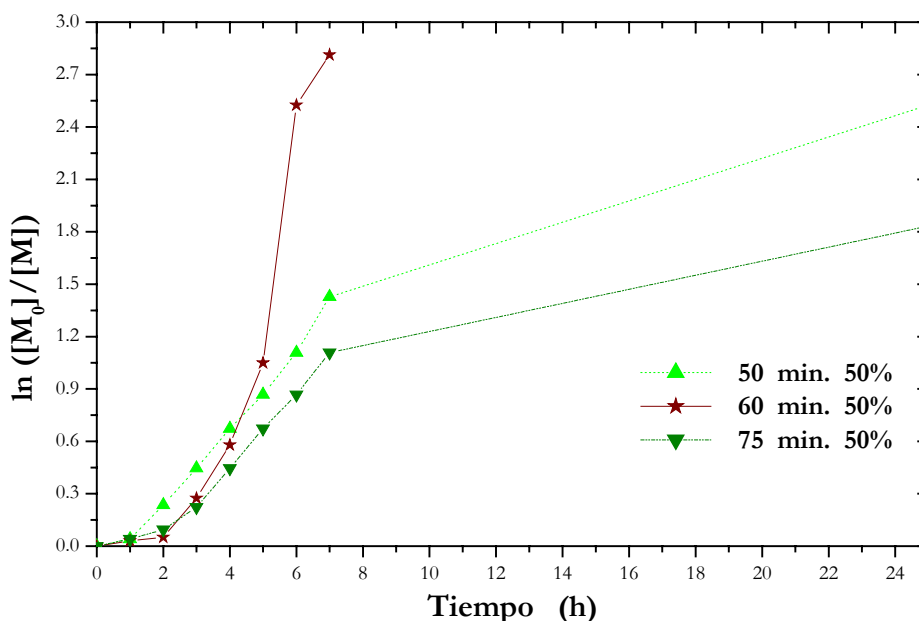


Figura 4.7. Gráfica del $\ln([M_0]/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el 50% en exceso de AIBN en los regímenes de adición de 50, 60 y 75 minutos.

Al hacer las adiciones en intervalos de 75 minutos, se tiene un polímero más polidisperso comparado con los regímenes de 50 y 60 minutos.

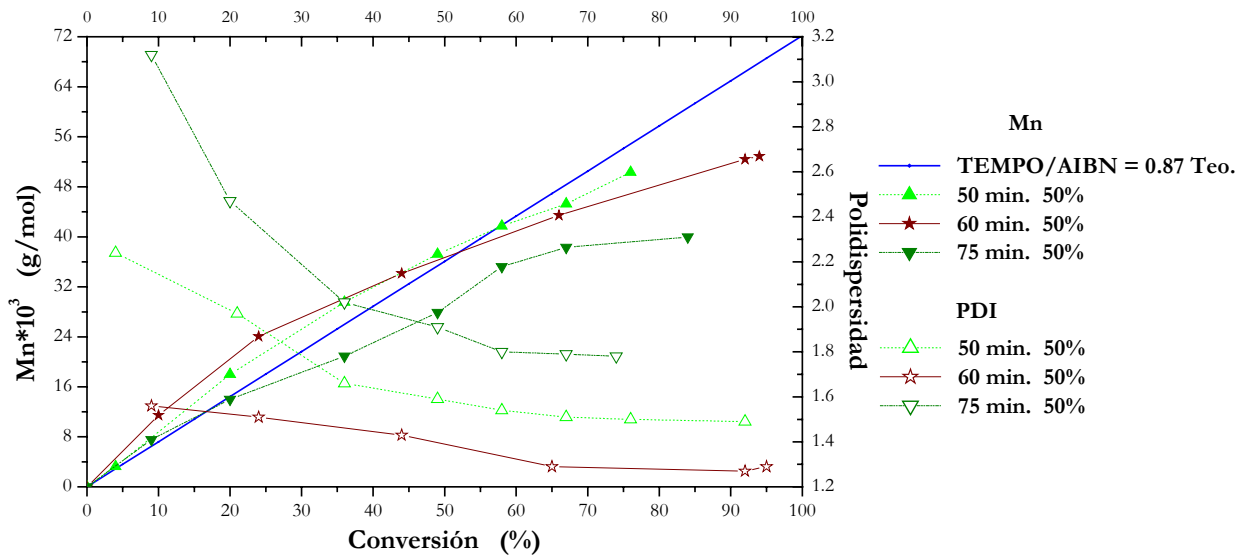


Figura 4.8. Evaluación de la masa molecular número promedio y polidispersidad *versus* conversión, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el exceso de AIBN a diferentes regímenes de adición.

Estas polidispersidades se encuentran alrededor de 1.8 a conversiones altas, ver Figura 4.8. A 75 minutos de régimen de adición se tiene un comportamiento muy similar al que presentan los regímenes a 0, 30 y 120 minutos (Tabla 4.1, Pág. 4-20).

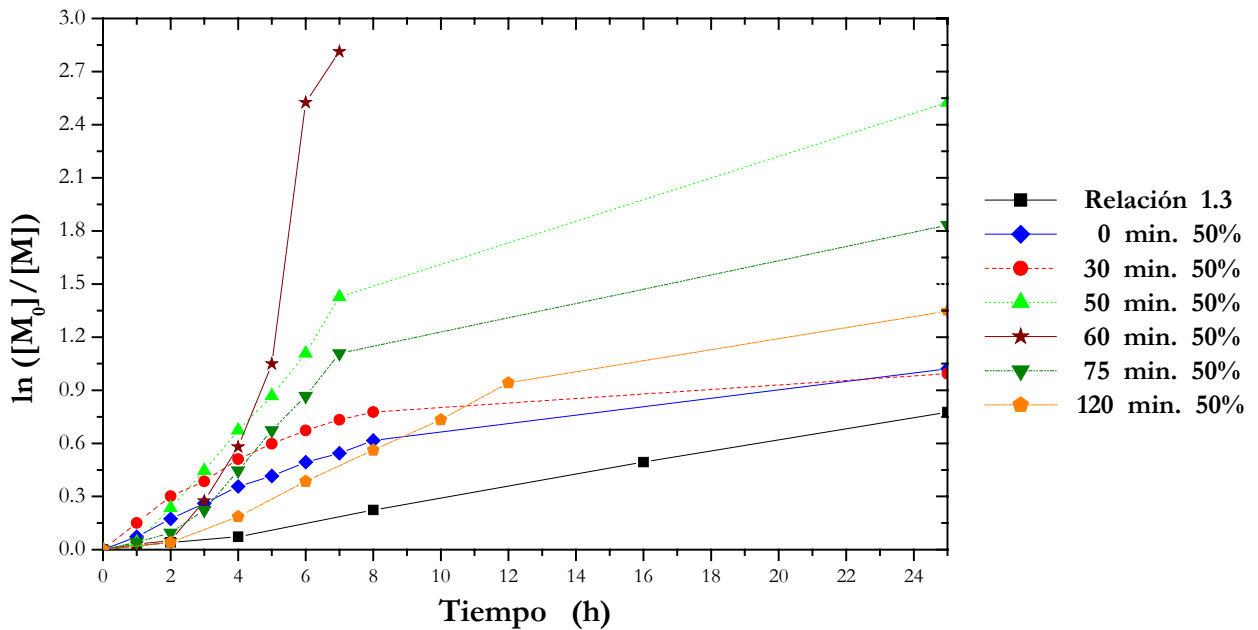


Figura 4.9. Gráfica del $\ln ([M]_0/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el 50% en exceso de AIBN en todos los regímenes de adición.

Al comparar todos los regímenes de adición utilizados, se puede observar claramente la tendencia drástica que presenta el régimen a $\tau = 60$ minutos en la rapidez de polimerización, comparada con los demás tiempos trabajados, así como lo muestra la Figura 4.9.

Mientras que, en la masa molecular M_n y en la polidispersidad el carácter viviente se conserva aún. La tendencia de la gráfica a $\tau = 60$ minutos sobresale de los demás regímenes de adición, (ver Figura 4.10). Todas las gráficas presentan la curva característica que se tiene en una polimerización radicalica controlada, tanto en el M_n como en la polidispersidad.

Por lo tanto el régimen de adición a 60 minutos parece ser el optimo, ya que se comprueba el papel que juega la frecuencia de adición de AIBN, así como lo proponen algunos artículos.

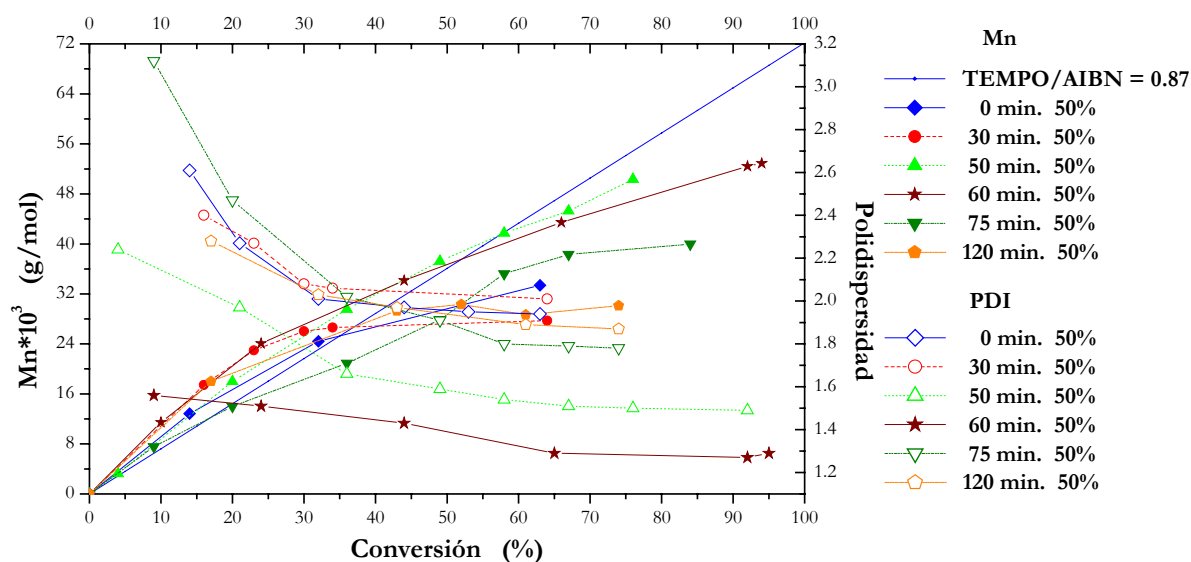


Figura 4.10. Evaluación de la masa molecular número promedio y polidispersidad *versus* conversión, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el exceso de AIBN en todos los regímenes.

Para corroborar la importancia del régimen de adición, se decidió añadir la cantidad extra de AIBN utilizada en el régimen de 60 minutos, dividida en 20 porciones iguales y adicionándola en intervalos de 15 minutos, lo cual tiene un comportamiento semi-continuo. Así que, se agrega la misma cantidad de AIBN en un período de 5 horas como con el régimen de 60 minutos teniendo como diferencia que la frecuencia de adición es 4 veces superior. La cinética observada no es igual a la del régimen de 60 minutos, puesto que, a bajas conversiones (esto es, $\leq 25\%$) la cinética de polimerización es muy similar al adicionar el exceso en una sola carga (esto es, $t = 0$ minutos), además no se observa el período de inducción que muestra el régimen de 60 minutos.

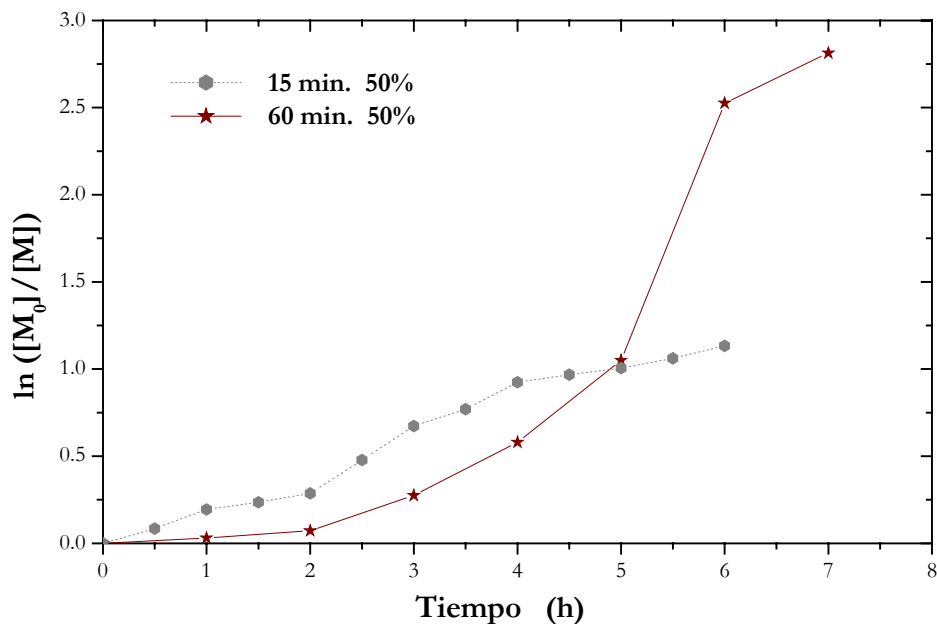


Figura 4.11. Gráfica del $\ln ([M]_0/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el 50% en exceso de AIBN cada 15 (se añaden 0.025 mL solución) y 60 minutos (se agregan 0.1 mL solución) como régimen de adición.

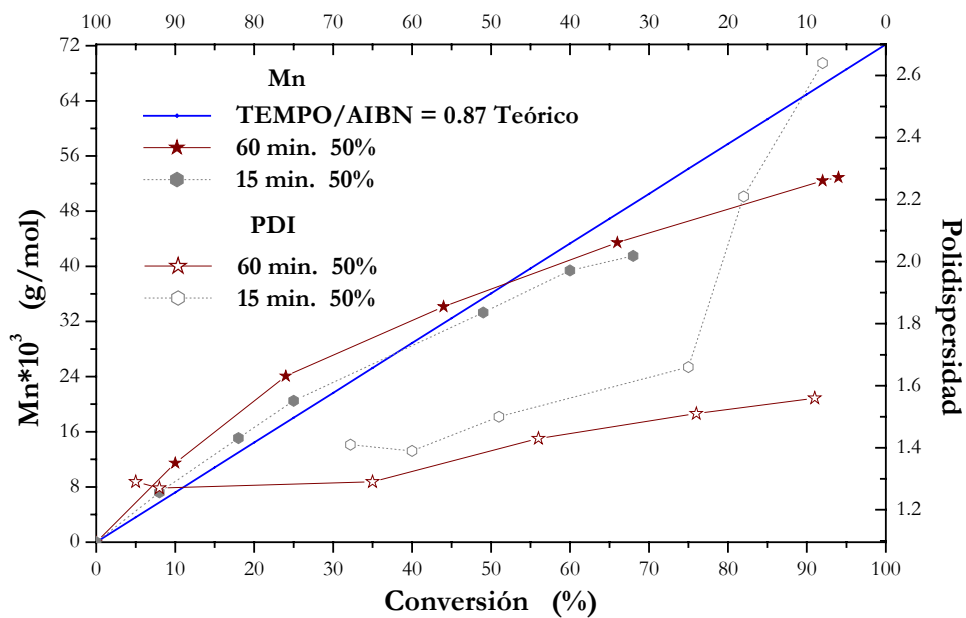


Figura 4.12. Evaluación de la masa molecular número promedio y polidispersidad *versus* conversión, para una polimerización en masa de estireno a 120 °C, agregando el 50% en exceso de AIBN cada 15 y 60 minutos.

Sin embargo, a altas conversiones la polimerización es tan rápida como la de los regímenes de 50 y 60 minutos, pero menor a la que se presenta en $\tau = 60$ minutos, ya que la conversión conseguida

después de 4 horas es del 60%. Mientras que, a las 6 horas de reacción sólo se consigue el 68% de conversión, comparado con el 90% de conversión a $\tau = 60$ minutos, lo anterior se puede observar en la Figura 4.11. La masa molecular M_n crece linealmente con la conversión hasta el 60%, lo cual es totalmente similar a los regímenes de 75 y 50 minutos, pero la polidispersidad se comporta de manera parecida al régimen de adición a 50 min., con la única diferencia de que es más polidispersa que a $\tau = 60$ min., ver Figura 4.12.

Se deduce que la frecuencia de adición es un factor muy importante, para el control y desarrollo de la síntesis. La siguiente tabla ilustra los datos obtenidos experimentalmente, ver Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Polimerización radicalica de estireno mediada con TEMPO [0.008 M], agregando un exceso de AIBN del 50% a diferentes regímenes de adición (τ).

TEMPO/AIBN	Conversión (%)	$M_n(10^{-3})$ (g/mol)	PDI
<i>$\tau = 0$ min. (Todo el AIBN se añade al principio)</i>			
1.8	11 (10h)	8.3 (8.5)	1.22
	46 (30h)	39.3 (41.8)	1.17
1.3	7 (4h)	9.6 (10.1)	1.28
	59 (30h)	45.6 (47.1)	1.25
0.87	14 (1h)	12.8 (10.8)	2.61
	32 (3h)	24.4 (24.7)	1.97
	65 (25h)	33.4 (48.7)	1.94
<i>$\tau = 30$ min. (5 adiciones, 1 cada 30 min.)</i>			
0.87	16 (2h)	17.4 (12.4)	2.42
	30 (4h)	26.0 (23.2)	2.08
	64 (25h)	27.7 (49.5)	2.01
<i>$\tau = 50$ min. (5 adiciones, 1 cada 50 min.)</i>			
0.87	4 (1h)	3.2 (3.1)	2.08
	36 (3h)	24.5 (27.8)	1.56
	67 (6h)	45.3 (51.8)	1.44
	92 (25h)	52.0 (71.1)	1.42
<i>$\tau = 60$ min. (5 adiciones, 1 cada 60 min.)</i>			
0.87	7 (2h)	7.5 (7.7)	1.56
	44 (4h)	30.2 (34.0)	1.36
	66 (5h)	43.4 (51.0)	1.27
	94 (7h)	52.9 (72.7)	1.27
<i>$\tau = 75$ min. (5 adiciones, 1 cada 75 min.)</i>			
0.87	9 (2h)	7.5 (7.0)	2.96
	36 (4h)	20.9 (27.8)	2.00
	58 (6h)	35.2 (44.9)	1.80
	84 (25h)	40.0 (65.0)	1.75

<i>$\tau = 120 \text{ min. (5 adiciones, 1 cada 120 min.)}$</i>			
0.87	17 (4h)	18.0 (13.1)	2.07
	43 (8h)	29.3 (33.3)	2.93
	74 (25h)	30.1 (57.2)	2.66
<i>Con régimen de adición frecuente (20 adiciones, 1 cada 15 min.)</i>			
0.87	8 (0.5h)	7.2	2.64
	18 (1 h)	11.9	2.21
	25 (2 h)	27.5	1.66
	49 (3 h)	33.3	1.50
	60 (4 h)	39.4	1.39
	68 (6 h)	41.5	1.41

Los tiempos alcanzados en la conversión y el M_n teórico están en paréntesis

4.2.3 Simulación cinética de la CRP

Las polimerizaciones a $\tau = 0, 30, 60$ y 120 minutos, se simularon usando el programa Predici, (desarrollado por M. Wulkow of CiT). El mecanismo de reacción empleado se encuentra en la Ref. [26]. El paso clave, es el mecanismo de iniciación que presenta el estireno tanto térmicamente como químicamente con AIBN, la propagación, la terminación del radical, transferencia del monómero y dimero, intercambio de cadena creciente y durmiente, la descomposición de la alcoxiamina y tanto la adición semi-continua de AIBN, son modelados usando los “reactores opcionales”, lo cual implica crear un archivo definido por el usuario con los tiempos y cantidades volumétricas alimentadas en períodos continuos, a condición de que la correspondiente concentración de AIBN sea alimentada. Sin olvidar la presencia de la pequeña cantidad de tolueno agregado junto con el exceso de AIBN.

El modelado muestra que los regímenes de adición de AIBN afectan fuertemente la polimerización. Cuando se controla el efecto de difusión, no se nota ninguna aceleración significativa en los diferentes tiempos de adición que se trabajaron (esto es, $0, 30, 60$ y 120 minutos). El aumento en la rapidez de polimerización es mucho más pequeño que el observado experimentalmente. Además, la simulación muestra un incremento en la rapidez cuando los tiempos de adición aumentan. El régimen $\tau = 120 \text{ min.}$ es ligeramente más rápido que los otros tiempos. La masa molecular número promedio M_n calculada se ajusta muy bien a la lograda experimentalmente, mientras que la polidispersidad se encuentra siempre por debajo.

La rapidez de polimerización llega a ser considerablemente dependiente de los regímenes de adición cuando se toman en cuenta los efectos de difusión o terminación del radical, propagación, activación y desactivación. La expresión de volumen dada en la Tabla 4.2 (Pág. 4-23) y los parámetros de

volumen libre se modelan y son usados (columna 3 en la Tabla 4.2). Una rapidez máxima es alcanzada a altas conversiones a $\tau = 60$ y $\tau = 30$ minutos, particularmente a bajos tiempos de reacción. La polimerización a $\tau = 120$ min. es la más lenta (Figura 4.13). Las polidispersidades predichas para el polímero se encuentran alrededor de 1.40 en todos los regímenes, mientras que el crecimiento de la masa molecular con la conversión se observa sólo en los regímenes $\tau = 30$ y 60 minutos. Así, la simulación demuestra que la polimerización mediada con TEMPO puede ser afectada por los regímenes de adición de iniciador.

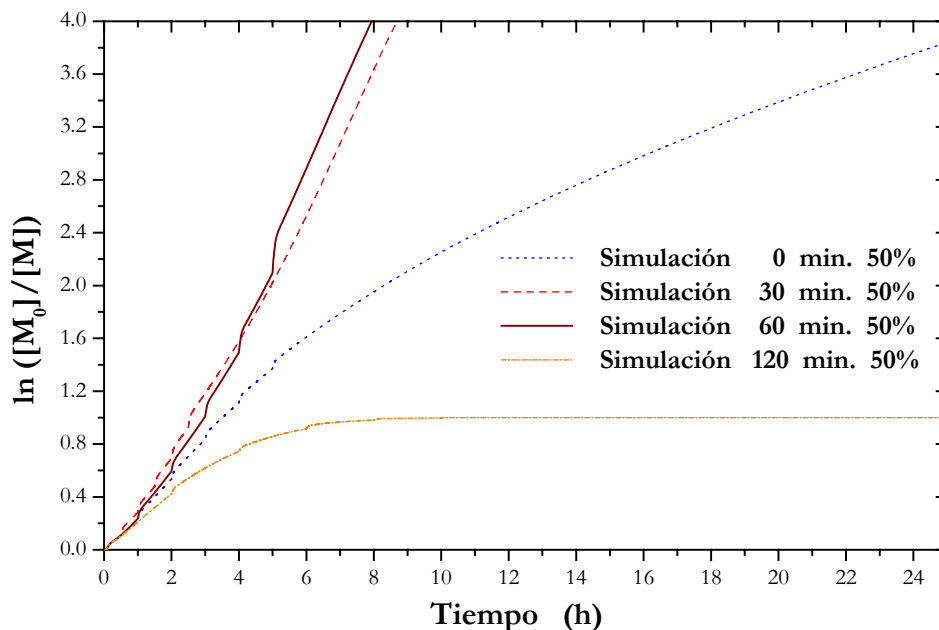


Figura 4.13. Simulación cinética de la polimerización de estireno mediada con TEMPO a diferentes regímenes de adición (τ) de AIBN, utilizando el programa Predeci (desarrollado por M. Wulkow of CiT). Los parámetros de volumen libre (de acuerdo con la ecuación modelada en la Ref. [27]) usados para la propagación, terminación, activación y desactivación son igual a 0.1, 0.45, 0.01 y 0.1 respectivamente.

El resultado no es fácil de explicar y esto es presumiblemente debido al efecto difusional que causa la viscosidad sobre la constante de velocidad, especialmente para la propagación, terminación y la etapa de desactivación. En otros trabajos que han hecho diversos grupos la mejor regla para entender el papel de la cinética de difusión [28] y el proceso de operación óptimo en la polimerización mediada por nitróxidos, es a partir de dinámicas no lineales desde el punto de vista de optimización.

Al comparar los datos experimentales con los obtenidos en la simulación computacional, se puede notar que los regímenes de adición a 60 y 120 minutos tiene un comportamiento similar tanto en los resultados experimentales como en los de simulación, aunque la simulación se encuentra ligeramente

por arriba del resultado experimental. Mientras que en el régimen de adición a 0 y 30 minutos, no se comparan en nada, puesto que los resultados que se tienen de simulación están muy por arriba de los alcanzados experimentalmente, ver Figura 4.5 y 4.11.

Tabla 4.2. Expresiones matemáticas introducidas en el paquete Predeci para controlar los efectos difusionales. El mecanismo de reacción usado se da en la Ref. 26.

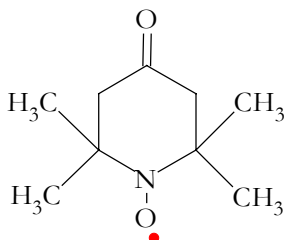
	Expresión	Parámetros usados y comentarios
Propagación	$k_p = k_p^0 \exp \left[-\beta_p \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right]$	$\beta_p = 0.1$; $k_p^0 = 2.05 \times 10^3$ L/mol*s
Terminación bimolecular	$k_{ij} = k_{ij}^0 \exp \left[-\beta_t \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right]$ $j = c, d$	$\beta_t = 0.45$; $k_{tc}^0 = 3.34 \times 10^8$ L/mol*s; “c” en la ecuación para el caso de combinación y “d” para la desproporción.
Activación	$k_a = k_a^0 \exp \left[-\beta_a \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right]$	$\beta_a = 0.01$; $k_a^0 = 2. \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
Desactivación	$k_d = k_d^0 \exp \left[-\beta_d \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right]$	$\beta_d = 0.1$; $k_d^0 = 2.1 \times 10^8$ L/mol*s
Volumen fraccional libre	$v_f = \sum_{i=1}^{\text{\# de Componentes}} \left[0.0025 + \alpha_i (T - T_{gi}) \right] \frac{V_i}{V_t}$	Ver Ref. 27 para una mayor explicación y nomenclatura.

4.2.4 Conclusión

Se ha demostrado que el curso de la polimerización de estireno mediada con TEMPO puede ser modificado drásticamente por los regímenes de adición discretos de iniciador. Se pudo aumentar la rapidez de polimerización significativamente y se logró encontrar un régimen específico de adición, mientras se preservan las características generales de un proceso viviente. La masa molecular es menor que la esperada pero incrementa linealmente con la conversión. La polidispersidad permanece estrecha y cercana a la obtenida en un sistema clásico estireno-TEMPO.

4.3 Mecanismo de polimerización con el agente de control 4-Oxo-TEMPO

El mecanismo de reacción en la polimerización de estireno mediada con 4-Oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy (4-Oxo-TEMPO), es muy similar al propuesto cuando se usa como agente controlador TEMPO. El 4-Oxo-TEMPO, presenta un grupo carboxílico en la posición cuatro del TEMPO, ver Esquema 4.5.



4-Oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy
(4-Oxo-TEMPO)

Esquema 4.5. Agente controlador 4-Oxo-TEMPO, para la síntesis de poliestireno en solución.

Al analizar la cinética de polimerización, la diferencia entre uno y otro agente controlador, es que el 4-Oxo-TEMPO es más reactivo [29] que el TEMPO, lo que propicia que no se tenga un buen control en la distribución de masa molecular y en la polidispersidad. La rapidez de polimerización aumenta muy poco comparada con la de TEMPO, los resultados se discuten a detalle mas adelante.

Como se comentó con anterioridad para el caso TEMPO, el agente controlador 4-Oxo-TEMPO se une al sitio activo, generando un equilibrio reversible entre ambos compuestos [30].

4.3.1 Condiciones experimentales

4.3.1.1 Reactivos

Estireno (Aldrich) es secado con $MgSO_4$ y destilado a vacío. El AIBN (Akzo Nobel) es recristalizado a partir de etanol. El 4-Oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxy, 4-Oxo-TEMPO, (Aldrich) y el Xileno (Aldrich), son usados así como se reciben.

4.3.1.2 Polimerización

La polimerización radicalica de estireno mediada con 4-Oxo-TEMPO se lleva a cabo en solución, usando como solvente *p*-xileno, bajo atmósfera inerte N_2 a 120 °C. El proceso típico de

polimerización es similar al usado con TEMPO. Se pesa en un matraz de tres bocas 9.4 mg [0.003 M] de 4-Oxo-TEMPO (agente controlador), enseguida se pesan 7 mg [0.0023 M] de iniciador AIBN, teniendo una relación molar 4-Oxo-TEMPO/AIBN = 1.3, se agregan 6 mL [2.8 M] de estireno y finalmente 12.6 mL de *p*-xileno como disolvente, se mezclan bajo atmósfera de N₂ con agitación constante proporcionada por un agitador magnético y una parrilla de calentamiento. El reactor cuenta con tres dispositivos de entrada salida, en uno de los dispositivos se introduce un termómetro, en el segundo se coloca la entrada del gas inerte y en el último un condensador. Se mete la mezcla de reacción en un baño de aceite termo-establecido a la temperatura deseada, 120 °C ± 3 °C. Los regímenes de adición que se trabajaron para agregar el exceso de iniciador son: 30, 45, 60, 75 y 90 minutos. Para poder adicionar el exceso de iniciador se prepara una solución de AIBN y tolueno. Para el 25% en exceso se pesan 1.8 mg [0.00058 M] de AIBN y para el 50% 3.5 mg [0.0012 M], dichas cantidades son relativas a la masa inicialmente añadida y se diluyen en 0.5 mL de tolueno, respectivamente. La solución es adicionada en 5 partes iguales (0.1 mL) durante cinco intervalos constantes de tiempo y para cada régimen de adición trabajado, sacando una pequeña cantidad de muestra que no afecte al sistema antes de inyectar cada 0.1 mL de solución. La relación final 4-Oxo-TEMPO/AIBN que se tiene en la síntesis es de 1.03 cuando se agrega un exceso de AIBN del 25% y 0.87 cuando se añade el 50%. Todos y cada uno de los experimentos se corrieron por triplicado, por lo que cada punto experimental de las gráficas es un valor promedio de las determinaciones.

El procedimiento que se empleó para la caracterización y obtención de resultados en la conversión y de la masa molecular número promedio M_n teórico es el mismo al empleado cuando se utiliza TEMPO como agente controlador.

4.3.2 Análisis y discusión con el agente controlador 4-Oxo-TEMPO

Los experimentos se interpretan como sigue. La concentración del 4-Oxo-TEMPO es constante en todos los experimentos y siempre es añadida desde el comienzo de la polimerización. La cantidad total de AIBN es también continua, pero una porción de AIBN (esto es, el 80% o 66.7% según sea el caso) se introduce junto con el 4-Oxo-TEMPO, al inicio de la polimerización, partiendo de una razón 4-Oxo-TEMPO/AIBN = 1.3 y la razón final 4-Oxo-TEMPO/AIBN = 1.03 (para el 25% en exceso) y 0.87 (para el 50% en exceso), al terminar la síntesis. La parte que falta de AIBN se introduce en la mezcla de reacción en cinco partes iguales a intervalos constantes de tiempo, con

regímenes de adición definidos, esto es, a $\tau = 30, 45, 60, 75$ y 90 minutos. La síntesis se detiene hasta alcanzar el máximo de conversión o en su defecto a las 25 horas de reacción. El experimento a una razón $4\text{-Oxo-TEMPO/AIBN} = 0.87$ se lleva a cabo, añadiéndose desde el comienzo de la síntesis ($\tau = 0$) todo el iniciador. El esquema cinético que presenta la polimerización bajo estos regímenes de adición es estudiado y se muestra con todo detalle a continuación. La diferencia que existe entre los agentes controladores TEMPO y 4-Oxo-TEMPO, se discute en la siguiente sección.

Al analizar el comportamiento que presenta la relación $4\text{-Oxo-TEMPO/AIBN} = 1.3$, el siguiente paso es añadir el exceso de AIBN en los tiempos de adición propuestos, esto es, $\tau = 30, 45, 60, 75$ y 90 minutos. Las cantidades en exceso de iniciador que se trabajaron son: el 25% y el 50% en peso de la cantidad inicial. El comportamiento cinético al adicionar el exceso de AIBN se discute a continuación.

4.3.2.1 Comportamiento cinético con un 25% en exceso de AIBN

Al adicionar un 25% en exceso de AIBN en los tiempos de reacción propuestos, no se observa algún aumento en la rapidez de polimerización en ninguno de los regímenes de adición. No se obtiene alguna tendencia clara en los regímenes de adición trabajados.

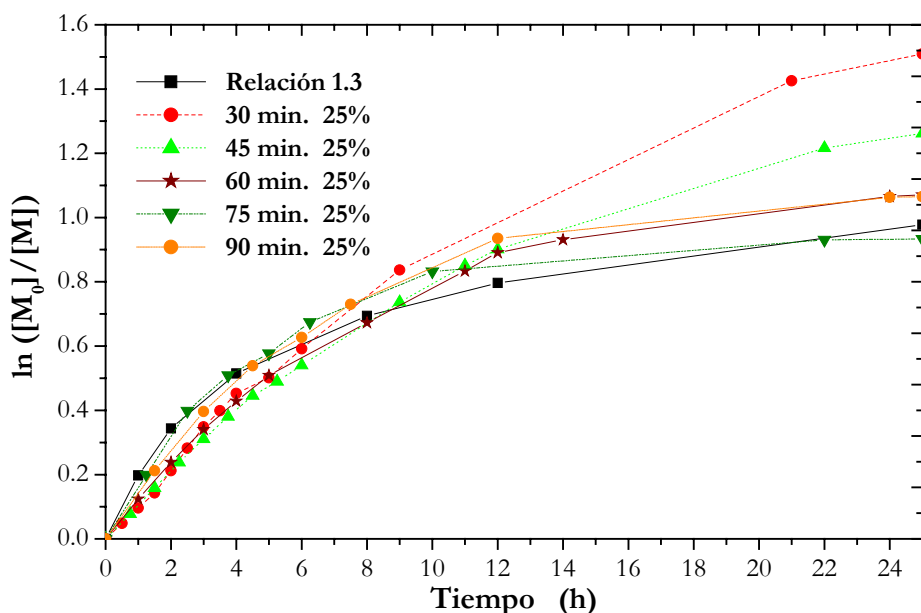


Figura 4.14. Gráfica del $\ln([M_0]/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en solución de estireno mediada con 4-Oxo-TEMPO a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y con un 25% en exceso de AIBN, en todos los regímenes de adición.

Como lo muestra la Figura 4.14, hasta antes de las 12 horas de polimerización, el comportamiento cinético de cada uno de los regímenes es muy similar uno del otro, ya que la conversión máxima alcanzada a este tiempo es del 61% a los 30 minutos de adición, mientras que, la mínima alcanzada a dicho tiempo es del 57% con un régimen de adición de 75 minutos. La tendencia más clara después de las 12 horas de reacción se da en el régimen de adición a 30 minutos, alcanzando una conversión máxima del 78% a las 25 horas de reacción.

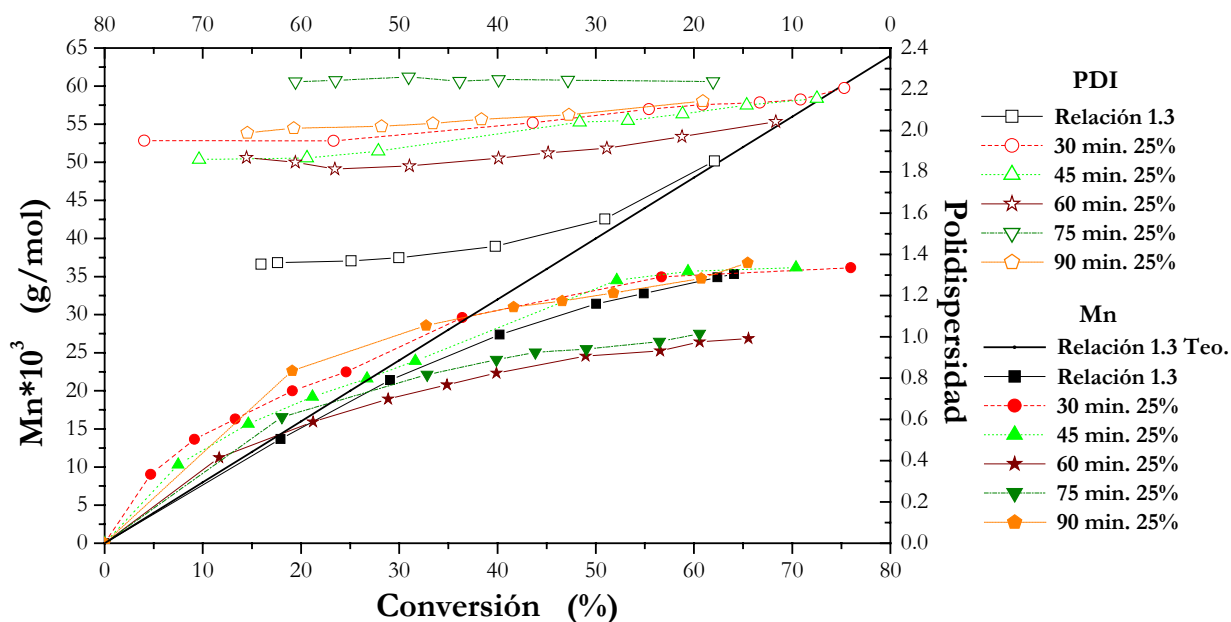


Figura 4.15. Evaluación de la masa molecular número promedio y polidispersidad *versus* conversión, para una polimerización en solución de estireno a 120 °C y con un exceso de AIBN del 25%, a diferentes regímenes.

La masa molecular número promedio M_n al adicionar un exceso del 25% se comporta similarmente en todos los regímenes de adición, hasta el 30% de conversión, teniendo un M_n máximo de 2.7×10^4 g/mol (M_n teórico = 2.35×10^4 g/mol) y una polidispersidad por arriba de 2.0, (ver Figura 4.15). En la Tabla 4.3 (Pág. 4-28), se enlistan los resultados más característicos que se obtuvieron.

Tabla 4.3. Polimerización radicalica de estireno mediada con 4-Oxo-TEMPO [0.003 M] en, solución agregando un exceso del 25% de AIBN, a diferentes regimenes de adición (τ).

4-Oxo-TEMPO/AIBN	Conversión, (%)	M_n (10^{-3}) (g/mol)	PDI
$\tau = 0$ min. (Todo el AIBN se añade al principio)			
1.3	29 (2h)	21.5 (22.7)	1.57
	40 (4h)	27.4 (31.4)	1.44
	63 (25h)	34.9 (49.4)	1.36
$\tau = 30$ min. (5 adiciones, 1 cada 30 min.)			
1.03	19 (2h)	20.0 (14.9)	2.13
	36 (4h)	29.6 (28.4)	2.04
	57 (9h)	35.0 (44.6)	1.95
	76 (21h)	36.2 (59.5)	1.95
$\tau = 45$ min. (5 adiciones, 1 cada 45 min.)			
1.03	27 (3h)	21.6 (21.3)	2.05
	52 (9h)	34.5 (40.9)	1.90
	59 (12h)	35.7 (46.2)	1.87
	70 (22h)	36.2 (54.9)	1.86
$\tau = 60$ min. (5 adiciones, 1 cada 60 min.)			
1.03	21 (2h)	15.9 (16.3)	1.97
	35 (4h)	20.8 (27.5)	1.89
	49 (8h)	24.7 (38.3)	1.83
	65 (24h)	26.9 (50.9)	1.87
$\tau = 75$ min. (5 adiciones, 1 cada 75 min.)			
1.03	30 (2h)	21.1 (23.5)	2.24
	44 (5h)	25.1 (31.5)	2.24
	56 (10h)	26.5 (43.9)	2.24
	61 (22h)	27.5 (47.8)	2.24
$\tau = 90$ min. (5 adiciones, 1 cada 90 min.)			
1.03	33 (3h)	28.6 (25.6)	2.07
	47 (6h)	31.8 (36.6)	2.04
	60 (12)	34.8 (46.8)	2.01
	65 (24h)	36.8 (50.9)	1.99

Los tiempos alcanzados en la conversión y el M_n teórico están en paréntesis

El M_n mínimo alcanzado es de 1.9×10^4 g/mol y PDI = 1.9, al adicionar el exceso cada 60 minutos. A altas conversiones el M_n experimental se separa del M_n teórico, en cada régimen de adición, lo cual nos revela que se pierde el control en la síntesis y que la creación de sitios activos esta por debajo del límite necesario para preservar el carácter viviente. Las polidispersidades en todos los tiempos de reacción, están por arriba del límite teórico que es de 1.5 y cercana 2.0, (ver Tabla 4.3).

4.3.2.2 Comportamiento cinético con un 50% en exceso de AIBN

Con un exceso del 50% de AIBN, los resultados obtenidos son diferentes a los logrados cuando se adiciona el 25% en exceso. Se puede observar que tanto en una sola carga ($\tau = 0$ min.), como en los tiempos de adición propuestos ($\tau = 30, 45, 60, 75$ y 90 min.), no se presenta un aumento drástico en la rapidez de polimerización, así como se observa en la Figura 4.16.

El comportamiento de las gráficas a una relación 1.3 de 4-Oxo-TEMPO/AIBN, en una sola carga ($\tau = 0$) y el régimen de 75 minutos son muy similares, entre sí, ya que la conversión no se mantiene constante, puesto que a 8 horas presentan una conversión del 50% aproximadamente y conforme avanza el tiempo de reacción alcanzan una conversión máxima del 80% y 73% respectivamente. Mientras que las curvas cinéticas en los regímenes de adición de 30, 45 y 90 minutos, se comportan como una polimerización por radicales libres convencional, alcanzando su punto máximo a 8 horas aproximadamente y con conversión aproximada del 50%, 60% y 30%, respectivamente, conforme avanza el tiempo de reacción la cinética se mantiene más o menos constante. El único aumento drástico notable, es en el régimen de 60 minutos, presentando una conversión del 56% en 7 horas de reacción, que al relacionarla con la obtenida con TEMPO, se encuentra todavía por debajo, ya que a este mismo tiempo se tiene un 94% de conversión. Dicha conversión con 4-Oxo-TEMPO se alcanza hasta las 25 horas de reacción, ver Figura 4.16.

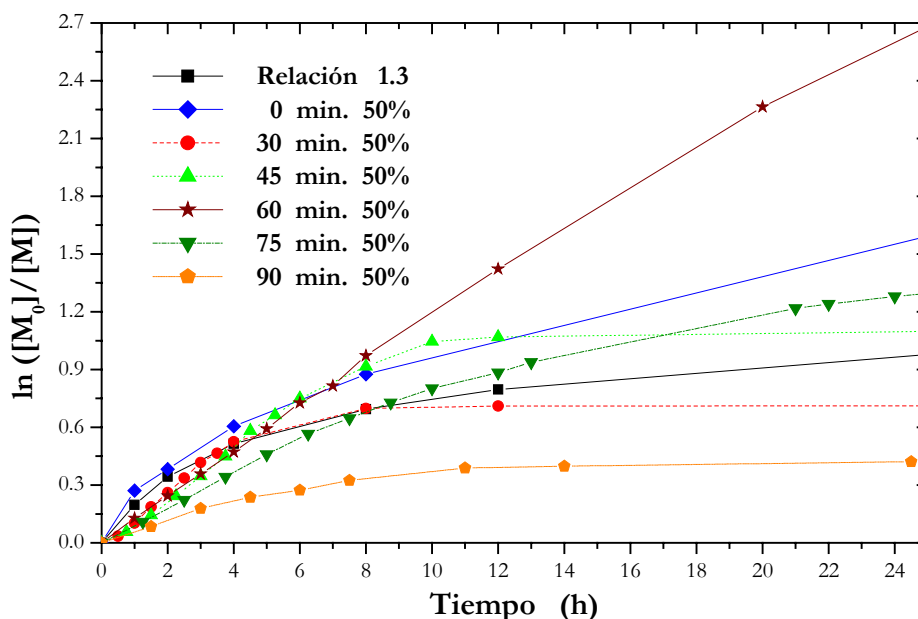


Figura 4.16. Gráfica del $\ln ([M]_0/[M])$ contra tiempo, para una polimerización en solución de estireno mediada con 4-Oxo-TEMPO a 120 °C y con un 50% en exceso de AIBN, en todos los regímenes de adición.

La masa molecular número promedio (M_n) obtenido experimentalmente, es parecido al teórico solamente por debajo del 35% de conversión en todos los regímenes de adición. Cuando no se agrega un exceso de iniciador el comportamiento de la curva es similar al del teórico, presentando un M_n experimental de 31.5×10^3 g/mol (M_n teórico de 3.2×10^4 g/mol) con el 50% de conversión y PDI = 1.4 que esta por debajo del límite teórico; al finalizar la síntesis se alcanza una conversión máxima del 65% con M_n experimental de 3.5×10^4 g/mol (M_n teórico 42.5×10^3 g/mol) y PDI = 1.3, ver Figura 4.17. Entretanto, en el régimen de adición de 60 minutos, el cual tiene una mayor tendencia en el grado de conversión, se observa que a una conversión del 65% le corresponde un M_n experimental de 3.1×10^4 g/mol (M_n teórico 4.2×10^4 g/mol) y PDI = 1.48. Al finalizar la polimerización a las 25 horas de reacción se alcanza un máximo en la conversión del 93%, con M_n experimental de 34.5×10^3 g/mol (M_n teórico 6.1×10^4 g/mol) y PDI = 1.47, apenas por debajo del límite teórico, que es de 1.5.

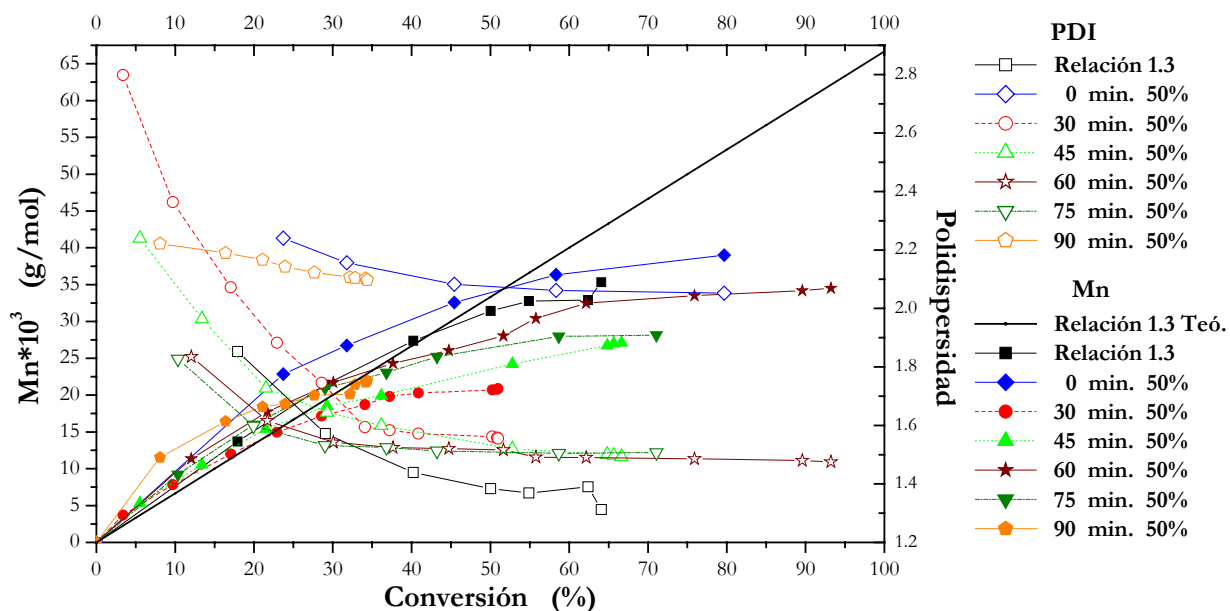


Figura 4.17. Evaluación de la masa molecular número promedio y polidispersidad *versus* conversión, para una polimerización en solución de estireno a 120 °C y con un exceso de AIBN del 50%, a diferentes regímenes.

Al analizar la polidispersidad (PDI) en todas las síntesis, se puede observar que en casi todos los tiempos de reacción las curvas tienen el comportamiento característico que se da en una CRP, toman la forma de una exponencial decreciente y alcanzando la mayoría de ellas el límite teórico, siendo la excepción al adicionar el exceso en una sola carga y a los 90 minutos de reacción, las cuales presentan una PDI > 2.0, ver Figura 4.17. Para los demás tiempos de reacción se proporcionan los datos obtenidos en la Tabla 4.4 (Pág., 4-31).

Tabla 4.4. Polimerización radicalica de estireno mediada con 4-Oxo-TEMPO [0.003 M] en solución, agregando un exceso del 50% de AIBN, a diferentes regimenes de adición (τ).

4-Oxo-TEMPO/AIBN	Conversión (%)	$M_n(10^{-3})$ (g/mol)	PDI
$\tau = 0 \text{ min. (Todo el AIBN se añade al principio)}$			
1.3	29 (2h)	21.5 (22.7)	1.57
	40 (4h)	27.4 (31.4)	1.44
	63 (25h)	34.9 (49.4)	1.36
0.87	24 (1h)	22.8 (15.7)	2.24
	32 (2k)	26.7 (20.9)	2.16
	45 (4h)	32.6 (29.4)	2.08
	58 (8h)	36.3 (37.9)	2.06
	80 (25h)	39.0 (52.3)	2.05
$\tau = 30 \text{ min. (5 adiciones, 1 cada 30 min.)}$			
0.87	10 (1h)	7.8 (6.54)	2.36
	23 (2h)	15.0 (15.2)	1.88
	41 (4h)	20.3 (26.8)	1.57
	50 (8h)	20.7 (32.8)	1.56
	51 (25)	20.9 (33.4)	1.55
$\tau = 45 \text{ min. (5 adiciones, 1 cada 45 min.)}$			
0.87	29 (3h)	18.5 (18.8)	1.64
	53 (6h)	24.2 (34.4)	1.52
	65 (10h)	26.7 (42.6)	1.50
	67 (25h)	27.1 (44.0)	1.49
$\tau = 60 \text{ min. (5 adiciones, 1 cada 60 min.)}$			
0.87	22 (2h)	17.7 (14.4)	1.62
	38 (4h)	24.3 (24.8)	1.52
	62 (8h)	32.5 (40.9)	1.49
	76 (12h)	33.5 (49.9)	1.48
	93 (25h)	34.5 (61.0)	1.47
$\tau = 75 \text{ min. (5 adiciones, 1 cada 75 min.)}$			
0.87	17 (2h)	13.6 (11.0)	1.67
	37 (5h)	23.1 (23.9)	1.53
	59 (12h)	28.0 (38.3)	1.51
	71 (22h)	28.1 (46.4)	1.51
$\tau = 90 \text{ min. (5 adiciones, 1 cada 90 min.)}$			
0.87	16 (3h)	16.4 (10.4)	2.19
	24 (6h)	18.8 (15.8)	2.14
	33 (14h)	21.4 (21.7)	2.10
	35 (25h)	22.0 (22.9)	2.10

Los tiempos alcanzados en la conversión y el M_n teórico están en paréntesis

4.3.3 Conclusión

Al realizar la síntesis de estireno por el método de polimerización radicalica mediada con 4-Oxo-TEMPO, se demuestra que se puede alcanzar un aumento en la rapidez de polimerización, al variar los regímenes de adición de iniciador (AIBN), encontrando que los regímenes de adición son críticos para aumentar la rapidez de polimerización (60 minutos de adición), así como la concentración especifica (50% en exceso, de la cantidad cargada inicialmente), sin perder las características de un proceso viviente. El M_n es menor que el esperado, tanto al adicionar un exceso del 25% como del 50%, pero incrementa linealmente con la conversión, en ambos casos. En general la PDI se reduce conforme avanza el tiempo de reacción y en la mayoría de los casos cercana al límite teórico ($PDI_{T_{eo}} = 1.5$) o ligeramente por debajo.

4.4 Comportamiento cinético con ambos agentes de control a una razón nitróxido/iniciador = 1.3

Al analizar la curva cinética con una razón TEMPO/AIBN = 1.3 en la polimerización de estireno mediada con TEMPO, se pudo observar que la rapidez de polimerización se reduce conforme aumenta el tiempo de reacción. Mientras que, al utilizar 4-Oxo-TEMPO a una razón 4-Oxo-TEMPO/AIBN = 1.3, la rapidez de polimerización es mucho más pronunciada a bajos tiempos de reacción y decrece conforme aumenta el tiempo, así como se observa en la Figura 4.18.

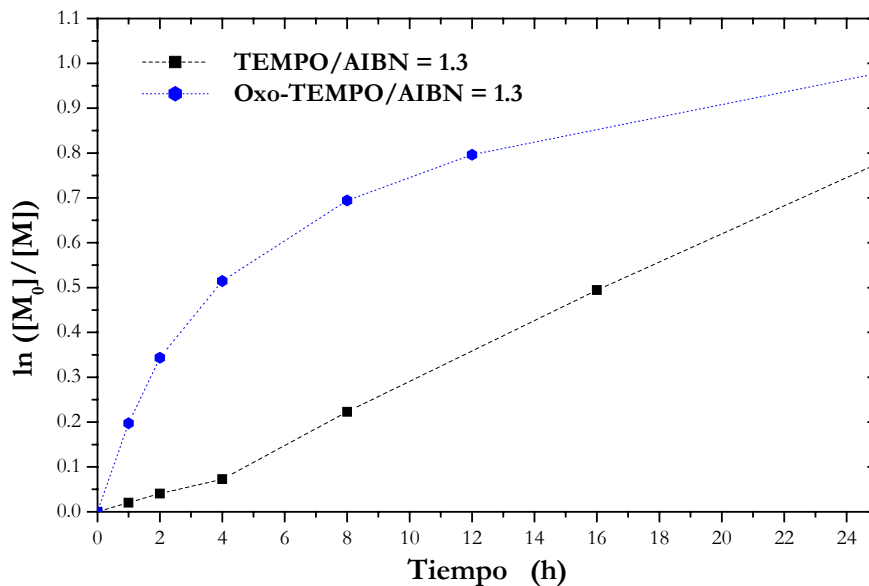


Figura 4.18. Gráfica del $\ln([M_0]/[M])$ contra tiempo, para una polimerización de estireno a 120 °C, con ambos agentes de control TEMPO y 4-Oxo-TEMPO, utilizando AIBN como iniciador y a 25 h de reacción.

En el caso de 4-Oxo-TEMPO en 4 horas de reacción se alcanza una conversión del 40% comparada con la de TEMPO que es solamente del 7%.

M. Stenzel y Schmidt Naake reportan que al utilizar 4-Oxo-TEMPO como agente controlador, no presenta período de inducción como el que se observa al utilizar TEMPO [31, 32]. Mientras que a tiempos de reacción largos, la conversión para el caso 4-Oxo-TEMPO a 30 horas es del 64% y para TEMPO es del 59%, lo que nos revela un aumento en la rapidez de polimerización y reducción en los tiempos de reacción, a conversiones por debajo del 40%; al rebasar este límite la conversión aumenta lentamente. El aumento en la rapidez de polimerización, puede ser ocasionado por la reactividad del 4-Oxo-TEMPO [33]. La reactividad del 4-Oxo-TEMPO se debe a la doble ligadura que se tienen en el grupo carboxílico C=O que esta presente en la posición cuatro del TEMPO.

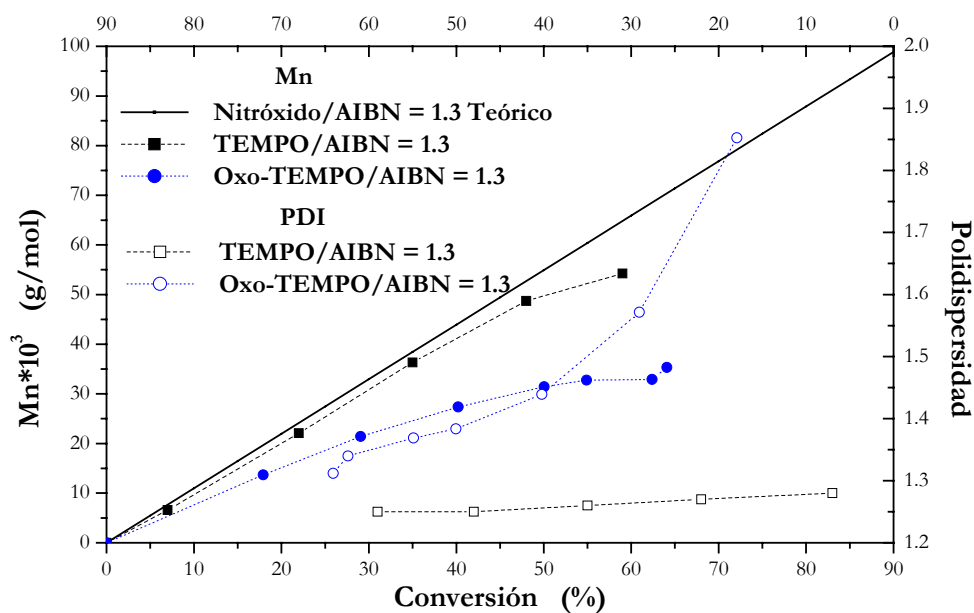


Figura 4.19. Evaluación de la masa molecular número promedio (M_n) y polidispersidad (PDI) *versus* conversión, para una polimerización de estireno a 120 °C, con ambos agentes de control.

Al graficar la masa molecular número promedio (M_n) contra el grado de conversión de ambos agentes de control (ver Figura 4.19), se puede observar que el M_n experimental del 4-Oxo-TEMPO a bajas conversiones va a la par con el M_n teórico, ya que, aproximadamente al 30% de conversión se tiene un M_n experimental de 21.5×10^3 g/mol (M_n teórico de 23.5×10^3 g/mol) con PDI = 1.6 y conforme aumenta la conversión se va desviando la curva experimental de la teórica, puesto que, al 65% el M_n experimental es de 35.5×10^3 g/mol (M_n Teórico de 5.1×10^4 g/mol) y PDI de 1.3. El poco control que se tiene en el M_n se debe a la reactividad del agente controlador (4-Oxo-TEMPO).

4.5 Referencias

- (a) Sumerlin B. S., Neugebauer D., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 38, **2005**, 702–708. (b) Matyjaszewski K., Nanda A. K., Tang W., *Macromolecules*, 38, **2005**, 2015–2018. (c) Sarbu T., Lin K., Ell J., Siegwart D. J., Spanswick J., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 37, **2004**, 3120–3127. (d) Li M., Min K., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2106–2112. (e) Borkar S., Jankova K., Siesler H., Hvilsted S., *Macromolecules*, 37, **2004**, 788–794. (f) Such G. K., Evans R. A., Davis T. P., *Macromolecules*, 37, **2004**, 9664–9666. (g) Li M., Matyjaszewski K., *J Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 41, **2003**, 3606–3614. (h) Muehlebach A., Rime F., *J Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 41, **2003**, 3425–3439. (i) Sarbu T., Lin K., Spanswick J., Gil R. R., Siegwart D. J., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 37, **2004**, 9694–9700. (j) Clercq B., Verpoort F., *Macromolecules*, 35, **2002**, 8943–8947. (k) Wang X., Luo N., Ying S., Liu Q., *Eur. Polym. J.*, 36, **2000**, 149–156. (l) Nakagawa Y., Miller P. J., Matyjaszewski K., *Polymer*, 21, **1998**, 5163–5170. (m) Xia J., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 30, **1997**, 7692–7696.
- (a) Save M., Manguian M., Chassenieux C., Charleux B., *Macromolecules*, 38, **2005**, 280–289. (b) Takolpuckdee P., Mars C. A., Perrier S., Archibald S. J., *Macromolecules*, 38, **2005**, 1057–1060. (c) Monteiro J. M., Adamy M. M., Leeuwen B. J., Herk van A. M., Dastarac M., *Macromolecules*, 38, **2005**, 1538–1541. (d) Shim S. E., Lee H., Choe S., *Macromolecules*, 37, **2004**, 5565–5571. (e) Perrier S., Takolpuckdee P., Westwood J., Lewis d. M., *Macromolecules*, 37, **2004**, 2709–2717. (f) Chiefari J., Mayadunne R. T. A., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M. A., Thang S. H., *Macromolecules*, 36, **2003**, 2273–2283. (g) Barner-Kwollik C., Davis T. P., Heuts J. P. A., Stenzel M. H., Vana P., Whittaker M., *J Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 41, **2003**, 365–375. (h) Moad G., Mayadunne R. T. A., Rizzardo E., Skidmore M., Thang S. H., *Macromol. Symp.*, 192, **2003**, 1–12.
- (a) Tsuji S., Kawaguchi H., *Langmuir*, 20, **2004**, 2449–2455. (b) Ward J. H., Peppas N. A., *Macromolecules*, 33, **2000**, 5137–5142. (c) de Boer B., Simon H. K., Werts M. P. L., Van der Vegte E. W., Hadziioannou G., *Macromolecules*, 33, **2000**, 349–356. (d) Chung T. C., Janvikul W., Lu L., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 705–706. (e) Kannurpatti A., Lu S., Bunker G. M., Bowman C. N., *Macromolecules*, 29, **1996**, 7310–7315.
- (a) Enright T. E., Cunningham M. F., Keoshkerian B., *Macromol. Rapid Commun.*, 26, **2005**, 221–225. (b) Bian K., Cunningham M. F., *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 43, **2005**, 2145–2154. (c) Xu W., Zhu X., Cheng Z., Chen G., Zhu J., *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 43, **2005**, 543–551. (d) Zhang H., Hong K., Mays W. J., *Polym. Bull.*, 52, **2004**, 9–16. (e) Ciango I.,

- Senyo T., Ito K., Yangci Y., *Macromol. Rapid Commun.*, 25, **2004**, 1697–1702. (f) Schulte T., Knoop C. A., Studer A., *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 42, **2004**, 3342–3351. (g) Aldabbagh F., Dervan P., Phelan M., Gilligan K., Cunnigham D., McArdle P., Zetterlund P. B., Yamada B., *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 41, **2003**, 3892–3900. (h) Hawker C. J., Bosman A. W., Harth E., *Chem. Rev.* 101, **2001**, 3661–3688. (i) Goto A., Terauchi T., Fukuda T., Miyamoto T., *Macromol. Rapid Commun.*, 18-8, **1997**, 673–681.
5. Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K., *Macromolecules*, 26, **1993**, 2987–2988.
 6. Veregin R. P. N., Georges M. K., Hamer G. K., Kazmaier P. M., *Macromolecules*, 28, **1995**, 4391–4398.
 7. Saban M. D., Georges M. K., Veregin R. P. N., Hamer G. K., Kazmaier P. M., *Macromolecules*, 28, **1995**, 7032–7034.
 8. (a) Greszta D., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 29, **1996**, 7661–7670. (b) Greszta D., Mardare D., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 27, **1994**, 638–644.
 9. (a) Fischer H., *Chem. Rev.*, 101, **2001**, 3581–3610. (b) Lutz J. F., Desmazes P. L., Boutevin B., *Macromol. Rapid Commun.*, 22, **2001**, 189–193. (c) Griller D., Ingold K. U., *Acc. Chem. Res.*, 9, **1976**, 13–19.
 10. Odell P. G., Veregin R. P. N., Michalak L. M., Brousmiche D., Georges M. K., *Macromolecules*, 28, **1995**, 8453–8455.
 11. Odell P. G., Veregin R. P. N., Michalak L. M., Brousmiche D., Georges M. K., *Macromolecules*, 30, **1997**, 2232–2237.
 12. Malmstrom E., Miller R D, Hawker C. J., *Tetrahedron*, 53, **1997**, 15225–15236.
 13. Baumann M., Schmidt-Naake G., *Macromol. Chem. Phys.*, 202, **2001**, 2727–2731.
 14. Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer G. K., Saban M., *Macromolecules*, 27, **1994**, 7228–7229.
 15. (a) Cunningham M. F., Tortosa K., Lin M., Keoshkerian B., Georges M. K., *J. Pol. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 40, **2002**, 2828–2841. (b) Veregin R. P. N., Odell P. G., Michalak L., Georges M. K., *Macromolecules*, 29, **1996**, 4161–4163.
 16. (a) Baldoví M. V., Mota N., Sciano J. C., *Macromolecules*, 29, **1996**, 5497–5499. (b) Georges M. K., Kee R. A., Veregin R. P. N., Hamer G. K., Kazmaier P. M., *J. Phys. Org. Chem.*, 8, **1995**, 301–305.
 17. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., *Macromolecules*, 29, **1996**, 6393–6398.

18. Greszta D., Matyjaszewski K., *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 35, **1997**, 1857–1861.
19. (a) Souaille M., Fischer H., *Macromolecules*, 34, **2001**, 2830–2838. (b) Jousset S., Catala J. M., *Macromolecules*, 33, **2000**, 4705–4710. (c) Souaille M., Fischer H., *Macromolecules*, 33, **2000**, 7378–7394. (d) Fischer H., *Macromolecules*, 30, **1997**, 5666–5672. (e) Daikh B. E., Finke R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8, **1992**, 2938–2943. (f) Fischer H., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, **1986**, 3925–3927.
20. (a) Kothe T., Fischer H., *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.*, 39, **2001**, 4009–4013. (b) Mayo F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 90-5, **1968**, 1289–1295. (c) Mayo F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, **1953**, 6133–6141.
21. He J., Chen J., Li L., Pan J., Li C., Cao J., Tao Y., Hua F., Yang Y., McKee G. E., Brinkmann S., *Polymer*, 41, **2000**, 4573–4577.
22. Díaz F., López S., Vivaldo E., Saldivar E., Vera R., Alexandrova L., *Polym. Bull.*, 52, **2004**, 339–347.
23. (a) Greszta D. Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 29, **1996**, 5239–5240. (b) Li I., Howell B. A., *Macromolecules*, 28, **1995**, 6692–6693. (c) Catala J. M., Bubel F., Hammouch S. O., *Macromolecules*, 28, **1995**, 8441–8443. (d) Veregin R. P. N., Georges M. K., Kazmaier P. M., Hamer G. K., *Macromolecules*, 26, **1993**, 5316–5320.
24. Jousset S., Catala J. M., *Macromolecules*, 33, **2000**, 4705–4710.
25. La masa molecular teórica es calculado con la fórmula $M_n = \alpha[M]_0FWSt/2f[I]$, donde α es la conversión se encuentra entre 0 y 1 y $f = 0.7$.
26. Bonilla J., Saldivar E., Vivaldo L. E., Flores-Tlacuahuac A, Pfaendner R., Tiscareño-Lechuga F., *Polym. React. Eng.*, 10, **2002**, 227–263.
27. Delgadillo V. O., Vivaldo L. E., Quintero O. I. A., Zhu S., *AIChE J.*, 48, **2002**, 2597–2608.
28. Zertterlund P. B., Yamazoe H., Yamada B., *Macromol. Theor. Simul.*, 12, **2003**, 379–385.
29. (a) Huang W., Chiarelli R., Charleux B., Rassat A., Vaion J. P., *Macromolecules*, 35, **2002**, 2305–2317. (b) Listigovers N. A., Georges M. K., Odell P. G., Keoshkerian B., *Macromolecules*, 29, **1996**, 8992–8993.
30. Schulte T., Studer A., *Macromolecules*, 36, **2003**, 3078–3084.
31. Stenzel M., Schmidt Naake G., *Die Angew. Makromol. Chem.*, 265, **1999**, 42–46.
32. Han C. H., Drache M., Baethge H., Schmidt Naake G., *Mol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 1779–1783.
33. Roland A. I., Stenzel M., Schmidt- Naake G., *Die Angew. Makromol. Chem.*, 259, **1998**, 69–72.

Capítulo 5

Conclusiones

La polimerización radicalica mediada con nitróxidos es un método simple para producir polímeros con masa molar conocida, funcionalidad y arquitectura bien definida. En la actualidad se pueden utilizar diversos nitróxidos para diferentes monómeros. Sin embargo, esta técnica puede usarse con éxito y disminuir costos, si se utilizan nitróxidos comerciales, tales como TEMPO, 4-Oxo-TEMPO y/o hidroxil-TEMPO, en la síntesis de estireno y sus derivados. La película polimérica obtenida presenta cadenas lineales a altas conversiones, baja polidispersidad y un aumento en la rapidez de polimerización, ocasionado tanto por la concentración agregada en exceso como por el régimen de adición, claro sin perder las características generales de un proceso viviente.

Se ha demostrado que el curso de la polimerización de estireno mediada con TEMPO puede ser modificada drásticamente por los regímenes de adición discretos de iniciador. Al realizar la caracterización por Cromatografía de Permeación en Gel, el resultado más sorprendente se da en el régimen de adición a 60 minutos, con un exceso de AIBN del 50%, ya que la curva cinética a dicho tiempo muestra que a altas conversiones, esto es, el 45%, la masa molecular número promedio experimental (M_n), va a la par con el M_n teórico, teniendo un valor de 30.2×10^3 g/mol y 34.0×10^3 g/mol, respectivamente. La polidispersidad al 45% de conversión es de 1.36 y decrece conforme aumenta la conversión del monómero adquiriendo un valor mínimo de 1.27. Conforme aumenta el tiempo de reacción, la masa molecular número promedio, es menor que la esperada pero incrementa casi linealmente con la conversión. No obstante, la polidispersidad permanece estrecha y cercana a la obtenida en un sistema clásico estireno-TEMPO. Las curvas cinéticas tanto de la masa molecular número promedio (M_n) y polidispersidad (PDI) versus conversión, tienen la tendencia característica que se da en una polimerización radicalica controlada.

Al realizar el análisis de simulación computacional del mecanismo propuesto, para algunos regímenes de adición, el modelado muestra que los regímenes de adición de AIBN afectan fuertemente la

polimerización. Cuando el efecto de difusión es controlado no se nota ninguna aceleración significativa en los diferentes tiempos de adición que se trabajaron. La rapidez de polimerización llega a ser considerablemente dependiente de los regímenes de adición cuando el efecto de difusión o terminación del radical, propagación, activación y desactivación son tomados en cuenta. El efecto no es fácil de explicar y esto es presumiblemente debido al efecto difusional que causa la viscosidad sobre la constante de velocidad, especialmente para la etapa de propagación, terminación y el paso de desactivación. Se alcanza una rapidez de polimerización máxima a $\tau = 30$ y $\tau = 60$ minutos, obteniéndose altas conversiones en tiempos relativamente pequeños de reacción. Se observa el crecimiento lineal de la masa molecular número promedio con la conversión a altas conversiones, en algunos regímenes de adición. Así, la simulación demuestra que la polimerización mediada con TEMPO puede ser afectada por los regímenes de adición de iniciador.

En la síntesis de estireno mediada con 4-Oxo-TEMPO, se demuestra que se puede alcanzar un aumento en la rapidez de polimerización, al variar los regímenes de adición de iniciador (AIBN), encontrándose que los regímenes de adición son críticos para aumentar la rapidez de polimerización. En el régimen de 60 minutos de adición se alcanza una conversión del 62% en 8 horas de reacción contra el 94% que se tiene al usar TEMPO como agente controlador. Se encontró la concentración específica de AIBN que se debe adicionar en exceso, siendo del 50%, para obtener resultados óptimos. La masa molecular número promedio, es menor que la esperada, tanto al adicionar un exceso del 25% como del 50%, pero incrementa linealmente con la conversión, en ambos casos. En general la polidispersidad es más estrecha conforme avanza el tiempo de reacción y en la mayoría de los casos cercana al límite teórico o ligeramente por debajo, que es de 1.5.

El estudio de las nuevas técnicas de polimerización, indica que pueden sustituir con apreciable éxito otros métodos de síntesis, teniendo como ventaja un control en la masa molecular, funcionalidad, arquitectura y el avance en el desarrollo de copolímeros bien definidos, todo esto sin que sean necesarias condiciones extremas de procesamiento.