



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE
MEXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUIMICA

**HOMOPOLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE
MEDIADA POR NITRÓXIDOS EN DISPERSIÓN ACUOSA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

Ingeniería Química – Materiales Polímeros

P R E S E N T A:

M. en I. Enrique García Leal

T U T O R P R I N C I P A L:

Dr. Enrique Saldívar Guerra

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. bcj JYa VfY 2013





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
Ingeniería Química – Polímeros

HOMOPOLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE MEDIADA
POR NITRÓXIDOS EN DISPERSIÓN ACUOSA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. en I. Enrique García Leal

TUTOR PRINCIPAL
Dr. Enrique Saldívar Guerra
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
Dra. Martha Eugenia Albores Velasco, Departamento de Química Orgánica
Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Departamento de Ingeniería Química

MÉXICO, D. F. noviembre 2013

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Martha Eugenia Albores Velasco

Secretario: Dr. Francisco López-Serrano Ramos

Vocal: Dr. Rafael Herrera Nájera

1er· Suplente: Dr. José Román Torres Lubián

2do· Suplente: Dr. Enrique Saldívar Guerra

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Química, UNAM-Ciudad Universitaria
Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)-Saltillo-Coahuila

TUTOR DE TESIS:

Dr. Enrique Saldívar Guerra



FIRMA

A mi padre Sr. Enrique García Galván porque siempre he recibido de él apoyo, cariño y comprensión.

A la memoria de mi madre Sra. Virginia Leal Trejo porque sé que siempre espero este momento y me enseñó a pelear por lo que uno quiere.

A mi hermana Virginia Edith García Leal por todos los momentos que hemos compartido juntos y los que compartiremos.

A mi abuelita Reyna Chávez Arredondo (†) y mi tía Friné del Rosal Chávez, por su apoyo y enseñanza.

A toda mi familia, porque siempre están cuando los necesito.

A la honorable mesa de la ficha: Jorge, Julio, Amadeo, René.

Al M. en C. Marco A. Uresti Maldonado y al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por su amistad, enseñanza y consejos.

A todos mis amigos en CIQA: Almendra, Ricardo, Liber, Gil, Bofito, Pepe, Sr. Manuel, Víctor.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada en especial al Departamento de Procesos de Polimerización por el apoyo para el desarrollo del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.

A mi tutor el Dr. Enrique Saldívar Guerra por su apoyo enseñanza y asesoría durante el desarrollo del presente trabajo.

A mi comité tutorial: Dra. Martha Eugenia Albores Velasco por su apoyo, enseñanza, amistad y asesoría durante estos años. Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por su apoyo y asesoría.

A mí jurado evaluador por sus críticas, comentarios y aportaciones para el enriquecimiento de este trabajo.

Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ-UNAM).

Dr. Francisco López-Serrano Ramos (FQ-UNAM).

Dr. José Román Torres Lubián (CIQA).

Al Dr. Carlos Antonio Rius Alonso (FQ-UNAM) por su apoyo en la simulación molecular del TEIOSNA.

A la Q. Marisela Patricia Gutiérrez Franco (FQ-UNAM) en la obtención de espectros de Infrarrojo.

A la Q. Alejandrina Acosta Huerta (FQ-UNAM) en la obtención de espectros de RMN de ^1H y ^{13}C .

A la Q. Georgina Artemisa Duarte Lisci (FQ-UNAM) y a la QFB Margarita Guzmán Villanueva (FQ-UNAM) en la obtención de Espectrometría de Masas.

Al Dr. Alejandro Solano Peralta (FQ-UNAM) en la obtención e interpretación en Resonancia Paramagnética Electrónica.

Al M. en C. Miguel Ángel Canseco Martínez (IIM-UNAM) en la determinación de Análisis Térmicos.

A la M. en C. María Almendra Ordaz Quintero (CIQA) por su apoyo en síntesis en polimerización en masa y modelado computacional.

Al M. en C. Ricardo Mendoza Carrizales (CIQA), Ing. José Alejandro Díaz Elizondo (CIQA) y al Sr. Manuel López Santellano (CIQA) por su apoyo en la operación de equipos de polimerización.

A la M. en C. Mónica Aimee Ceniceros Reyes (CIQA) y al M. en C. Enrique Díaz Barriga Castro (CIQA) en la obtención de las imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión.

A la L.C.Q. Josefina Zamora Rodríguez (CIQA) en la obtención de las imágenes por microscopio estereoscópico.

A la M. en C. Silvia Torres Rincón (CIQA) por su apoyo en la obtención de pesos moleculares por la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel.

A la L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla (CIQA) en la determinación de análisis térmico.

A los chavos del Lab-202: Cecilia, Magali Armando, Javier, Arón, Alejandro, Joel.

Índice

Índice.....	I
Productos del trabajo de investigación.....	VIII
Publicaciones generadas de este trabajo.....	VIII
Congresos donde se presentó este trabajo.....	VIII
Lista de Abreviaturas.....	IX
Lista de Tablas.....	XII
Lista de gráficas.....	XIV
Lista de figuras.....	XVI
Resumen.....	XX
Abstract.....	XXII
Capítulo I	
Introducción.....	1
Capítulo II	
Antecedentes.....	3
2.1 Polimerización por radicales libres.....	3
2.2 Polimerización iónica.....	6
2.3 Polimerización radicalica viviente/controlada.....	9
2.3.1 Polimerización radicalica viviente mediada por nitroxidos.....	15
2.4 Polimerización en sistemas heterogéneo.....	20
2.4.1 Polimerización en suspensión.....	22
2.4.1a Polimerización en masa-suspensión in situ o SPP.....	26

2.4.2 Polimerización en emulsión	28
2.5 Avances y desarrollos en sistemas heterogéneos a través de la polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos.....	33
2.5.1 Polimerización en emulsión ab initio mediada por nitróxidos.....	34
2.5.2 Polimerización en suspensión mediada por nitróxidos.....	44
2.6 Química de nitróxidos.....	45
2.6.1 Síntesis de química de nitróxido.....	48
2.6.2 Diseño de nitróxidos para polimerizaciones controladas.....	48
2.6.3 Síntesis de nitróxidos solubles en agua y su aplicación como controladores en polimerización por radicalica controlada.....	49
 Capítulo III	
Justificación e Hipótesis	51
3.1 Justificación.....	51
3.2 Hipótesis.....	52
3.3 Objetivo general.....	52
3.4 Objetivos particulares.....	52
 Capítulo IV	
Desarrollo experimental.....	54
4.1 Procedimiento general para la purificación de monómero de estireno y acrilonitrilo.....	54
4.2 Equipo de polimerización para sistemas en emulsión y masa-suspensión.....	54
4.3 Polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos por la técnica de polimerización en emulsión.....	55
4.3.1 Reactivos.....	55

4.3.2 Procedimiento de polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos por la técnica de polimerización en emulsión.....	56
4.4 Síntesis de nitróxido anfifílico.....	57
4.4.1 Reactivos.....	57
4.4.2 Equipo.....	57
4.4.3 Procedimiento de síntesis del 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina-2-oxil-5-sulfonato de sodio (TEIOSNa).....	58
4.5 Polimerización radicalica controlada de poliacrilamida en presencia de TEIOSNa.....	62
4.5.1 Reactivos.....	62
4.5.2 Procedimiento de polimerización radicalica controlada de poliacrilamida en presencia de TEIOSNa.....	62
4.6 Polimerización radicalica/controlada de estireno en presencia de macroiniciador anfifílico por polimerización en emulsión ab initio.....	63
4.6.1 Reactivos.....	63
4.6.2 Procedimiento de polimerización radicalica/controlada de estireno en presencia de macroiniciador anfifílico por polimerización en emulsión ab initio.....	63
4.7 Polimerización radicalica controlada de poli(estireno) por las técnicas de masa y masa-suspensión.....	64
4.7.1 Reactivos.....	64
4.7.2 Equipo.....	65
4.7.2a Sistema de polimerización en masa.....	65
4.7.3 Procedimiento de polimerización radicalica controlada de estireno a 130 °C.....	66

4.7.3a Polimerización de estireno en masa	66
4.7.3b Polimerización de estireno en masa-suspensión.....	66
4.7.4 Procedimiento de polimerización radicalica controlada en masa-suspensión a 140°C.....	67
4.7.5 Procedimiento de polimerización radicalica controlada en masa-suspensión para dos iniciadores.....	68
4.8 Síntesis de copolimero por radicalica viviente/controlada de (estireno-co-acrilonitrilo) para sistemas en masa-suspensión.....	70
4.8.1 Reactivos.....	70
4.8.2 Procedimiento de copolimerización radicalica viviente/controlada de estireno-co-acrilonitrilo.....	70
4.9 Técnicas de caracterización empleadas para sistemas de polimerización radicalica viviente/controlada y síntesis de nitroxidos.....	72
4.9.1 Cromatografía de capa fina (TLC).....	73
4.9.2 Espectroscopia de infrarrojo.....	73
4.9.3 Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	74
4.9.4 Cromatografía de exclusión de tamaño (SEC).....	76
4.9.5 Determinación de tamaño de partícula.....	77
4.9.5a Determinación de tamaño de partícula por tamizado.....	78
4.9.6 Espectrometría de masas.....	79
4.9.7 Resonancia de spin electrónico (ESR).....	80

Capítulo V

Análisis y Discusión de Resultados.....	81
5.1 Estudio de variables y mecanismos que afectan una polimerización en medios heterogéneos.....	82

5.1.1 Estudio en sistemas de polimerización en emulsión.....	82
5.1.2 Obtención de oligómeros en medio acuoso para su emulsificación in situ.....	83
5.1.3 Polimerización por microprecipitación.....	86
5.1.4 Polimerización por microprecipitación en presencia de PVA-Sulfosuccinatos.....	89
5.2 Síntesis de nitróxido isoindolinico tetrasustituido con carácter anfífilico....	94
5.3 Polimerización radicalica controlada por 1, 1, 3, 3- tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa) para acrilamida.....	109
5.3.1 Polimerización radicalica controlada en presencia de un macroiniciador de poli(acrilamida) funcionalizado con TEIOSNa.....	115
5.4 Polimerización en masa-suspensión controlada para sistemas bicomponentes.....	123
5.4.1 Análisis de resultados para polimerización en masa.....	124
5.4.2 Comparación entre los sistemas de polimerización en masa y masa-suspensión.....	127
5.4.2a Polimerización a una razón de N/I=1.3.....	127
5.4.2b Caso N/I masa-suspensión 0.9.....	133
5.4.2c Comparación entre N/I=0.9 y N/I=1.3 para masa-suspensión.....	136
5.4.3 Desarrollo del modelo matemático.....	142
5.4.3a Mecanismo cinético.....	142
5.4.3b Parámetros cinéticos y ajustes a los datos experimentales de polimerización en masa.....	144

5.4.3c Diferencias entre las cinéticas de polimerización en masa y masa-suspensión.....	151
5.4.4 Baja conversión.....	153
5.4.5 Alta conversión.....	154
5.4.6 Caso N/I masa-suspensión a 1.3 a 140 °C.....	155
5.4.7. Polimerización masa-suspensión controlada para dos iniciadores en forma intermitente.....	158
5.4.7a Caso N/(I1 + I2) masa-suspensión a 0.87.....	159
5.4.8 Síntesis de copolímero estireno-co-acrilonitrilo por polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos por la técnica de masa-suspensión.....	164
Conclusiones	178
Conclusiones polimerización en emulsión por radicalica viviente/controlada y uso de macroiniciador anfifílico.....	178
Conclusión de polimerización en masa-suspensión por radicalica viviente/controlada.....	179
Copolímero estireno-acrilonitrilo por radicalica viviente controlada.....	180
Bibliografía	182
Apéndices	199
Apéndice A. Expansión ¹ H-RMN (300 MHz, DMSO-D6) 1,1,3,3-tetraetilisoindolin-2-oxi-5-sulfonato de sodio.....	200
Apéndice B. Espectrometría de masas por ionización en electrospray (ESI-MS) para PAM-TEIOSNa.....	203
Apéndice C. Simulaciones de ¹ H-RMN para la descomposición del TEMPO y terminación insaturada de la cadena de polímero.....	205

Apéndice D. Balance de especies y cálculo de momentos.....209

Productos del trabajo de investigación

Publicaciones generadas de este trabajo:

“Nitroxide-mediated controlled radical styrene polymerization via a mass-suspension process”

E. García-Leal, M. A. Ordaz Quintero, E. Saldívar-Guerra*, M. E. Albores Velasco, E. Vivaldo-Lima; Macromolecular Reaction Engineering, 2013, 7, 000-000; mren.201300126C.

Congresos donde se presentó este trabajo:

LXV Congreso Mexicano de Química.

“Estudio comparativo en la obtención del sulfonato de 1,1,3,3-tetraetilisoindolina-2-oxilo”

E. García Leal, M. E. Albores Velasco, C. Rius Alonso, E. Saldívar Guerra, E. Vivaldo Lima

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Significado
[]	Concentración
[] ₀	Concentración tiempo cero
[η]	Viscosidad
•	Radical
AIBN	2,2'-Azobisisobutironitrilo
ATRP	Polimerización radicalica de transferencia de átomo
BPO	Peróxido de benzoilo
CLRP	Polimerización radicalica controlada/viviente
D	Polímero muerto
\bar{D}	Dispersidad
Dim	Dímero
DMSO	Dimetil siloxano
DP	Grado de polimerización
ECE	Estado cuasi-estacionario
FTIR	Infrarrojo de transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HNO _x	Hidroxilamina
η_{sp}	Viscosidad especifica
I	Iniciador
K	Constante de equilibrio
k_c	Constante de desactivación
k_d	Constante de activación
k_{decomp}	Constante de descomposición
k_{di}	Constante de iniciación química
k_{dim}	Constante del dimero
k_{h3}	Constante de incremento de rapidez de reacción
k_{it}	Constante de iniciación térmica
k_p	Constante de propagación
KPS	Persulfato de potasio

Abreviatura	Significado
k_{tc}	Constante de terminación por combinación
k_{td}	Constante de terminación por desproporción
k_{tr}	Constante de transferencia de cadena
k_{trdim}	Constante de transferencia del dímero
M	Monómero
MHQC	Coherencia cuántica heteronuclear múltiples
M_n	Peso molecular en número
MR	Monómero radical
M_w	Peso molecular en peso
Mw	Peso molecular
N	Nitróxido
N_A	Número de Avogadro
NMP	Polimerización mediada por nitróxidos
NMR	Resonancia magnética nuclear
\bar{n}	Número promedio de radicales
PAM	Poliacrilamida
PAN	Poliacrilonitrilo
PFPH	Pentafluoro fenil hidrazina
PMMA	Poli(Metacrilato de metilo)
PMS	Polimerización masa-suspensión
PR	Polimerización radicalica
PR	Polimerización radicalica
PRE	Efecto de radical persistente
PS	Poli(estireno)
PVA	Poli(alcohol de vinilo)
PVC	Poli (cloruro de vinilo)
RAFT	Transferencia de fragmentación de adición reversible
R_i	Rapidez de iniciación
R_p	Rapidez de propagación
SAN	Estireno-co-Acrilonitrilo
SDBS	Dodecil bencensulfonato de sodio

Abreviatura	Significado
SDS	Dodecil sulfato de sodio
SEC	Cromatografía de exclusión de tamaño
SFRP	Polimerización de radicales libres estables
SP	Polimerización en suspensión
SSP	Polimerización en semi-suspensión
t	Tiempo
T-A	Agente de transferencia de cadena
TBPB	Tert-butilperoxibenzoato
TEIOSNa	1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi
T _g	Temperatura de transición vítrea

Lista de tablas

Tabla	Título	Página
1	Reactivos empleados en la polimerización radicalica controlada por TEMPO en emulsión.	55
2	Reactivos empleados en la síntesis del 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa).	57
3	Lista de reactivos empleados en la polimerización	62
4	Formulación de Polimerización de acrilamida en presencia de TEIOSNa.	63
5	Reactivos empleados en la polimerización radicalica/controlada en presencia de un macroiniciador anfifílico.	63
6	Formulación para polimerización radicalica/controlada de estireno en presencia de macroiniciador anfifílico.	64
7	Reactivos empleados en la polimerización en masa y masa-suspensión controlada por TEMPO.	64
8a	Formulación empleada para el sistema de masa a 140 °C	68
8b	Formulaciones empleadas para las polimerizaciones en suspensión a 140 °C	68
9a	Formulación empleada para el sistema de masa-suspensión para dos iniciadores.	69
9b	Formulación para polimerización en masa-suspensión para alcanzar una razón final de $N/I = 0.87$	69
10	Reactivos empleados en la purificación del monómero y en la polimerización en masa y masa-suspensión controlada en presencia de TEMPO.	70
11a	Formulación para copolimerización en masa por radicalica controlada mediada por nitróxidos	71
11b	Formulación para copolimerización en masa-suspensión por radicalica controlada mediada por nitróxidos	72
12	Señales características de bencilftaleimida.	96

Tabla	Título	Página
13	Señales características de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina.	99
14	Tipos de unión de 1, 1, 3, 3- tetraetilisoindolina.	104
15	Principales fragmentos de la poliacrilamida controlada por TEIOSNa.	113
16	Cinética de reacción.	144 y 145
17	Constantes cinéticas reportadas para polimerización radicalica controlada por TEMPO para estireno a diferentes temperaturas.	145 y 146
18	Constantes cinéticas usadas para la simulación en forma de ecuación de Arrhenius ($R= 0.00831$ kJ/mol-s)	147
19	Reajuste de las constantes cinéticas para la razón N/I= 1.3 del sistema en masa, el resto de las constantes mantienen el mismo valor reportado en la Tabla 17.	152
20	Resultados de dispersidades y M_n para cada etapa de la polimerización	163

Lista de gráficas

Gráfica	Título	Página
1	Tiempo vs conversión por la técnica de oligomeros en medios acuosos.	85
2	Tiempo vs conversión (a) y diámetro de partícula (b) por la técnica de microprecipitación en semicontinuo.	88
3	Conversión vs tiempo en una polimerización en masa a diferentes razones de nitróxido-iniciador a 130 °C.	125
4	Variación de la dispersidad (arriba) y M_n con la conversión (abajo) para sistemas de polimerización en masa empleando diferentes razones de nitróxido/iniciador a 130 °C.	126
5	Tiempo vs conversión. Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.	130
6	Representación de los perfiles de temperatura durante los experimentos de masa-suspensión	130
7	(a) Conversión vs M_n y (b) conversión vs dispersidad. Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.	132
8	Tiempo vs conversión. Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.	135
9	Conversión vs dispersidad, conversión vs M_n . Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.	135
10	Tiempo vs conversión. Gráfica comparativa de la velocidad de polimerización para $N/I= 1.3$ y $N/I= 0.9$ a 130 °C.	137
11	Conversión vs dispersidad, conversión vs M_n . Gráfica comparativa entre $N/I= 1.3$ y $N/I= 0.9$ a 130 °C.	138
12	Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales para la variación de conversión vs tiempo (a), dispersidad vs conversión (b) y M_n vs conversión (c), para los experimentos en masa a 130 °C a una razón $N/I= 0.9$. El valor de los parámetros usados se muestra en la Tabla 18.	149

Gráfica	Título	Página
13	Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales para la variación de conversión vs tiempo (a), dispersidad vs conversión (b) y M_n vs conversión (c), para los experimentos en masa a 130 °C a una razón N/I= 1.1. El valor de los parámetros usados se muestra en la Tabla 18.	149
14	Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales para la variación de conversión vs tiempo (a), dispersidad vs conversión (b) y M_n vs conversión (c), para los experimentos en masa a 130 °C a una razón N/I= 1.3. El valor de los parámetros usados se muestra en la Tabla 18.	150
15	Ajuste de la predicción del modelo con el cambio en el valor de los parámetros mostrados en la Tabla 19 y comparación con datos experimentales de la variación de la conversión vs tiempo (a), M_n vs conversión (b), y dispersidad vs conversión (c), para la polimerización en masa a 130 +6 °C usando una razón N/I= 1.3. El resto de los parámetros se encuentran reportados en la Tabla 18	153
16	Comparación entre datos experimentales y predicción del modelo a 130 °C con una razón N/I= 1.3. Muestra el comportamiento de: (a) la dispersidad vs conversión y (b) la conversión vs tiempo.	155
17	Tiempo vs Conversión para una razón de N/I= 1.3 a 130 °C y 140 °C.	157
18	M_n y dispersidad vs conversión para una razón N/I=1.3 a 140 °C y 130°C.	158
19	Tiempo vs conversión para 2 iniciadores (a), comparación entre sistemas masa y masa-suspensión para dos iniciadores (b).	161
20	Comparación entre las velocidades de polimerización para 1 iniciador y 2 iniciadores.	162
21	Comparación de las distribuciones de M_n para 2 iniciadores.	163
22	Comparación entre las velocidades de polimerización para el homopolímero de estireno y el copolímero de SAN.	175
23	(a) Conversión vs M_n y (b) dispersidad vs conversión, del copolímero de SAN.	177

Lista de figuras

Figura	Título	Página
1	Configuraciones cabeza-cola y cabeza-cabeza	4
2	Etapas de una polimerización de radicales libres.	5
3	Mecanismos de activación y desactivación en CLRP	15
4	Algunos nitróxidos y alcoxiaminas de segunda generación empleados para la síntesis de NMP.	18
5	Polimerización mediada por nitróxidos (NMP) (etapas del PRE).	19
6	Iniciación bimolecular	20
7	Tamaño de partícula típicamente obtenidos en técnicas de polimerización heterogéneas	22
8	Etapas de la polimerización en suspensión	23
9	Características comparadas de las polimerizaciones en suspensión y en masa-suspensión	28
10	Mecanismo de polimerización en emulsión. Teoría de Harkins.	31
11	Alcoxiaminas derivadas de SG-1	39
12	Polimerización en emulsión en dos etapas mediada por nitróxidos, iniciada con el SG1, alcoxiamina MAMA-Na soluble en agua: (1) se lleva una síntesis viviente de la semilla de látex y (2) se extiende la síntesis viviente de la semilla de látex para la adición de monómero.	41
13	Resonancia del radical nitróxido	46
14	Descomposición bimolecular de nitróxidos	47
15	Ejemplo de diferentes estructuras de nitróxidos.	49
16	1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa)	50
17	Equipo de polimerización empleando en las polimerizaciones en emulsión y masa-suspensión: a) Reactor con impulsores tipo turbina de 4 aspas a 45 ° y tipo ancla; b) cilindro de adición.	55

Figura	Título	Página
18	Equipo de reacción de microondas.	59
19	1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa).	61
20	Equipo de polimerización en masa	65
21	Cromatograma SEC (curva de elución de concentraciones)	77
22	Estructura de los surfactantes usados en la polimerización por emulsión	83
23	Técnica de oligómeros en medios acuosos: a y b) incrustación en paredes de reactor y agitador, c) muestras de polímero emulsionado	85
24	Imágenes de polimerización en emulsión por microprecipitación acomodadas por tiempo de reacción de izquierda a derecha.	87
25	Imágenes de polimerización en emulsión por microprecipitación en semicontinuo acomodadas por tiempo de reacción de izquierda a derecha.	89
26	Imagen de las perlas obtenidas de la polimerización por micro-precipitación en semi-continuo para mezcla de surfactantes	90
27	Representación del proceso de inestabilidad de la emulsión	92
28	Protección de la amina ruta tradicional	95
29	Obtención de la bencilftaleimida por medio de la técnica de microondas.	96
30	Espectro de infrarrojo de bencilftaleimida	97
31	Síntesis de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina.	97
32	Propuesta de mecanismo de reacción para la tetraetilación de la bencilftaleimida	98
33	Espectro de infrarrojo de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina.	100
34	¹ H-RMN, de N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina (4)	100
35	¹³ C-RMN, de N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina	101

Figura	Título	Página
36	DEPT 90-135 del N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina (4).	102
37	Esquema de la desprotección de la tetrabencilftaleimida	103
38	Espectro de FTIR correspondiente a la 1, 1, 3, 3- tetraetilisoindolina.	103
39	Espectro de ¹ H-RMN para la 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina.	105
40	Sulfonación de la 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina.	105
41	Oxidación del 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina-4-sulfonato de sodio.	106
42	Espectro de infrarrojo de la 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio.	107
43	Espectro de ¹ H-RMN de 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa).	108
44	Espectro de EPR de TEIOSNa	109
45	Espectro de ¹ H-RMN para el macroiniciador de poliacrilamida y TEIOSNa.	112
46	η_{sp}/c vs Concentración.	115
47	Posible formación del copolímero anfifílico	116
48	¹ H-RMN de copolímero de poliacrilamida-co-poliestireno en presencia de TEIOSNa.	118
49	DSC copolímero de PAM-co-PS controlada por TEIOSNa.	119
50	Representación esquemática de la conformación del copolímero	120
51	Micrografías del copolímero anfifílico sobre rejilla soportada de lacey de carbono, a 300kV y 3800x	121
52	Distribución de tamaños de partícula para el copolímero PAM-co-PS en presencia de TEIOSNa.	122
53	Látex de copolímero por auto-ensamblaje de PAM-co-PS.	123
54	Histograma de tamaños de partícula de la polimerización masa-suspensión	133
55	Partículas de poli(estireno) obtenidas a través de la polimerización masa-suspensión (40x). Imagen obtenida de un microscopio estereoscópico.	133

Figura	Título	Página
56a	Espectro de ^1H -NMR de estireno-TEMPO.	139
56b	Expansión del espectro de ^1H -NMR de estireno-TEMPO.	140
57	Mecanismo para la descomposición del aducto propuesto por Matyjaszewski	141
58	Espectro de infrarrojo para copolímero SAN por NMP por la técnica de polimerización masa-suspensión	165
59	Espectro de ^1H de NMR para el copolímero de SAN.	166
60	Espectro de ^{13}C de NMR para el copolímero de SAN.	168
61ayb	Espectro de RMN-HMQC para el copolímero de SAN.	169 y170
62	Esquema representativo del copolímero SAN.	170
63	Determinación de la temperatura de transición vítrea del copolímero de SAN	173
64	Distribución de pesos moleculares correspondiente al copolímero.	176

Resumen

En el presente trabajo se aborda el estudio de la polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos para sistemas heterogéneos. Como se sabe, los sistemas heterogéneos han sido de gran interés académico e industrial debido a las ventajas que ofrece sobre otros sistemas, siendo éste el mayor motivador para el desarrollo del presente trabajo.

Los primeros estudios de esta tesis se enfocaron en entender cuáles eran los principales fenómenos y/o efectos encargados de las inestabilidades coloidales para sistemas de polimerización en emulsión y el proponer diferentes soluciones a estos problemas. De esta manera se propuso el desarrollo de un nitróxido isoindolínico tetrasustituido con carácter anfifílico, para el cual se mejoraron ligeramente los rendimientos a los reportados en la literatura además se propusieron las etapas y los posibles intermediarios que se obtienen durante una reacción de tetraetilación de los carbonilos (reacción de Grignard) en la bencilftaleimida. El nitróxido isoindolínico tetrasustituido con carácter anfifílico se usara para crear un macroiniciador el cual fuera altamente versátil para ser empleado como un iniciador-controlador y al mismo tiempo un auxiliar en la estabilidad coloidal en la polimerización radicalica viviente/controlada en emulsión mediada por nitróxidos. Los resultados obtenidos del uso de este macroiniciador en sistemas de polimerización en emulsión para estireno son buenos.

Por otra parte estudios de la cinética de polimerización mediada por nitróxidos para estireno empleando TEMPO como controlador en la obtención de poliestireno de alto peso molecular (MW) a través del proceso de masa-suspensión usando un intervalo de razones molares de nitróxido (N) e iniciador (I) teniendo como la más baja $N/I=0.9$. Previamente se desarrollaron estudio cinético en viales a través de polimerización en masa.

Ambos procesos muestran resultados semejantes que demuestran que los datos obtenidos de la polimerización en masa pueden ser empleados para representar un proceso de masas-suspensión. Un modelo matemático que pueda emular el comportamiento cinético de ambos procesos fue construido. Sobre todo, los parámetros cinéticos fueron tomados de la literatura y estos datos fueron ajustados a los datos de las reacciones en masa. Algunas diferencias en los puntos de salida entre ambos procesos sobre todo a bajas conversiones son explicados por el modelo matemático y se atribuye a una diferencia de temperatura entre los dos procesos.

Por último se llevaron a cabo estudios de copolimerización de estireno-acrilonitrilo por la técnica de masa-suspensión radicalica viviente/controlada mediada por nitroxidos por la técnica de masa-suspensión.

Abstract

This paper deals with the study of nitroxide mediated living/controlled radical polymerization for heterogeneous systems. As it is known, the heterogeneous systems have been of great academic and industrial interest due to the advantage that they offer over other systems, which was the greatest motivator for the development of this work.

Early studies of this thesis focused in understanding which were the main phenomena and/or on the responsible for colloidal instabilities in emulsion polymerization systems and proposing different solutions to these problems. In this way, the development of a proposed tetra-substituted isoindoline nitroxide with amphiphilic character, for which the yields were improved slightly to the reported ones in the literature in addition there proposed the stages and the possible intermediaries who are obtained during a reaction of tetra ethylation of the carboniles (Grignard's reaction) in the benzylphthalimide. The tetra-substituted isoindoline nitroxide with amphiphilic character was used for to create a very versatile compound to be used as an initiator-controller and an aid in colloidal stability in the emulsion polymerization for nitroxide mediated living/controlled radical polymerization.

Well controlled nitroxide-mediated polymerizations of styrene using TEMPO as controller for the production of high molecular weight (MW) polystyrene were run in a mass-suspension process at the bench scale using molar ratios of nitroxide (N) to initiator (I) as low as $N/I=0.9$. Previously, a kinetic study was run in bulk polymerization in vials. The two processes show very similar results which demonstrates that the kinetic data collected in bulk can be used to scale-up the mass-suspension process. A mathematical model which can emulate the kinetic behavior of both processes was built. Its kinetic parameters were mostly taken from the literature and subjected to minimal

data fitting using bulk reactions data. Some differences in the outputs of the two processes, especially at low conversions, are explained by the model and ascribed to temperature differences in the two processes. On the other hand, we performed mass-suspension polymerizations increasing the temperature and in presence of two initiators in order to improve the yield obtained in the other cases.

Finally, studies were carried out of the styrene-co-acrylonitrile copolymerization by nitroxide mediated living/controlled radical polymerization by the mass-suspension techniques.

CAPITULO I

Introducción

La polimerización por radicales libres tradicional ofrece muchas ventajas sobre otros sistemas de polimerización, ya que este tipo de sistemas permite el manejo de una gran variedad de monómeros tanto como para homopolimerización como para copolimerización, además de no requerir condiciones tan estrictas como las requeridas para polimerizaciones aniónicas.

Sin embargo la polimerización por radicales libres tradicional presenta desventajas como: un bajo control sobre la preparación de polímeros bien definidos en términos de la dispersidad, además de un bajo control en la composición y la arquitectura de la cadena.

Hace más de tres décadas surgió una nueva área en la ciencia de los polímeros llamada polimerización radicalica viviente/controlada o CLRP por sus siglas en inglés.

Se generaron 3 principales técnicas como las más prometedoras y éstas son: polimerización radicalica de transferencia de átomo (ATRP por su siglas en inglés), transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT por su siglas en inglés) y polimerización de radicales libres estables (SRFP por su siglas en inglés) o polimerización mediada por nitróxidos (NMP por su siglas en inglés); en esta última técnica se basa el desarrollo del presente trabajo. Cada uno de estos métodos establece un equilibrio dinámico entre especies activas y especies durmientes.

Estos métodos combinan lo mejor de dos de las técnicas más usadas a nivel industrial la polimerización por radicales libres y la polimerización aniónica.

Aunque la mayoría de los estudios para CLRP se han llevado a cabo en sistemas homogéneos o en solución, también se han empezado a estudiar estos sistemas en medios acuosos o heterogéneos debido a la gran importancia de estos sistemas en el ambiente académico e industrial y por ser amigables al medio ambiente.

El estudio y entendimiento de la técnica de CLRP principalmente para NMP en medios heterogéneos, presenta muchas complicaciones como inestabilidades coloidales generadas principalmente por dos efectos el *Ostwald ripening* y el superhinchamiento, efectos que se dan principalmente en sistemas en emulsión y son originados por el uso de altas temperaturas necesarias para la activación de los nitróxidos como mediadores en polimerización.

Es por ello que se han aportado diferentes soluciones o estrategias para este problema entre ellas el desarrollo de nuevos nitróxidos o modificación a los ya existentes tal y como se propone en este trabajo. Además, el desarrollo de estudios empleando la técnica de polimerización masa-suspensión como una ruta alternativa para el desarrollo de homopolimerizaciones y copolimerizaciones en medios heterogéneos. Se incluye también el desarrollo de un modelo matemático construido a partir de datos cinéticos obtenidos de polimerizaciones en masa y comparados con datos obtenidos de polimerizaciones en masa-suspensión que permite predecir el comportamiento de polimerización en masa-suspensión para sistemas mediados por nitróxidos.

CAPITULO II

Antecedentes

2.1 Polimerización por radicales libres.

La polimerización por radicales libres es una de las técnicas más estudiadas y empleadas a nivel industrial para diferentes sistemas en los que se incluyen los sistemas en dispersión acuosa. Es un proceso comercial muy importante en la preparación de polímeros con alto peso molecular, además de que puede emplearse para una gran variedad de monómeros vinílicos bajo mínimas condiciones de reacción; es decir, presenta tolerancia al agua, puede llevarse en un amplio intervalo de temperaturas (-80 a 250 °C) y sólo requiere la ausencia de oxígeno. El mecanismo de reacción de esta técnica se divide en cuatro principales etapas: iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena. Sin embargo también presenta desventajas tales como: en la estructura macromolecular, una amplia distribución de pesos moleculares, altas dispersidades, una baja funcionalidad de grupos terminales, un bajo control en la arquitectura y la composición de la cadena.

La primera etapa llamada iniciación es la obtención de los radicales libres a partir de un iniciador o precursor el cual, al ser sometido a una fuente de energía, genera los radicales libres, éstos pueden ser originados, ya sea por una ruptura homolítica, que es la ruptura sobre un enlace como es el caso de los grupos azo (—N=N—) y peróxidos (—O—O—), o bien por transferencia de un electrón hacia un ión o molécula (reacción redox). Una vez obtenido el radical libre éste se adiciona a una molécula de monómero lo cual da paso a la segunda etapa que es la propagación. La propagación involucra el crecimiento de la cadena de polímero por una rápida adición secuencial de moléculas de monómero a los centros activos (radicales libres) como consecuencia de la rápida adición de las moléculas de monómero, el

centro activo se transfiere al final de la nueva cadena. Existen dos posibles formas de propagación, la unión cabeza-cola y la unión cabeza-cabeza, donde se define la cabeza como la parte más sustituida de la molécula y la cola la menos sustituida. Para muchos polímeros vinílicos, la configuración cabeza-cola es la más común y se caracteriza porque en su micro estructura la unión de las unidades monoméricas se encuentra en el mismo sentido, aunque para monómeros halogenados como el cloruro de vinilo la configuración cabeza-cabeza es la más frecuente y ésta se caracteriza porque la unión de las unidades monoméricas están en sentido opuesto. La preferencia de la configuración cabeza-cola se ve favorecida principalmente por la combinación de efectos estéricos y de resonancia. A estas diferentes configuraciones se les denomina isomería, y suelen clasificarse en estereoisomería e isomería del tipo geométrico (cis o trans) (ver Figura 1). [1] [2]

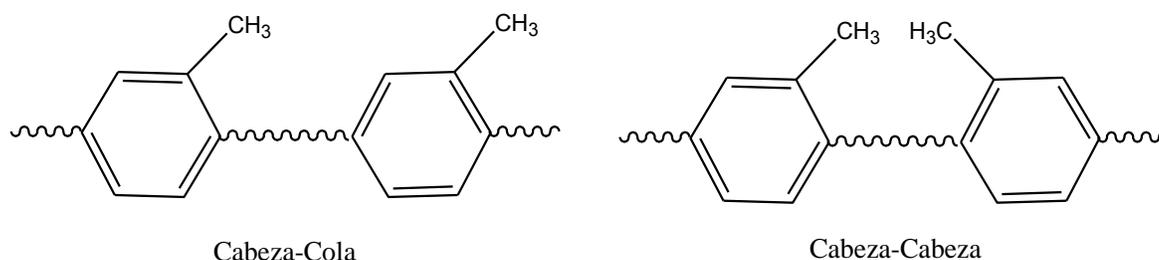


Figura 1. Configuraciones cabeza-cola y cabeza-cabeza.

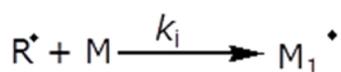
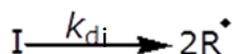
La tercera etapa, que es la terminación, ocurre cuando cadenas de polímero activas reaccionan entre sí dando fin al crecimiento de las cadenas de polímero; en esta etapa se presentan dos formas de terminación ya sea por combinación o desproporción. En general ambas reacciones de terminación contribuyen, pero las diferentes longitudes de las cadenas de polímero dependen tanto del tipo de monómero como de las condiciones de polimerización.

Adicionalmente, a las reacciones de terminación por desproporción y combinación existen otras reacciones que interrumpen el crecimiento de las

cadena activa. A este tipo de reacciones se les conoce colectivamente como reacciones de transferencia de cadena. Todas las especies moleculares presentes en una polimerización de radicales libres son potencialmente susceptibles a una transferencia de cadena. [1]

En la Figura 2 se muestran las etapas en el mecanismo de reacción de una polimerización por radicales libres.

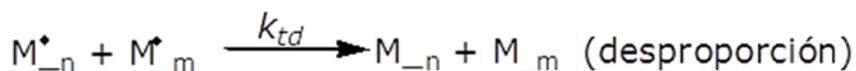
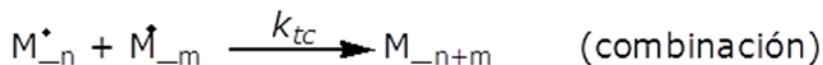
Iniciación



Propagación



Terminación



Transferencia de cadena



Figura 2. Etapas de una polimerización de radicales libres.

Dónde I es el iniciador, R^{\bullet} es el radical generado, M es el monómero, M_n^{\bullet} es la cadena en crecimiento, M_n y M_m son las cadena de polímero de longitud n y m respectivamente, T-A es el agente de transferencia de cadena donde T es el átomo o especie de transferencia.

Adicionalmente, la mayoría de los monómeros son fáciles de copolimerizar por esta ruta, teniendo un infinito número de copolímeros con propiedades dependientes de la incorporación de los co-monómeros.

2.2. Polimerización iónica.

La polimerización iónica es en la actualidad un método muy empleado en la síntesis de polímeros con estructuras bien definidas y ésta se divide en 2 diferentes sistemas: sistemas aniónicos y sistemas catiónicos. Estas polimerizaciones tienen características muy similares y es que ambas dependen de la formación y propagación de la especie iónica, (carbocatión y carbanion).

A diferencia de la polimerización por radicales, la terminación en los sistemas de polimerización iónicos nunca involucra reacciones bimoleculares entre dos cadenas de polímero propagante, esto debido a la naturaleza electrónica de la especie activa (repulsión de cargas) que no permite reacciones de combinación, lo que permite adicionar monómero de manera secuencial o incluso un monómero diferente para crear copolímeros en bloque, siendo ésta una de sus principales características y es por ello que también se le nombra polimerizaciones vivientes. Además permite obtener polímeros con distribuciones de pesos moleculares muy estrechos, dispersidades cercanas a la unidad y polímeros con arquitecturas bien definidas.

Sin embargo también presenta desventajas tales como el alto costo en la purificación de monómeros y reactivos, la construcción de instalaciones especiales para crear un ambiente libre de humedad, así como una reducida gama de monómeros que pueden ser empleados por este método, han limitado su aplicación. [1]

- 1- A continuación se enumeran algunas de las principales diferencias entre la polimerización iónica y la polimerización por radicales. Las polimerizaciones iónicas usualmente se llevan a cabo a bajas temperaturas por debajo de los 0°C, aunque también hay reacciones iónicas que se desarrollan por encima de esta temperatura. A diferencia la polimerización por radicales que por lo regular se realiza a temperaturas que se encuentran por arriba de los 50 °C. Además la polimerización iónica invariablemente muestra una baja energía de activación a diferencia de la polimerización radicalica, e incluso en algunos casos llegan a presentar energías de activación negativas.
- 2- Un rasgo característico de la polimerización iónica es la marcada sensibilidad a los cambios de polaridad y a su capacidad de solvatación del medio de reacción y efectos de contra-ión. Propiedad que no muestra la polimerización por radicales.
- 3- Se sabe que la adición de radicales secuestradores como el radical DPPH (2,2-difenil-1-picrylhidrazilo) en los sistemas de polimerización radicalica inhiben las reacciones de polimerización por radicales. Sin embargo hay que tener cuidado con estos inhibidores ya que también pueden afectar la polimerización iónica. Por ejemplo en el caso de la benzoquinona a pesar de ser una pobre fuente de radicales inhibidores puede tener un fuerte impacto sobre la polimerización iónica.
- 4- Se pueden determinar las constantes de transferencia de cadena para un aditivo o solvente en la polimerización iónica . Este valor puede llegar a compararse con las constantes de transferencia de las mismas sustancias de la polimerización para los mismos monómeros ya sea para radicalica o iónica.
- 5- A través de la copolimerización es posible distinguir ambas técnicas. [1]

Como se ha podido apreciar ambas técnicas muestran ventajas y desventajas una sobre la otra. Aunque a finales de la última década del siglo pasado nació una nueva área en la ciencia de los polímeros llamada polimerización radicalica "viviente/controlada".

Esta nueva área de los polímeros combina lo mejor de ambas técnicas, la tolerancia a medios acuosos y mínimos requisitos de pureza (PR) así como un control sobre la estructura y arquitectura de polímeros y copolímeros como en el control sobre el crecimiento de las cadenas, cualidades de una polimerización iónica.

Por ello es que se han venido desarrollando sistemas de polimerización radicalica viviente/controlada.

Una definición muy sencilla de lo que es una polimerización radicalica "viviente/controlada" es la siguiente: es un proceso de crecimiento de cadenas, donde ocurren al mínimo reacciones de transferencia y terminación irreversible.

Para la síntesis de polímeros bien definidos es necesario que todas las cadenas crezcan al mismo tiempo y mantengan la misma posibilidad de crecimiento hasta el final de la polimerización. Para ello se requiere que la iniciación sea rápida en comparación a la propagación y que las contribuciones por transferencia de cadena y terminación sean despreciables.

Las polimerizaciones radicalicas "vivientes/controladas" incluyen todas las ventajas de la polimerización iónica así como de polimerización por radicales libres.

A continuación se muestran más a detalle las características y los mecanismos que rigen a este tipo de sistemas de polimerización radicalica "viviente/controlada". [3] [4]

2.3. Polimerización radicalica viviente/controlada.

Los términos viviente y control son a menudo mal empleados e incluso se llegan a cambiar las definiciones de los términos en la literatura. El término **viviente** hace referencia a la fracción número de las cadenas de polímero durmiente que son capaces de seguir creciendo en presencia de monómero, mientras que el término **control** hace mención al incremento lineal de M_n con la conversión y al decremento de M_w/M_n con el incremento de la conversión aproximándose a la unidad. [5] [6]

Una de las características especiales de la polimerización radicalica viviente/controlada conocida por sus siglas en inglés como CLRP (**C**ontrolled/**L**iving **R**adical **P**olymerization) y de otros sistemas de polimerización viviente tales como: carbocatiónica, apertura de anillo, transferencia de grupo y polimerización de ligante aniónico de acrilatos, es la existencia de un equilibrio entre especies activas y durmientes.

El intercambio entre especies activas y durmientes es rápido y desplazado a la izquierda, favoreciendo una alta concentración de especies durmientes y minimizando las reacciones de terminación y favoreciendo un lento pero simultáneo crecimiento de todas las cadenas. Estos intercambios permiten una iniciación cuantitativa, necesaria para la creación de polímeros con una arquitectura y funcionalidad especial, actualmente posible sólo en la polimerización viviente clásica (p. ej. aniónica). [3]

Un buen sistema de control debe presentar las siguientes características [7]:

1. Cinética interna de primer orden con respecto al monómero.

El logaritmo de la concentración de monómero $\ln ([M]_0/ [M])$ con respecto al tiempo es una función lineal siempre y cuando se tenga una rápida iniciación.

Esto se debe a la ausencia de la terminación; así, la concentración de radicales propagantes $[P^*]$ es constante. También se hace notar que en la polimerización radicalica 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 cantidad de radicales terminados. En el caso de estireno que muestra auto-iniciación térmica, la terminación es compensada por la continua generación de radicales activos, con la misma rapidez que la terminación, así la concentración de radicales permanece constante (estado quasi-estacionario clásico).

La principal diferencia entre una polimerización radicalica convencional y la controlada, es que la concentración de radicales en la CLRP se establece por un quasi-equilibrio entre el proceso de activación y desactivación de las especies durmientes, permitiendo que la rapidez de iniciación (R_i), sea tan grande como la rapidez de propagación (R_p).

Al graficar el $\ln([M]_0/[M])$ contra tiempo, en un diagrama semilogarítmico, se puede observar que el proceso, idealmente, no es afectado por la transferencia de cadenas o el intercambio entre diferentes especies activas formando cadenas de polímero muertas, a tal grado que no se llega a afectar al número de especies propagantes activas.

2. Incremento lineal del grado de polimerización promedio en número (DP_n) con la conversión.

El grado de polimerización promedio en número es una función lineal de la conversión del monómero (ecuación 1).

$$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \text{ conversión} \quad (1)$$

Para el caso de polimerización radicalica controlada $[I]_0$ representa la concentración de alcoxiamina a tiempo cero. Éste es el resultado de la generación de un número constante de cadenas a lo largo de la polimerización, lo cual requiere de las siguientes dos condiciones: (i) la iniciación debe ser lo suficientemente rápida como para que todas las cadenas comiencen simultáneamente y (ii) no ocurre una transferencia de cadena que pueda incrementar el número total de cadenas con diferente longitud.

Es importante destacar que la evolución de los pesos moleculares no es muy sensible a la terminación de las cadenas mientras el número de cadenas remanentes permanezca constante; sin embargo, cuando ocurre la reacción de terminación por acoplamiento, ésta toma un papel importante ya que el efecto de terminación es notorio por una reducción progresiva del número de cadenas.

Combinando los puntos 1 y 2 se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln\left(1 - \frac{[I]_0}{[M]_0} DP_n\right) = -k_p [I]_0 t \quad (2)$$

La linealidad de la curva dada por el lado izquierdo de la ecuación 2 *versus* tiempo (t), es un criterio necesario que demuestra el carácter viviente de la polimerización y por lo tanto es posible despreciar las reacciones de terminación y de transferencia de las cadenas. [8]

3. Distribución estrecha de pesos moleculares o (Diseño de una distribución estrecha de pesos moleculares).

Aunque esta condición es deseable no es necesaria para afirmar que se tiene una polimerización controlada, pero lo que sí es necesario que se cumpla es la disminución de los efectos de los mecanismos de terminación y de transferencia de cadena, pero sin ignorar los efectos de la velocidad de

iniciación, de intercambio y de des-polimerización. Aunque se han realizado estudios importantes que indican que para obtener polímeros con una estrecha distribución de pesos moleculares es necesario que se cumplan los siguientes puntos:

- 1) Que la rapidez de iniciación debe ser al menos comparable con la rapidez de propagación. Esta condición supone el crecimiento simultáneo de todas las cadenas de polímero.
- 2) El intercambio entre especies de diferentes reactividades debe ser más rápido que la velocidad de propagación. Este punto asegura que todas las cadenas estén activas aproximadamente al mismo tiempo y sean susceptibles de reaccionar con más monómero para un crecimiento uniforme.
- 3) Se desprecia la terminación y la transferencia de cadena.
- 4) La rapidez de des-propagación (des-polimerización) es sustancialmente menor que la propagación. Así se garantiza que la polimerización es irreversible y
- 5) El sistema es homogéneo y se mezcla lo suficientemente rápido, para asegurar que todos los centros activos sean introducidos desde el principio de la polimerización.

Bajo estas condiciones se deberá formar un polímero con una distribución de Poisson, cuya dispersidad puede ser cuantificada con la siguiente ecuación.

$$\frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{DP_n}{(DP_n+1)^2} \cong 1 + \frac{1}{DP_n} \quad (3)$$

Donde DP_w (M_w) y DP_n (M_n) representan el grado de polimerización promedio en peso y número respectivamente.

De acuerdo a la ecuación 3 la polidispersidad ($I_p=DP_w/DP_n=M_w/M_n$) decrece cuando se incrementa el peso molecular promedio en número.

Una polimerización que satisfaga los 5 puntos anteriores deberá dar un polímero con una polidispersidad menor de 1.1 para DP_n mayor a 10.

En el caso de una polimerización imperfecta ésta se debe a que se tuvo una rapidez de intercambio lenta o que hubo reacciones de transferencia de cadena o de terminación, por lo tanto la distribución de Poisson sufre una desviación. La dependencia con la conversión muchas veces se usa como un criterio mecanístico para distinguir entre diferentes posibles mecanismos. [7]
[9]

4. *Tiempo de vida de las cadenas de polímero.*

Debido a que tienen un mínimo o casi nulo efecto la transferencia de cadena y la etapa de terminación sobre la polimerización radicalica viviente, se da como resultado que todas las cadenas mantienen idealmente la capacidad de seguir creciendo después de haberse consumido por completo el monómero.

Es decir, la propagación se reanuda cuando se adiciona monómero extra al sistema. Esta es una característica útil en la preparación de copolímeros en bloque por adición secuencial de monómero.

En la polimerización por radicales libres, el mecanismo de terminación entre radicales es un proceso controlado por difusión y por lo tanto la minimización de este mecanismo en la polimerización viviente/controlada se muestra como un rasgo característico para estos sistemas.

Es imposible evitar por completo la terminación, pero se tienen numerosos caminos para reducir la proporción de cadenas muertas.

Un procedimiento es introducir una especie durmiente la cual no sea capaz de autopropagarse, pero sí que pueda convertirse reversiblemente en radical

activo y especie propagante. Los intercambios entre las especies durmientes y los radicales activos son rápidos y cada especie durmiente tiene la misma probabilidad de ser activada. Por lo tanto, ambas especies durmientes y radicales libres llegan a tener la misma contribución sobre el número total de cadenas propagantes.

La proporción instantánea de cadenas terminadas puede expresarse con la siguiente ecuación.

$$\begin{aligned} \% \text{ terminación} &= \frac{[\text{radicales terminados}]}{[\text{radicales terminados}] + [\text{cadenas en crecimiento}]} \\ &= \frac{[\text{radicales terminados}]}{[\text{radicales terminados}] + [\text{radicales}] + [\text{especie durmiente}]} \end{aligned} \quad (4)$$

De acuerdo con la ecuación (4), cuanto más grande es la proporción de especies durmientes, el porcentaje de radicales terminados es más bajo. En la polimerización por radicales libres convencional la concentración de las especies durmientes es cero. Por lo tanto cada radical terminado tiene una contribución significativa en la fracción de las cadenas muertas (cerca a 1). Cuando predomina la concentración de especies durmientes, el impacto de la reacción de terminación se reduce en gran medida, incluso si el número absoluto de radicales terminados permanece igual que en una polimerización por radicales libres tradicional. Ésta es una importante conclusión que indica que es posible obtener una buena polimerización controlada sin sacrificar la rapidez de polimerización. Similarmente la contribución de la transferencia de cadena se suprime drásticamente.

Existen tres tipos diferentes de CLRP que han sido ampliamente estudiados y descritos en la literatura y se muestran en la Figura 3.

La mayoría de los sistemas desarrollados en CLRP se efectúan a través de uno de los dos mecanismos cinéticos básicos (ambos involucran un equilibrio

dinámico entre especies activas y durmientes); (i) el efecto del radical persistente (PRE **P**ersistent **R**adical **E**ffect) y (ii) transferencia degenerativa de cadena (por ejemplo RAFT **R**eversible **A**ddition **F**ragmentation **T**ransfer Figura 3c), aunque en algunos casos ambos mecanismos actúan simultáneamente. Los sistemas basados en el PRE pueden subdividirse en; disociación-combinación (por ejemplo NMP **N**itroxide **M**ediated **P**olymerization Figura 3a) y transferencia de átomo (por ejemplo ATRP **A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization Figura 3b).

Figura 3a. Disociación-Combinación.

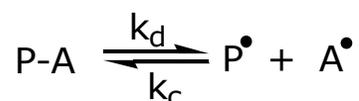


Figura 3b. Transferencia de átomo.

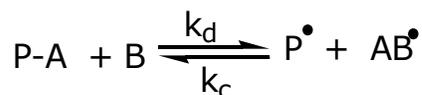


Figura 3c. Transferencia de cadena degenerativa.

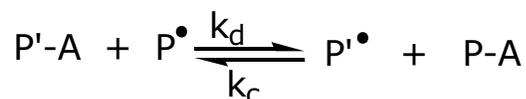


Figura 3. Mecanismos de activación y desactivación en CLRP

A continuación se explica la polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitroxidos, ya que es el mecanismo en el que se centra el desarrollo del presente proyecto.

2.3.1 Polimerización radicalica viviente mediada por nitroxidos.

Los radicales nitroxilo también conocidos como nitroxidos son radicales >N-O^\bullet N,N-disustituido que en general, a temperatura ambiente son estables y pueden permanecer almacenados por mucho tiempo.

El electrón no apareado se encuentra deslocalizado entre los átomos de oxígeno y de nitrógeno, lo que conduce a la existencia de dos formas mesómeras, que explican la persistencia de estos radicales. Además son incapaces de iniciar una polimerización o de acoplarse para formar dímeros, pero pueden reaccionar con un radical centrado en el carbono para formar una alcoxiamina [10].

Los pioneros en el desarrollo de la polimerización por radicales libres estables (**S**table **F**ree **R**adical **P**olymerization SFRP) fueron Rizzardo, Solomon y Cacioli (1986) [11], quienes desarrollaron el estudio de la SFRP para la síntesis de oligómeros de metacrilato de metilo empleando un agente de control del tipo nitróxido.

Posteriormente, Georges y colaboradores en 1993 [12] publicaron el uso de un radical libre estable el 2, 2, 6,6-tetrametilpiperidiniloxi (TEMPO, **N1**), en presencia de peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador para estireno y demostraron cómo en este sistema el peso molecular se incrementa linealmente como una función de la conversión de monómero. Para estos sistemas el BPO actúa como un típico iniciador, sin embargo el radical del polímero puede reaccionar rápidamente con el TEMPO para dar lugar a la formación de una alcoxiamina.

Numerosos grupos de investigación, siguiendo los descubrimientos de Georges, se adentraron en el estudio de los aspectos mecanísticos y cinéticos de la polimerización mediada por TEMPO para estireno, obteniéndose notables contribuciones de Hawker [13] [14] [15] [16], Catala [17], Matyjaszewski [18], Fischer [19] [20] y Fukuda [21] [22]. Estos resultados mostraron que el TEMPO es un agente de control efectivo sólo para sistemas de polimerización de estireno y de algunos de sus derivados. Esto condujo a serias limitaciones en la NMP ya que sólo se restringía al uso de estireno y sus derivados.

Benoit, Gnanou y Tordo [23] y Hawker [13] [15] [16] desarrollaron nitroxidos acíclicos con un átomo de H- α unido a un carbono (ej. **N7** y **N8**); este tipo de alcoxiaminas y/o nitroxidos se llaman de "segunda generación" Figura 4 y presentan un carácter viviente durante la polimerización para varios monómeros incluyendo el estireno, acrilatos de alquilo, dienos y acrilonitrilos.

A diferencia de lo que sucede en una polimerización radicalica convencional, que obedece sólo a una aproximación del estado cuasi-estacionario (ECE) dado a que ocurre una rápida iniciación y de igual forma se llega a una rápida terminación, la NMP, como ya se dijo en la sección anterior, también satisface un ECE pero a la vez está regida por un equilibrio dinámico (activación/desactivación) el cual está descrito por el concepto PRE propuesto por Fisher. [23] [13] [24]

Fischer *et al*, [20] [25] [26] mediante estudios cinéticos de diferentes alcoxiaminas determinaron sus constantes de disociación (k_d activación) y acoplamiento (k_c desactivación) empleando la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en ingles) y espectroscopia de absorción. Fischer también realizó estudios cinéticos de polimerización basándose en el carácter del radical persistente del nitroxido.

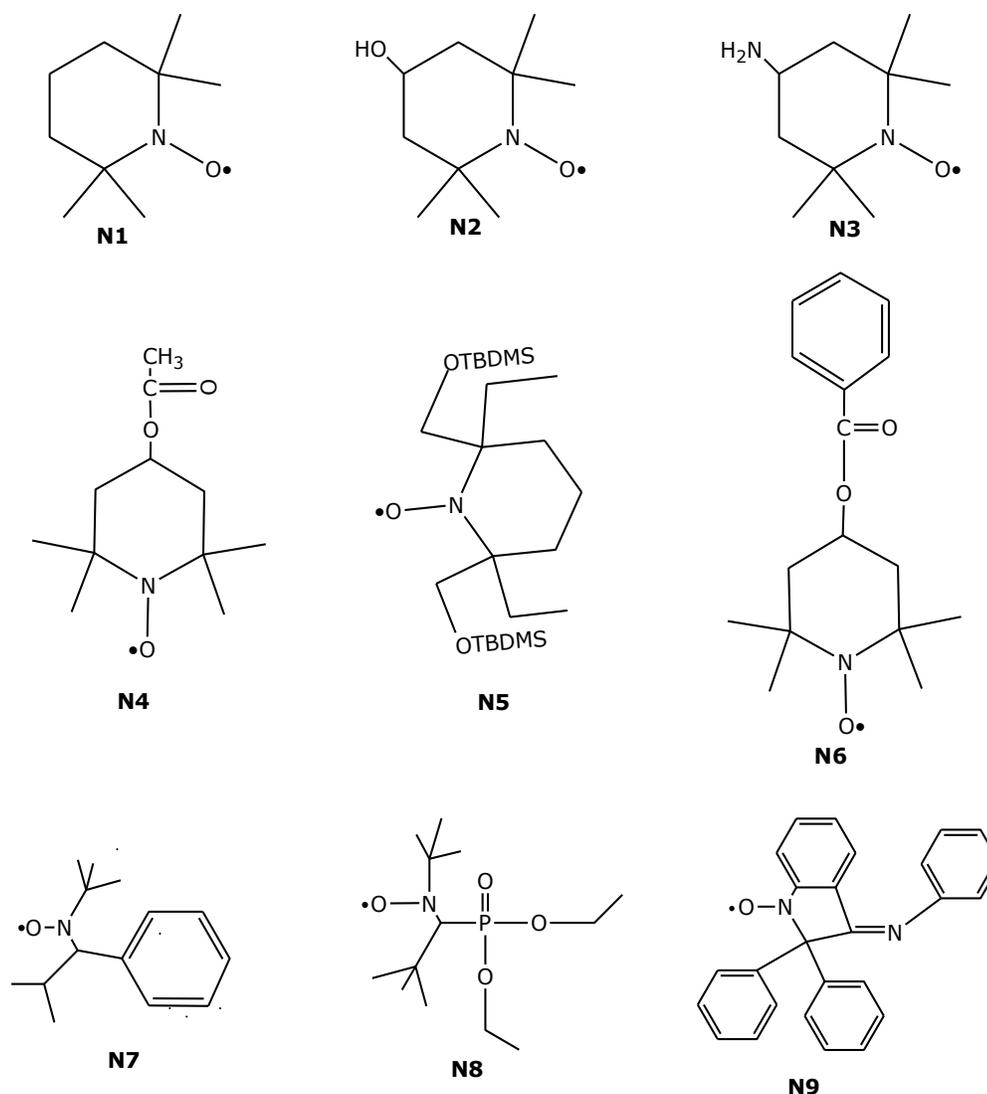
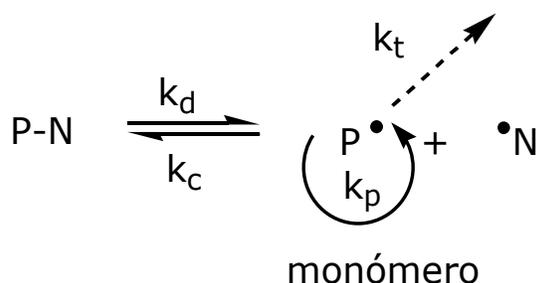


Figura 4. Algunos nitróxidos y alcoxiaminas de segunda generación empleados para la síntesis de NMP.

Fischer explicó el efecto del radical persistente para sistemas de polimerización controlada de la siguiente manera: cuando una especie durmiente PN se rompe homolíticamente por efecto del calor, genera un radical activo P^{\bullet} y un radical estable o persistente N^{\bullet} (nitróxido).

Al inicio de la polimerización $[P^{\bullet}]$ y $[N^{\bullet}]$ se incrementan en la misma proporción con respecto al tiempo. Cuando $[P^{\bullet}]$ alcanza cierto valor comienza a reaccionar con el monómero presente $[M]$ para crear cadenas en

crecimiento y con $[N^{\bullet}]$ para regenerar las especies durmientes; no obstante P^{\bullet} puede reaccionar consigo mismo para generar cadenas muertas $[P]$, por lo tanto la $[N^{\bullet}]$ aumenta. Después de cierto tiempo el proceso alcanza el equilibrio y durante casi todo el tiempo que dura la polimerización existirá un exceso de $[N^{\bullet}]$ con respecto $[P^{\bullet}]$, lo que hará que las reacciones de terminación se favorezcan menos que las de desactivación. Debido al gradual consumo de P^{\bullet} por la terminación, la concentración de los radicales de polímero disminuirá más marcadamente que en el caso de una polimerización por radicales libres convencionales, a menos que haya una fuente de radicales propagantes (ej. la auto-iniciación térmica del estireno). Lo anterior recibe el nombre de efecto del radical persistente (PRE). La Figura 5 muestra el efecto del radical persistente.



$$K = \frac{k_d}{k_c} = \frac{[P^{\bullet}][N^{\bullet}]}{[PN]} \quad (5)$$

Figura 5. Polimerización mediada por nitróxidos (NMP) (etapas del PRE).

La etapa de terminación juega un rol importante en la CRLP que se realiza vía PRE, en la determinación de R_p (rapidez de propagación). Las CLRP basadas en el PRE, no requieren de la adición de un radical iniciador ya que en la etapa de activación se autogenera un radical propagante.

Sin embargo, la NMP también puede llevarse a cabo por una iniciación bimolecular, en la cual no se genera una alcoxiamina previamente sino se obtiene *in situ*, es decir, en el inicio de la polimerización se introducen: el iniciador, el controlador y el monómero y se lleva la mezcla desde el principio a la temperatura de reacción deseada, Figura 6. [13] [26]

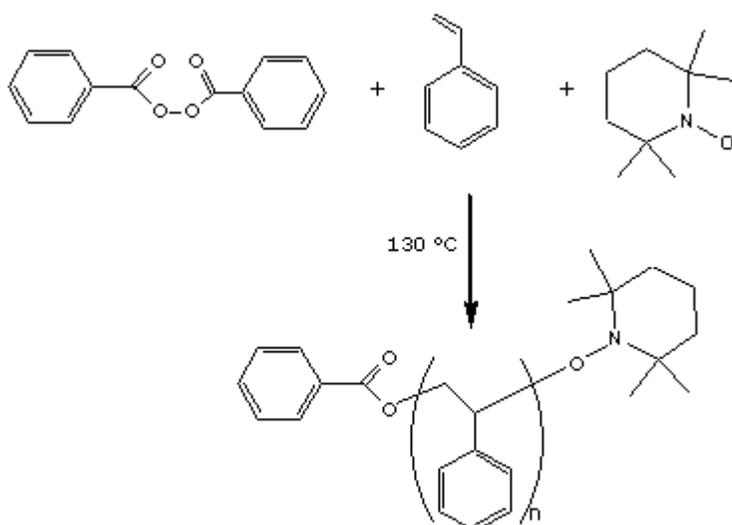


Figura. 6. Iniciación bimolecular.

2.4. Polimerización en sistemas heterogéneos. [27] [28] [29]

Una polimerización heterogénea se caracteriza por tener al menos dos fases al inicio, y durante la mayor parte de la polimerización, un ejemplo sencillo sería un caso en el que hubiera una fase compuesta por el monómero(s) (fase dispersa) inmisible en la fase continua (ej. agua); el resultado final es un polímero que puede encontrarse finamente disperso en la fase continua.

Por otra parte la ciencia de los coloides define este tipo de sistema como uno que combina dos propiedades: la heterogeneidad y la dispersidad.

La heterogeneidad es la coexistencia de diferentes fases, además es una propiedad cualitativa, y se encarga de los procesos o mecanismos que se llevan a cabo entre los límites de ambas fases; mientras que la dispersidad es una medida cuantitativa que se caracteriza por relacionar las fracciones

en que se divide la fase heterogénea del sistema y la dispersión es la responsable de la geometría, del tamaño e interacciones entre las fases; de manera particular, la dispersidad es la responsable de nuevas propiedades coloidales en ausencia de un sistema homogéneo, ya que al aumentar la dispersión, los efectos interfaciales adquieren una mayor importancia.

En años recientes las reacciones de polimerización heterogéneas han ido adquiriendo una mayor importancia científica, tecnológica y comercial no sólo por ser un método que produce altas cantidades de materiales poliméricos, sino también desde el punto de vista ecológico, ya que muchos involucran una fase acuosa en lugar de involucrar disolventes orgánicos.

Además, ofrecen ventajas importantes sobre los sistemas homogéneos, como el efecto de compartimentación, el manejo de un relativamente alto contenido de sólidos y altos pesos moleculares sin tener presente una alta viscosidad y una remoción de calor más fácil. El tamaño de las partículas va de nanómetros a milímetros y permite variaciones en la morfología, lo cual es difícil de obtener por otros procedimientos.

Existen 3 tipos principales de polimerizaciones heterogéneas: emulsión, suspensión y dispersión. La Figura 7 muestra los intervalos típicos de tamaños de partícula que se obtienen en diferentes procesos heterogéneos.

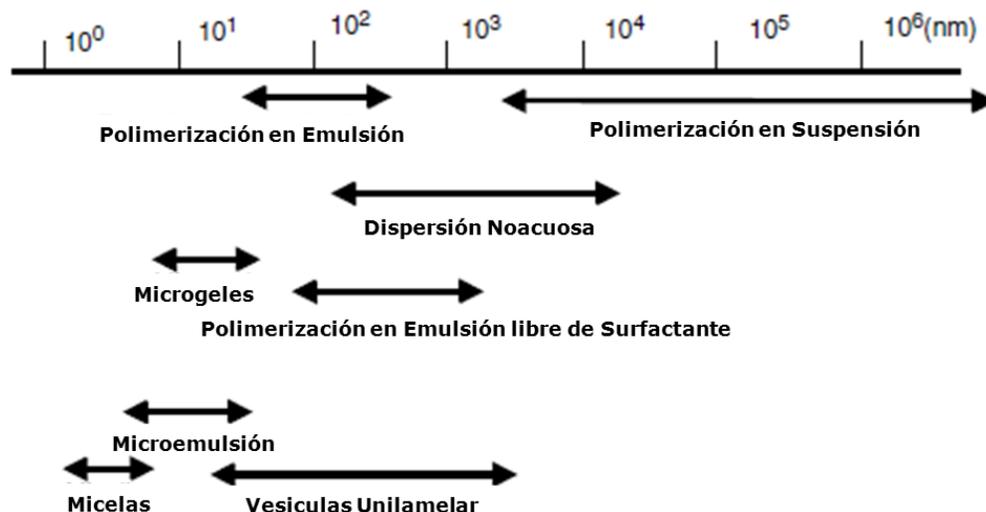


Figura 7. Tamaños de partícula típicamente obtenidos en técnicas de polimerización heterogéneas.

A continuación se explicarán más a detalle las polimerizaciones en emulsión y en suspensión ya que en estos sistemas se basa el desarrollo del presente proyecto.

2.4.1. Polimerización en suspensión (SP).

Un sistema típico de polimerización en suspensión es aquél donde uno o más monómeros son relativamente insolubles en la fase acuosa y el iniciador o iniciadores se encuentran disueltos en la fase dispersa (monómero).

Comúnmente los reactores que se utilizan en estos procesos son tanques agitados. En algunos casos se selecciona un dispersante o agente estabilizador apropiado para inducir la formación de una película protectora sobre la superficie de la gota; con ayuda de una intensa agitación los racimos de gotas tenderán a una acción continua de fractura/coalescencia, antes de pasar a un período crítico de coalescencia llamado punto de identidad o "etapa pegajosa".

Finalmente se obtiene un periodo de estabilidad donde cada partícula mantiene una identidad propia hasta la obtención de un polímero sólido "semilla o perla". (Ver Figura 8) [30] [31]

Existen otros métodos para reducir la coalescencia como: el ajuste de la densidad de ambas fases haciéndolas muy similares o el incremento de la viscosidad de la fase acuosa. Alrededor de este periodo de identidad se reduce el número de colisiones efectivas entre las partículas de polímero debido a que las partículas alcanzan una dureza disminuyendo la coalescencia hasta una conversión máxima del monómero en forma de "semillas o perlas". [30] [31]

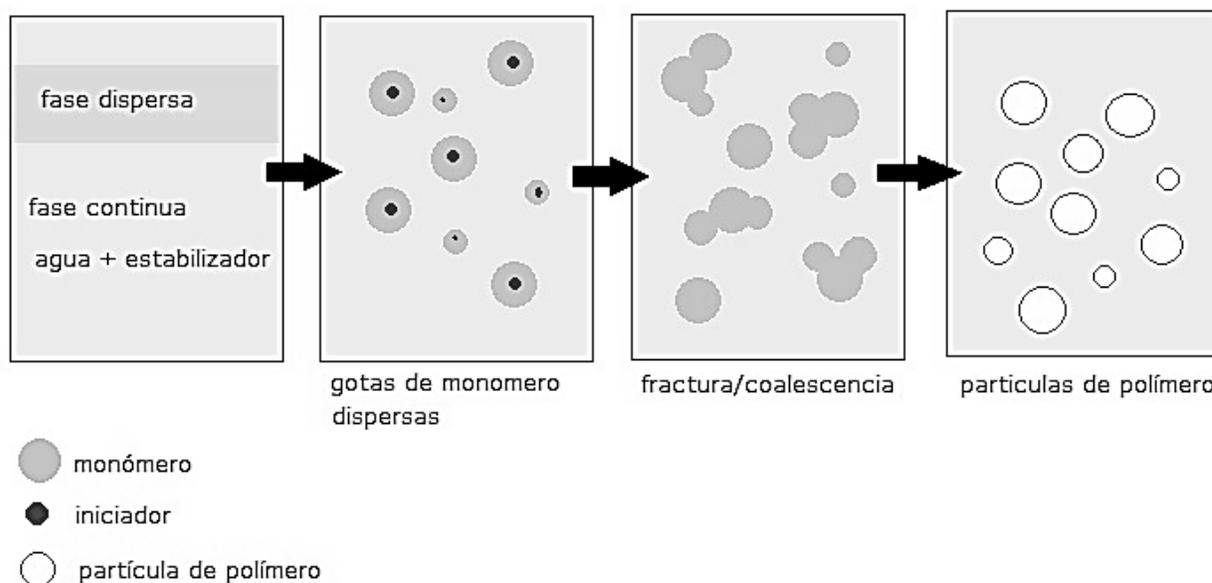


Figura 8. Etapas de la polimerización en suspensión.

También se han desarrollado agentes de suspensión inversa como hidrocarburos aromáticos o alifáticos para polimerizar monómeros polares como el ácido acrílico, estos sistemas agua/aceite (w/o) están constituidos por una solución acuosa que contiene un monómero(s) e iniciador(s) hidrofílicos que se dispersan en un medio alifático o en otro hidrocarburo no polar.

El uso de perfluorocarbonos, ha aumentado en la polimerización en suspensión para monómeros e iniciadores que no son polimerizables por un medio de suspensión convencional debido a su alta solubilidad y reactividad (*i.e.* éteres vinílicos y ácidos metacrílicos). [32]

El tamaño de partícula de una polimerización en suspensión se encuentra en un intervalo de 0.01 a 5 mm. y uno de los aspectos más importantes en el manejo de la polimerización en suspensión es el control sobre la distribución del tamaño de partícula.

El tamaño de partícula puede depender del tipo de monómero, el cambio de la viscosidad de la fase dispersa con el tiempo, la clase y la concentración de estabilizador utilizado, la tensión superficial y las condiciones de agitación o de mezclado en el reactor.

La morfología de la partícula es otra característica importante de la aplicación del polímero obtenido, particularmente en el caso del poli(estireno) expandible, resinas de intercambio iónico y del cloruro de polivinilo.

Las ventajas que ofrece la polimerización en suspensión comparada con otros procesos (masa, solución y emulsión) son:

- Fácil remoción de calor y control de temperatura.
- Baja viscosidad.
- Bajas impurezas en el polímero (comparadas con la de emulsión).
- Bajos costos de separación (comparados con emulsión).
- Producto final en forma de partícula.

Por otra parte también tiene desventajas como:

- Baja producción con reactores de la misma capacidad (comparados con los de masa).
- Necesidad de manejo de aguas residuales.
- Acumulación de polímero en: paredes, baffles, agitador y otras superficies del reactor.
- Limitación en la generación de copolímeros con una composición homogénea durante la polimerización en lotes.
- Mayor dificultad en la operación de procesos en semi-continuos en comparación a una polimerización en emulsión por la baja área interfacial (partícula/agua).

Un proceso en semi-continuo de la polimerización en suspensión a nivel industrial es poco común, sin embargo a nivel laboratorio y planta piloto es empleado. [33]

Por más de 50 años se ha estudiado la polimerización en suspensión y hasta el momento su comprensión aún se ve limitada; se emplean métodos empíricos para el escalamiento a nivel industrial, procedimiento que resulta muy costoso debido al tiempo que se invierte en el desarrollo de programas experimentales para el escalamiento y el diseño de nuevas resinas.

Los últimos desarrollos en la polimerización en suspensión se refieren a los fenómenos reológicos que se llevan a cabo durante la polimerización, así como a la disipación de energía dentro del reactor y, la relación entre la cinética de polimerización y el fenómeno de fractura/coalescencia que determinan en última instancia la distribución del tamaño de partícula. [34]

Un número importante de resinas se producen por polimerización en suspensión entre las que se encuentran: el poli (cloruro de vinilo) (PVC) y sus copolímeros, las resinas de estireno (GPPS, EPS, HIPS, SAN, ABS y resinas de intercambio iónico de estireno), el poli(metacrilato) de metilo (PMMA) y sus copolímeros y el poli (acetato de vinilo).

La polimerización en suspensión se puede realizar por tres diferentes procesos:

- Polimerización en suspensión tradicional (semilla o perla)
- Polimerización en suspensión en polvo.
- Polimerización en masa-suspensión o semi-suspensión.

Para nuestro caso explicaremos más ampliamente en qué consiste la polimerización en masa-suspensión *in situ* o semi-suspensión (**SSP** por sus siglas en Ingles **semi-suspension polymerization**) como han dado en llamarle algunos investigadores. El desarrollo del presente trabajo se basa en esta técnica.

2.4.1a. Polimerización en masa-suspensión *in situ* o SSP.

La polimerización masa-suspensión se aplica en la generación de muchos productos que se encuentran descritos en patentes (US patents, 1979, 1990, 1995, 1999), sin embargo, existen muy pocos reportes en la literatura que describan esta tecnología. Por ello a continuación se explican brevemente los mecanismos que influyen en este método y sus características.

La SSP es una modificación de la polimerización en suspensión tradicional y se divide en dos partes. En la primera etapa se adicionan las sustancias que serán polimerizadas tales como: el monómero(s), el iniciador(s), los aditivos y el polímero(s), éstos se pre-polimerizan por un método diferente a la suspensión, frecuentemente polimerización en masa.

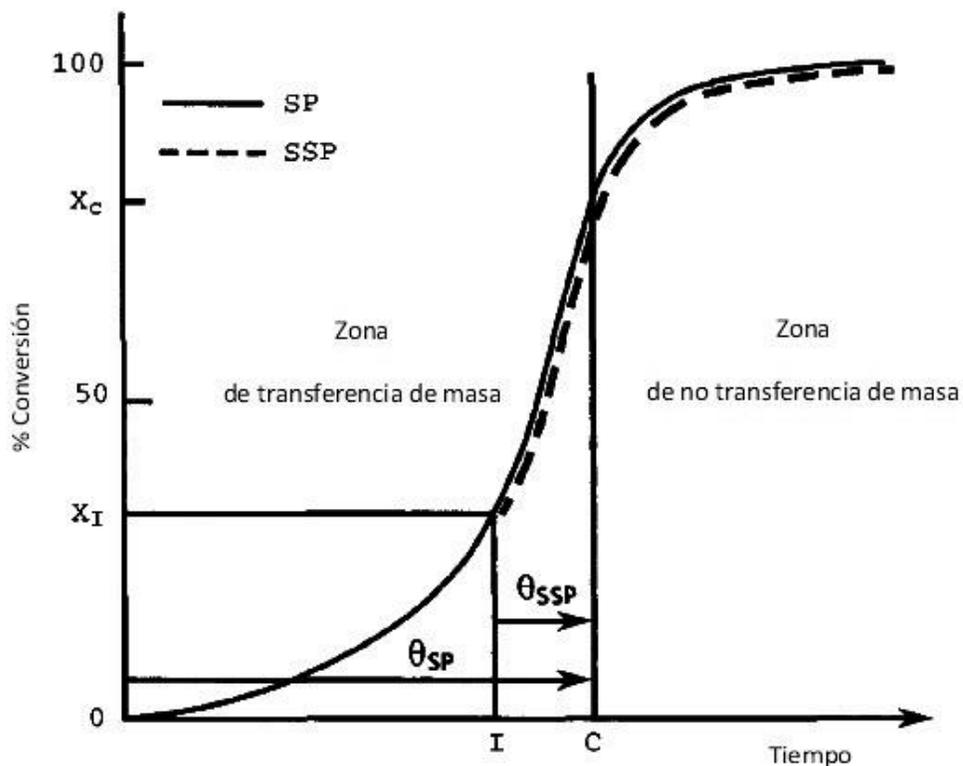
Esta primera etapa da como resultado la eliminación de problemas asociados con la transferencia de masa en la etapa inicial de una polimerización en suspensión tradicional. La mezcla pre-polimerizada se suspende en un medio continuo y se lleva hasta conversión total.

La calidad de la dispersión depende de la viscosidad y la concentración del polímero en la primera etapa. Estos son factores importantes que controlan, la rapidez de transferencia de masa inter-gota e intra-partícula que ocurren durante la segunda etapa de la SSP.

El proceso de la SSP se usa para controlar las propiedades del producto a través de la manipulación de una ruta física, una opción no disponible en la polimerización en suspensión convencional. Esta importante característica difiere de otras técnicas de polimerización en suspensión modificada descritas en la literatura. [35]

La SSP permite la formación de un producto con una estrecha distribución de tamaño de partícula, una amplia gama de propiedades moleculares y morfologías no disponibles por medio de una polimerización en suspensión tradicional.

En la Figura 9 se muestra una gráfica comparativa entre una polimerización en suspensión tradicional y una por SSP. Dónde: Θ , es el tiempo que permanece la gota en la zona de transferencia de masa; η , es la viscosidad; Π , rapidez de transferencia de masa; R_p , rapidez de polimerización; X_i , conversión inicial de la SSP; X_c , punto de identidad de la partícula. [33] [36] [37]



$$\theta_{SSP} \ll \theta_{SP}, \eta_{SSP} \gg \eta_{SP}$$

Transferencia de masa $\Pi_{SSP} \ll \Pi_{SP}$



Control de transferencia de masa (η_l, R_{p+c})

$$\Pi = f(\eta_l, R_{p+c})$$

Figura 9. Características comparadas de las polimerizaciones en suspensión y en masa-suspensión..

2.4.2. Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión se ha desarrollado para una amplia variedad de procesos de producción de látex sintéticos desde que se introdujo por primera vez en la industria a mediados de los años 30's. Tuvo su mayor desarrollo durante los inicios de la segunda guerra mundial.

En los últimos años la polimerización en emulsión ha cobrado una gran importancia tecnológica y comercial, no solamente porque es un método que

produce altas cantidades de materiales poliméricos, sino también por ser amigable al medio ambiente.

Una polimerización en emulsión típica, además de emplear monómero o mezcla de monómeros (estireno, acrilatos, metacrilatos...), también requiere del uso de un iniciador(s), los más empleados son aquéllos que se solubilizan en la fase continua (agua regularmente) como sales inorgánicas ($K_2S_2O_8$), iniciadores redox ($H_2O_2/Fe(II)$, $Na_2S_2O_5/Fe(III)$, $Na_2S_2O_5/K_2S_2O_8$) y en algunas ocasiones iniciadores solubles en la fase dispersa (monómero) como compuestos azo. Además, el uso de surfactantes le da estabilidad a la emulsión y propicia los sitios para la nucleación de las partículas. Los surfactantes más usados son los aniónicos (ej. carboxilatos y sulfatos), también se usan catiónicos (ej. amonio), no iónicos (ej. poli(óxido de etileno), parcialmente hidrolizados) y Zwitterionicos (anfotéricos) éstos presentan un carácter aniónico a pH altos y catiónico a pH bajos. Además se emplean agentes de transferencia de cadena para un control sobre el peso molecular del polímero, los más utilizados son los mercaptanos.

Hay tres tipos de procesos usados en la polimerización en emulsión: lotes, semi-continuo y continuo, siendo el proceso en continuo el que ofrece la mayor ventaja en la remoción de calor y en la calidad y uniformidad del látex.

La cinética y los mecanismos que gobiernan la polimerización en emulsión son en general muy complejos por ello se han desarrollado diferentes teorías que permiten una mejor comprensión del proceso.

Smith y Ewart fueron los primeros en describir cuantitativamente el proceso de formación y crecimiento de las partículas en una polimerización en emulsión con base en las teorías propuestas por Harkins.

A continuación se explica brevemente el modelo propuesto por Harkins.

Intervalo I. Etapa de nucleación. Durante este intervalo el número de partículas y la rapidez de polimerización se incrementan con el tiempo. Termina cuando desaparecen por completo las micelas de surfactante. Todas las partículas de látex son nucleadas durante este periodo (5-10% de conversión).

Intervalo II. En este intervalo el número de partículas permanece constante y las gotas sirven de reservorios para mantener constante la concentración de monómero dentro de las partículas y favorecer la propagación. La rapidez de polimerización durante este intervalo se puede considerar constante.

Intervalo III. Comienza con la desaparición de las gotas de monómero y la rapidez de polimerización comienza a descender como resultado de la disminución de la concentración de monómero dentro de las partículas de polímero. El número de partículas se mantiene constante. La rapidez de polimerización durante este intervalo llega a presentar descenso-incremento-descenso, esto depende de la naturaleza monómero/polímero y del tamaño de la partícula. Un segundo incremento en este intervalo se debe a la rapidez de terminación entre los radicales dentro de la partícula y al aumento de la viscosidad en el interior de la partícula, fenómeno que se conoce como efecto Tromsdorff o efecto gel. La Figura 10 muestra el mecanismo de una polimerización en emulsión.

El uso de una semilla de látex en una polimerización en emulsión, evita la etapa de nucleación, la polimerización se desarrolla entre los intervalos II y III (ej. miniemulsión y microemulsión). El proceso que abarca los tres intervalos recibe el nombre de polimerización en emulsión *ab initio*. Aun cuando los intervalos I y II ocurren de manera simultánea, siempre se les considera de manera independiente.

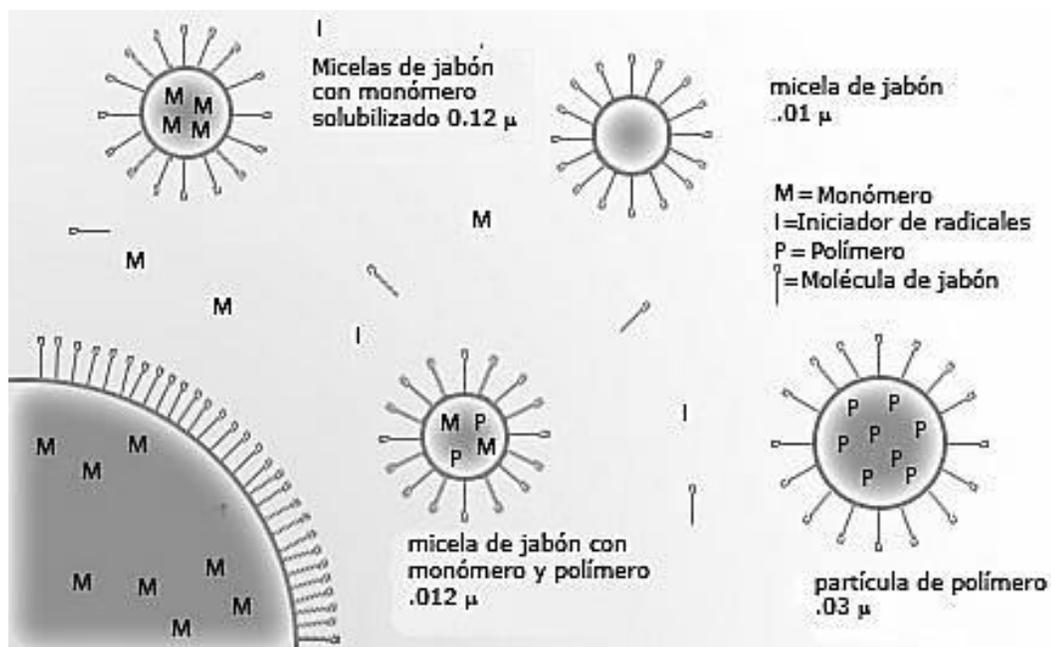


Figura 10. Mecanismo de polimerización en emulsión. Teoría de Harkins.

Se han propuesto tres principales mecanismos para la formación de la partícula en una polimerización en emulsión a partir de un iniciador soluble en agua. La formación de la partícula es la etapa más inestable y se considera que se lleva a cabo mediante 3 principales rutas.

- Nucleación micelar. Ocurre cuando los radicales libres en la fase acuosa penetran a la micela hinchada de monómero empezando el proceso de propagación.
- Nucleación homogénea. Se presenta cuando la longitud de la cadena propagante en la fase acuosa excede el límite de solubilidad y precipita formando una partícula nucleada.
- Nucleación en la gota. Los radicales libres generados en la fase acuosa entran a la gota de monómero y ocurre el proceso de propagación.

Cuando las partículas de polímero no son lo suficientemente estables y se observa que su formación está determinada por la coagulación entre ellas, se dice que ocurrió una nucleación coagulativa.

La teoría de Smith y Ewart describe el concepto básico de una polimerización en emulsión y demuestra que la rapidez de polimerización en emulsión (R_p) procede exclusivamente en la partícula de polímero en crecimiento (ecuación 6) independientemente de donde se hayan generado los radicales libres.

Otra diferencia con el resto de las técnicas de polimerización, es que al aumentar la rapidez de polimerización no se disminuye el peso molecular, como lo demuestra el grado de polimerización promedio en número x_n (ecuación 7).

$$R_p = \frac{k_p [M]_p \bar{n} N_p}{N_A} \quad (6)$$

$$x_n = \frac{k_p [M]_p \bar{n} N_p}{N_A} \quad (7)$$

Donde k_p es el coeficiente de rapidez de propagación, $[M]_p$ es la concentración de monómero en la partícula, N_p es el número de partículas de látex por unidad de volumen, \bar{n} número promedio de radicales por partícula, R_i es la rapidez de generación de radicales (o rapidez total de absorción de radicales) y N_A la constante de Avogadro.

Uno de los rasgos más importantes de la polimerización en emulsión es que la cinética se basa principalmente en \bar{n} (ecuaciones 6 y 7), éste es un parámetro importante en la determinación de los perfiles de rapidez de polimerización y peso molecular durante la polimerización y es función de la rapidez de generación de radicales, del número de partículas de polímero, de la eficiencia de entrada y salida (desorción después de la entrada) de los radicales en la partícula y de la reacción de terminación. Debido a que \bar{n} no es constante durante toda la polimerización Smith y Ewart proponen tres casos límite para \bar{n} .

Caso 1. Para $\tilde{n} \ll 0.5$, cuando la rapidez de salida de los radicales es mayor con respecto a la de entrada, típicamente para monómeros con una alta solubilidad en la fase acuosa.

Caso 2. Para $\tilde{n} = 0.5$, se presenta cuando la rapidez de salida del radical desde la partícula es insignificante y la entrada de un nuevo radical del medio hacia la partícula provoca que ambos radicales entren inmediatamente en una reacción de terminación. Esta situación es muy común y se aplica para tamaños de partículas pequeños; a este tipo de sistemas se les denomina cero-uno. El número máximo de radicales en las partículas para este sistema es uno y es típico para las polimerizaciones en emulsión de estireno. La rapidez de polimerización es directamente dependiente del número de partículas así como de la concentración de surfactante e iniciador.

Caso 3. Para $\tilde{n} \gg 0.5$ el volumen de las partículas es lo suficientemente grande y/o la viscosidad es lo suficientemente importante, como para que dos radicales (o más) puedan coexistir dentro de la misma partícula sin llevar a cabo una reacción de terminación. En este caso no se considera el efecto de segregación de los radicales y la cinética es similar a la de una polimerización en masa (sistema pseudomasa). [38] [39] [29]

2.5 Avances y desarrollos en sistemas heterogéneos a través de la polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos.

Durante los últimos 20 años los estudios de CLRP se han enfocado principalmente a sistemas homogéneos (masa y solución). A pesar de ser sistemas muy simples, éstos no son atractivos para la industria, por lo que se prefieren sistemas de dispersión en medio acuoso y en particular en emulsión.

A finales de la década de los 90's, se comienzan a realizar estudios de polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos en

sistemas heterogéneos (suspensión, dispersión, emulsión (en semilla y *ab initio*) y miniemulsión) principalmente para estireno; enfocándose la mayoría de las investigaciones y desarrollos a polimerizaciones en emulsión debido a su importancia industrial y tecnológica.

En las siguientes secciones se describirán brevemente los avances para polimerizaciones en emulsión y suspensión viviente/controlada mediada por nitróxidos.

2.5.1. Polimerización en emulsión ab initio mediada por nitróxidos.

El principal problema en el estudio del TEMPO (**N1**) y sus derivados como mediadores de radicales en medios heterogéneos, es el uso de altas temperaturas, superiores al punto de ebullición del agua, esto implica el uso de presiones relativamente altas en el proceso de reacción. Debido a estas condiciones, la estabilidad de las partículas en emulsión se ve afectada. Hay dificultades en la etapa de nucleación dentro de las gotas de monómero, y este se convierte en el principal problema de la síntesis de polímeros a través de NMP. [7]

Se han planteado diferentes estrategias enfocadas principalmente a polimerizaciones en *emulsión ab initio*.

Como ya se mencionó, la inestabilidad de las partículas en NMP ocurre en la etapa de nucleación (intervalo I), en esta etapa el surfactante es consumido en su totalidad, debido a la formación de las partículas de polímero, las cuales, conforme crecen, requieren de más surfactante para mantener su estabilidad.

El estireno es un monómero hidrófobo que se encuentra dentro de las micelas, pero cuando a este tipo de sistemas se le somete a las condiciones antes mencionadas, el surfactante tiende a hidrolizarse ocasionando la

ruptura de la estabilidad de la emulsión y generando así la coagulación. Este no es el único problema que enfrenta la síntesis de poli(estireno) a través de esta técnica, sino también la iniciación-térmica del mismo por el mecanismo de Mayo [40] (alrededor de los 90°C), lo que conduce a un número incontrolable de radicales y especialmente a una nucleación no deseada de las gotas.

Varios equipos de investigación se han dado a la tarea de realizar estudios para conocer más a fondo los mecanismos y las cinéticas de la NMP en sistemas de polimerización en emulsión *ab initio* para poder aplicar esta técnica a la industria.

En 1997, Klumperman y colaboradores, [41] publicaron por primera vez sus estudios sobre una CLRP por la técnica de polimerización en emulsión con semilla. En este estudio utilizaron la alcoxiamina 1-ter-butoxi-2-fenil-2-(1-oxi-2, 2, 6, 6 tetrametilpiperidinil) etano como controlador. La técnica que emplearon fue la de polimerización en emulsión en semilla, de esta manera evitaron la etapa de nucleación y obtuvieron partículas estables para una CLRP. Los autores mencionan que mantuvieron el crecimiento de la partícula durante todo el proceso y concluyeron que uno de los principales inconvenientes de una CLRP por emulsión es que se presentan una gran cantidad de cadenas reaccionantes "detenidas", y que los experimentos de polimerización de tipo *ab initio* son gobernados por una iniciación en la fase dispersa y que las elevadas temperaturas limitan la aplicación de esta técnica a monómeros que no sean susceptibles a hidrolizarse.

Se menciona que a través de esta técnica se continúa el crecimiento de la partícula de látex manteniendo su estabilidad. Las distribuciones de pesos moleculares son amplias y se obtuvieron bajos pesos moleculares.

Catherine Marestin y colaboradores en 1998 [42] realizaron la primera polimerización de estireno en emulsión *ab initio* vía NMP, a 130°C y una

agitación de 900 rpm. Como se ha mencionado previamente uno de los aspectos más importantes de este tipo de sistemas es la estabilidad de la emulsión.

Inicialmente emplearon como surfactante el dodecil sulfato de sodio (SDS), y observaron que durante la reacción el surfactante se hidrolizaba generando dodecanol. También encontraron que otros surfactantes como los dioctil sulfosuccinatos, dodecil benzensulfonato de sodio (SDBS), aerosol MA80 y dodecil trimetilamino bromado son menos propensos a una rápida descomposición, pero tienden a generar elevadas floculaciones en el látex y/o muy bajas conversiones del monómero. Observaron que al usar derivados de TEMPO, como amino-TEMPO y SDS mejoraban la estabilidad de la emulsión.

Explican que esto se debe a la presencia de la sal cuaternaria del amino-TEMPO (**N3**). Sin embargo sospecharon que también parte de la estabilidad de la emulsión se debía a la presencia del dodecanol. Por ello introdujeron un alcohol de cadena larga (hexadecanol) a la formulación *ab initio*, para así mejorar la estabilidad en la emulsión.

Sus resultados muestran mejoras en la estabilidad de la emulsión en presencia de hexadecanol y SDS, aunque para experimentos posteriores optaron por el uso del SDBS (por sus siglas en inglés dodecil bencen sulfonato de sodio) dada su baja capacidad de hidrolizarse.

Los autores describen que sus resultados no tienen las características de una polimerización en emulsión clásica. En particular la cinética de la reacción que es muy diferente a la de una polimerización en emulsión convencional o clásica, debido a la presencia de un mediador de radicales en el sistema. Concluyeron que el **N3** es uno de los mejores candidatos para este tipo de polimerizaciones ya que da a la emulsión una estabilidad electrostática y un óptimo balance entre el carácter hidrofílico e hidrofóbico.

Cao *et al*, [43] realizaron polimerizaciones en emulsión empleando diferentes derivados de TEMPO, acetoxi-TEMPO (**N4**), hidroxil-TEMPO (**N2**), benzoin-TEMPO (**N6**) y encontraron que el mejor de los controladores era el **N4**. Describieron la obtención de un látex estable con una distribución de tamaño de partícula por debajo de 100 nm., pero no muestran la distribución del tamaño de las partículas. También observaron que es necesario un buen balance entre el carácter hidrofílico e hidrofóbico de los controladores nitroxidados, para llevar a cabo una CLRP.

Szukurhan y Georges [44] hicieron estudios de NMP en emulsión para monómero de estireno (St) mediada por **N1** empleando la técnica de micro-precipitación y demostraron que usando esta técnica se consigue una estabilidad coloidal y un buen control de las características macromoleculares. El procedimiento consiste en obtener oligómeros de poli (estireno). Estos oligómeros se encuentran formando una solución con acetona a la cual se le añade una solución de poli(alcohol vinílico) como surfactante. Posteriormente se evapora la acetona presente en la mezcla y las partículas obtenidas se hinchan con monómero de estireno por 12 horas para su posterior polimerización.

Obtuvieron así un tamaño de partícula promedio de 460 nm. y además consiguieron tener una emulsión muy estable, sin embargo el proceso requiere de muchas etapas y de la adición de un cosolvente orgánico (acetona).

Charleux y colaboradores en 1999 [45] [46] realizaron la polimerización del estireno por CLRP mediada por nitróxidos vía emulsión, usando un nuevo controlador, el N-terbutil-N (1-dietilfosfo-2,2dimetilpropil) nitróxido (SG1, **N8**). Estos investigadores justifican el uso de este nuevo nitróxido con base en su alta constante de equilibrio ($K=1.9 \cdot 10^{-8}$ mol/L a 125 °C) en comparación con la del TEMPO ($K= 2.10 \cdot 10^{-11}$ mol/L a 125 °C), [47] en el amplio intervalo de

temperaturas en el que actúa como controlador (90°C a 130 °C) y en resultados descritos previamente de polimerización radicalica controlada para estireno y de ésteres acrílicos.

En ese trabajo emplearon dos técnicas de polimerización: miniemulsión y emulsión *ab initio*. Las polimerizaciones en miniemulsión las desarrollaron usando un sistema bicomponente de iniciadores redox $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5^*$ y AIBN, este último con el fin de comparar las reacciones de una polimerización en masa con las de una miniemulsión iniciada con AIBN. Utilizaron como surfactante el SDS a dos concentraciones diferentes: $1.5 \cdot 10^{-2}$ y $5.2 \cdot 10^{-3}$ mol/L y variaron la concentración del **N8** desde 1.2 equivalentes hasta 1.5 con respecto al $K_2S_2O_8$. Compararon la rapidez de polimerización de ambos sistemas y vieron que era más rápida la polimerización en emulsión que en miniemulsión donde usaron AIBN como iniciador con una relación de 1.2 equivalentes para todas las reacciones en miniemulsión.

Así mismo demostraron que la rapidez de polimerización decrece cuando la concentración inicial de $[SG1]_0$ se incrementa. Inicialmente observaron la existencia de un periodo de inhibición cuya duración aumenta cuando la concentración de $[SG1]_0$ se incrementaba.

La evolución del peso molecular con la conversión de monómero y el índice de polidispersidad siguen la misma tendencia que los encontrados para miniemulsión con iniciadores solubles en agua.

Nicolas, Charleux y Magnet [48] [49], generaron una metodología para producir industrialmente poli (estireno) y poli (acrilato de butilo) por una CLRP en un medio de dispersión acuosa por etapas o en condiciones de semilotes.

El componente clave en el desarrollo del proceso por etapas, principalmente en la primera de estas dos etapas es el uso del **N8** y la alcoxiamina soluble

* $[K_2S_2O_8] = [Na_2S_2O_5] = 4.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

distribución de tamaños de partículas estrecha. Sin embargo el enfoque principal que le dieron al desarrollo de este trabajo, fue el de mejorar la polimerización en emulsión por multietapas con el propósito de reducir significativamente los tiempos de reacción.

Desde el punto de vista industrial el uso de un sistema en semi-lotes es mucho más versátil en la producción de látex que un sistema en lotes para una polimerización en emulsión, sobre todo porque permite el manejo experimental de más parámetros como la velocidad de dosificación de algún componente (monómero, surfactante, iniciador, etc.) y a su vez permite un monitoreo del sistema para un mejor control sobre las propiedades del látex. Este es un trabajo de gran interés en el campo de la polimerización radicalica controlada en un medio de dispersión acuoso, ya que abrió una nueva ruta para su aplicación industrial.

Nicolas y colaboradores [48] concluyeron que las reacciones de polimerización en emulsión mediadas por **NS** en presencia de las dos alcoxiaminas monofuncional y difuncional (MAMA-Na y DIAMA-Na) para estireno y acrilato de butilo, generaron un látex estable con una disminución en los tiempos de reacción y manteniendo un buen control sobre las características del polímero. También concluyeron que ambas alcoxiaminas presentaron un buen control sobre el peso molecular y la distribución de pesos moleculares. Sin embargo la distribución de tamaños de partículas para la alcoxiamina MAMA-Na es más ancha que la reportada por la alcoxiamina DIAMA-Na en la cual se muestra una drástica disminución en el ensanchamiento de la distribución de tamaño de partícula. Otra de las ventajas que ofrece este sistema es que no sufre de nucleaciones secundarias. El siguiente diagrama representa el sistema multietapas (Figura 12).

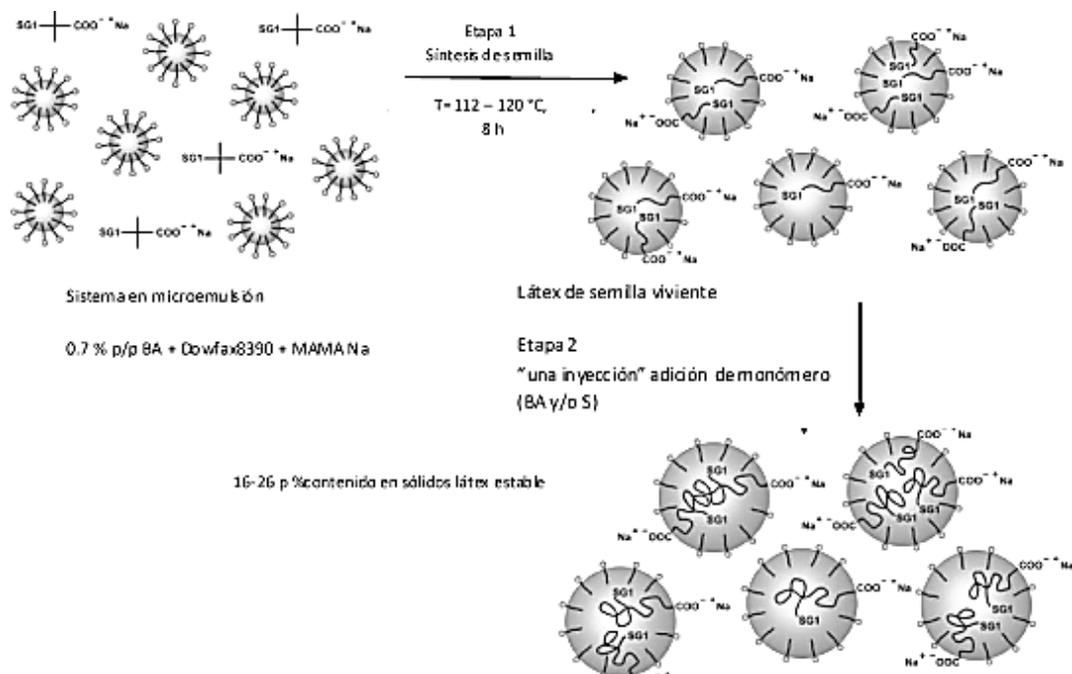


Figura 12. Polimerización en emulsión en dos etapas mediada por nitróxidos, iniciada con el SG1, alcoxiamina MAMA-Na soluble en agua: (1) se lleva una síntesis viviente de la semilla de látex y (2) se extiende la síntesis viviente de la semilla de látex para la adición de monómero.

Delaittre y Charleux [50] [51] fueron los primeros en describir el uso de poli (acrilato de sodio) como macroiniciador soluble en agua en una polimerización heterogénea por radicales libres mediada por nitróxidos para un monómero hidrófobo en agua. El principio es la formación *in situ* de un copolímero anfifílico en la fase acuosa, el cual se auto-ensambla cuando la longitud del bloque hidrófobo es lo suficientemente largo, formando una suspensión estable de nano-partículas esféricas. Las características coloidales del producto se han considerado como el mejor resultado obtenido para una polimerización mediada por nitróxidos. Este sistema se extendió a varios monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos, induciendo a morfologías de partículas más complejas.

Maehata, Cunningham *et al.*, en el 2008 [52] realizaron una polimerización en emulsión mediada por TEMPO, tomando en cuenta la inestabilidad de la emulsión así como la iniciación-térmica del estireno bajo las condiciones de 135 °C y operando el sistema de reacción bajo presión, además emplearon el 4-estearil-TEMPO.

El papel que jugó este controlador es el de inhibir la polimerización dentro de la gota de polímero y esto lo puede hacer gracias a que presenta un carácter altamente hidrofóbico.

Debido a su carácter hidrofóbico el controlador se encontraría dentro de las gotas de monómero para prevenir la polimerización dentro de las mismas.

Además se demostró que la polimerización dentro de las gotas de monómero es la responsable de la formación de partículas grandes ($<1\mu\text{m}$) las cuales conducen a la coagulación.

Estos autores llevaron a cabo una polimerización en emulsión del tipo *ab initio* para un sistema SFRP, agregaron desde un inicio ambos controladores para que de esta manera se mantuviera un control tanto dentro de la gota como en la fase acuosa. Utilizaron el persulfato de potasio como iniciador a través de un proceso en lotes, el uso del 4-estearil-TEMPO como inhibidor en las gotas junto con el TEMPO como agente de control (partición entre las gotas y las partículas polimerizadas) lo cual conduce a una polimerización en emulsión *ab initio* libre de coágulos. Este trabajo representa el primer estudio que da una explicación de la inestabilidad de las polimerizaciones en emulsión *ab initio* mediadas por nitróxidos. Se propone este estudio como la primera estrategia para efectuar una polimerización radicalica estable en emulsión *ab initio* implementando el uso de ambos controladores y de un iniciador ampliamente usado en este tipo de polimerizaciones (persulfato de potasio).

Como se ha podido apreciar, la emulsión *ab initio* presenta aún limitantes para un sistema CLRP, (por ejemplo la inestabilidad coloidal) aunque se han resuelto algunos de estos problemas, es muy complicado llevar las soluciones a nivel industrial. Se puede ver que aún existen muchas interrogantes alrededor de los mecanismos de CLRP principalmente para sistemas en emulsión *ab initio*: es necesaria una mejor comprensión de las condiciones de estabilidad coloidal para estos sistemas ya que son el punto crítico para tener éxito en el desarrollo de polimerizaciones radicáticas vivientes/controladas.

Recientemente se han reportado algunos efectos que tienen una gran influencia en cuanto a la estabilidad coloidal del látex y la nucleación de la partícula, por ejemplo, el superhinchamiento y el efecto de *Ostwald ripening* o engrosamiento de gotas. [26]

El efecto de superhinchamiento de partículas de polímero con compuestos de bajo peso molecular u oligómeros, fue descrito por Ugelstad *et al* [53], [54], señalando que los oligómeros pueden hinchar al polímero hasta 100 veces su volumen. Por otra parte, en las etapas iniciales de una polimerización CLRP se producen sólo oligómeros debido a la naturaleza inherente de estos procesos. En una polimerización CLRP en emulsión estos dos factores pueden provocar una difusión significativa de monómero de las gotas a las partículas nucleadas en donde está creciendo el polímero y hacerlas crecer en forma considerable. Durante las etapas iniciales estas partículas están sometidas a fuerzas boyantes crecientes que al volverse dominantes forman una capa superior de polímero-monómero que desestabiliza la emulsión y altera la proporción de agente controlante (nitroxido) en las fases, conduciendo también a una falta de control sobre el carácter viviente.

Por otra parte se tiene el efecto *Ostwald ripening* [52] [26] el cual consiste en la difusión de monómero de las partículas o gotas pequeñas a las

partículas o gotas grandes debido a factores termodinámicos (minimización de energía superficial), lo cual puede conducir a distribuciones de tamaño de partícula bimodales y eventualmente desestabilización del látex. Este efecto se puede reducir por la adición de un co-surfactante hidrófobo de bajo peso molecular, similar a los que se usan en polimerización en miniemulsión. Se ha demostrado teóricamente que debido al *Ostwald ripening* y dependiendo de la hidrofobicidad del agente de control, la presencia de éste tiene un efecto favorable o desfavorable en la estabilidad de la emulsión, aun antes de iniciar la generación de oligómeros. Experimentos que muestran estos efectos son típicos de polimerizaciones en emulsión vía RAFT. [26] [55]

2.5.2. Polimerización en suspensión mediada por nitróxidos.

Debido a las diferentes complicaciones que se han encontrado en los sistemas en emulsión *ab initio* para NMP, la polimerización en suspensión es una buena alternativa para obtener homopolímeros y copolímeros con alto peso molecular a través de esta técnica.

A continuación se muestran los avances que se han tenido en la polimerización en suspensión viviente/controlada mediada por nitróxidos.

Georges reportó por primera vez la obtención del copolímero de (estireno-co-butadieno) a través de una polimerización en suspensión por NMP con una dispersidad de 1.36 lo que demostró el control durante la polimerización. [12]

Naake *et al.*, realizaron un amplio estudio de esta técnica empleando un macroiniciador de estireno para desarrollar homopolímeros y copolímeros de estireno, acrilonitrilo y butil metacrilato en estos estudios describieron la obtención del homopolímero con $M_n > 100,000$ y con una dispersidad menor al 1.5 y en el caso de los copolímeros la dispersidad es cercana al 1.5. [56] [57]

Braun en 2003 usó la polimerización en suspensión para la preparación de copolímeros y terpolímeros de cloruro de polivinilo (PVC), sin obtener un buen control sobre el peso molecular de éstos. [58]

Cunningham realizó un estudio combinando la polimerización por radicales libres (RL) y NMP, con el fin de obtener resinas con buenas propiedades mecánicas y para facilitar el procesado de las mismas. [59]

Zetterlund *et al.*, describieron la polimerización en suspensión inversa por NMP en condiciones de CO₂ supercrítico (CO₂sc) sin presencia de estabilizador y observaron el efecto que tiene la presión sobre el control en la polimerización. [60]

Sin embargo hasta el momento no se ha descrito el uso de la técnica de SSP en la obtención de polímeros vivientes/controlados por NMP que, como ya se vio en secciones anteriores, ofrece grandes ventajas sobre una polimerización en suspensión tradicional o convencional; por ello en el presente trabajo se propone el uso de un sistema SSP para mejorar las características de control de un sistema NMP, además de ser una técnica ampliamente usada a nivel industrial.

2.6 Química de nitróxidos.

Los nitróxidos son de particular importancia en la química de los radicales libres ya que son especies cinéticamente persistentes y en muchos casos son aislables. Debido a su naturaleza paramagnética, se usan para detectar radicales libres en sistemas biológicos a través de resonancia de espín de electrón (ESR por sus siglas en inglés), también son empleados como marcadores e inhibidores de radicales. Recientemente se han utilizado como agentes oxidantes y más ampliamente como agentes de control en la polimerización por radicales libres.

Estos radicales se pueden nombrar de 3 diferentes maneras: nitróxidos, nitroxilos y óxidos de aminilo, sin embargo en 1985 el término nitróxido fue adoptado por la IUPAC.

El primer nitróxido descrito en la literatura fue el nitrosodisulfonato de sodio en 1845 un nitróxido inorgánico nombrado sales de Fremy, [10] [61] [62] que ha sido usado ampliamente como oxidante en la síntesis orgánica.

Piloty y Schwerin en 1901, desarrollaron el primer nitróxido orgánico (porfirexida). A mediados del siglo pasado Holden realizó estudios de EPR, para entender mejor el funcionamiento de este radical estable [10]. Diferentes grupos de investigación han hecho importantes contribuciones al desarrollo de la química de nitróxidos, tal es el caso de Lebedev *et al.* (1959) quienes fueron los primeros en sintetizar el 2, 2, 6, 6-tetrametil 4-piperidona-1-oxil (4-oxo-TEMPO) y con ello marcaron el inicio del desarrollo de los diferentes derivados de TEMPO. [10]

Rosantsev y Rassat hace más de 4 décadas establecieron los fundamentos físicos y químicos de los nitróxidos. [63]

Volodarsky y Rizzardo demostraron que la estabilidad de los nitróxidos depende fuertemente de la deslocalización del electrón del radical en el enlace N-O (ver Figura 13).

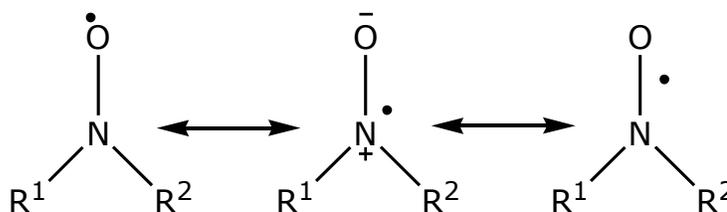


Figura 13. Deslocalización del radical nitróxido.

Esto depende de qué tan voluminosos sean los sustituyentes del nitróxido (R^1 Y R^2), ya que tienen un efecto sobre el ángulo de enlace C-N-C que, al hacerse más grande, hace que el nitrógeno de la unión N-O tienda a cambiar

de una hibridación sp^3 a sp^2 , favoreciendo la formación de un enlace π lo que facilita la deslocalización del electrón libre. [64]

Cuando los nitróxidos presentan un hidrógeno en el carbono α al nitrógeno, se vuelven inestables, descomponiéndose de manera bimolecular a través de reacciones de desproporción, formando una hidroxilamina y una nitrona, mediante un mecanismo cíclico bimolecular. [65]

Algunos estudios han demostrado que la estabilidad de los nitróxidos acíclicos (*i.e.* SG1, TIPNO Y DEPN), se debe a la imposibilidad de rotación que tiene la unión C-N, debido a él volumen de los grupos sustituyentes, lo que hace que el hidrógeno α se encuentre en el lado opuesto del plano nodal del sistema π del enlace N-O, que no permite formar el estado de transición bimolecular cíclico necesario para la reacción de desproporción.

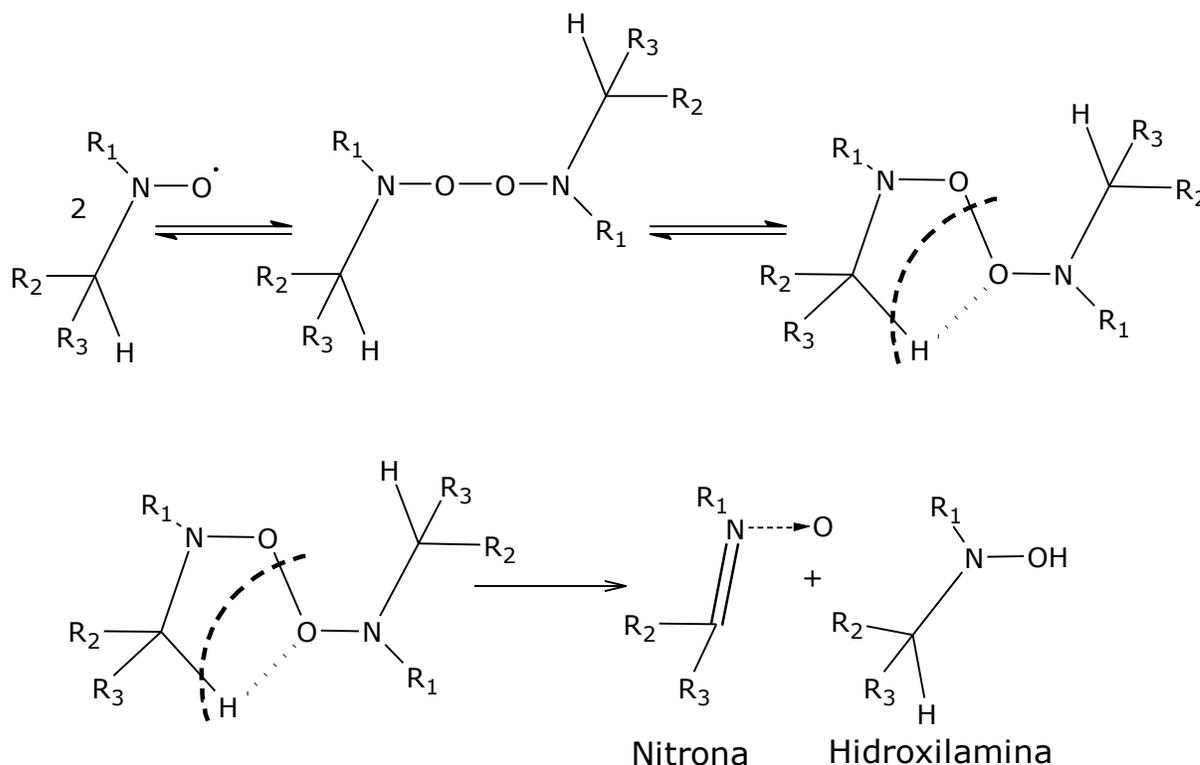


Figura 14. Descomposición bimolecular de nitróxidos.

2.6.1. Síntesis de nitróxidos.

La síntesis de nitróxidos se puede llevar a cabo por cuatro métodos diferentes.

El método más empleado es la oxidación de una amina secundaria, en presencia de un catalizador basado en vanadatos, molibdenatos o tungstatos en combinación con peróxido de hidrógeno para generar el nitróxido correspondiente.

El segundo procedimiento parte de hidroxilaminas, que pueden ser fácilmente oxidadas al respectivo nitróxido por el uso de un medio oxidante suave por ejemplo peróxido de níquel, dióxido de plomo, ferricianuro de potasio, etc.; en algunos casos puede aplicarse oxígeno como oxidante en ausencia de cualquier aditivo o de condiciones básicas.

Los nitróxidos también pueden prepararse por la reacción de nitronas con compuestos organometálicos (compuestos de Grignard y/o organolíticos), generando hidroxilaminas que pueden oxidarse directamente al nitróxido.

El último de los métodos es emplear nitronas directamente en la reacción de polimerización, las cuales generarán el nitróxido *in situ* para posteriormente obtener la alcoxiamina. [10] [66]

2.6.2. Diseño de nitróxidos para polimerizaciones controladas.

Durante los últimos 15 años el esfuerzo de diferentes grupos ha llevado al desarrollo de una gran variedad de nitróxidos diseñados para sistemas de polimerización controlada.

El factor clave en el desarrollo de estos controladores se encuentra en la energía de disociación del enlace (**B**ond **D**issociation **E**nergy (BDE) por sus siglas en inglés) de la unión NO-C de la especie durmiente (alcoxiamina). Si la energía de disociación es muy alta (alrededor de 540 kJ/mol para la

mayoría de los monómeros), usualmente la temperatura de una polimerización mediada por nitróxido debe encontrarse entre 100 °C a 130 °C, de lo contrario solo funcionarán como inhibidor de la polimerización. La BDE de la unión NO-C puede decrecer al aumentar el impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno correspondiente al nitróxido.

Se han desarrollado nuevos nitróxidos que han sido probados como controladores en sistemas de polimerización por radicales para diferentes monómero vinílicos. Algunos ejemplos se muestran en la Figura 15. [66]

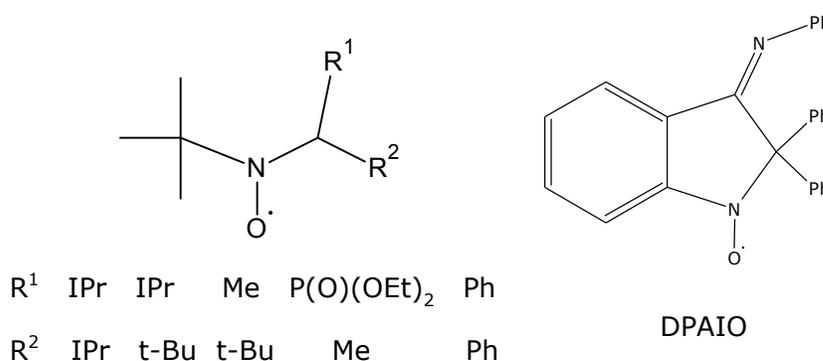


Figura 15. Ejemplo de diferentes estructuras de nitróxidos.

2.6.3. Síntesis de nitróxidos solubles en agua y su aplicación como controladores en polimerización por radicalica controlada.

La polimerización radicalica controlada también se ha extendido hacia monómeros hidrofílicos y ha adquirido una gran importancia en la preparación de polímeros y copolímeros que no pueden ser obtenidos directamente por otras técnicas “vivientes” (polimerización iónica).

Se han reportado ya algunos avances en esta área con diferentes controladores y monómeros hidrofílicos. [48] [67]

Este trabajo también estudia la polimerización de acrilamida en presencia de un controlador hidrofílico del tipo isoindolina (1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa) Figura 16).

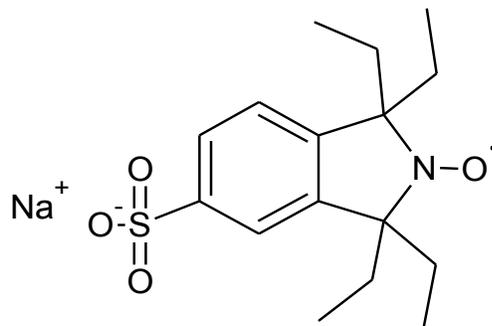


Figura 16. 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa).

CAPITULO III

Justificación e Hipótesis

3.1. Justificación

Los avances y desarrollos sobre el estudio y comprensión de los sistemas de NMP en dispersión acuosa desde su origen continúan siendo un tema de gran interés a nivel académico e industrial, lo que se ve reflejado en la cantidad de artículos, revisiones [76], [77], [78], [79], [80], patentes y algunos procesos comerciales derivados de esas patentes. No obstante, todavía se encuentran muchas interrogantes por resolver, aun con los continuos esfuerzos de los diferentes equipos de investigación (por ejemplo; Georges, Cunningham (Canadá), Charleux, Nicolas (Francia) principalmente) en la exploración del área. Aunque algunas de las técnicas mencionadas en la sección anterior han sido muy exitosas así como ingeniosas y sofisticadas, también han sido difíciles de implementar en forma práctica, o sólo son útiles para ciertos sistemas.

En el presente proyecto se abordan tres aspectos relacionados con los sistemas de NMP en dispersiones acuosa: 1) Reconocer las variables que afectan la estabilidad coloidal para sistemas vivos/controlados en medios heterogéneos, 2) El desarrollo y uso de un agente controlador que proporciona un balance hidrofílico e hidrofóbico para ser empleado en sistemas de polimerización en emulsión por NMP, 3) Estudió de la posibilidad del uso de los sistemas masa-suspensión como una ruta alternativa para los sistemas heterogéneos, así como el desarrollo de un modelo matemático robusto que permite estimar las condiciones cinéticas de una polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitroxidos.

3.2 Hipótesis.

Será posible reconocer las diferentes variables y mecanismos que permitan mejorar las características cinéticas de sistemas vivientes/controlados, a través de experimentos de polimerización en medios de dispersión acuosa (emulsión, masa-suspensión).

Estos estudios harán posible reconocer las diferentes variables y los mecanismos que permitan lograr la estabilidad coloidal en medios de dispersión acuosa de sistemas vivientes/controlados. Ya que éstos se encuentran íntimamente ligados, deben estudiarse en forma conjunta para lograr sistemas que presenten una estabilidad coloidal y simultáneamente propiedades vivientes/controladas.

3.3 Objetivo general.

Estudiar las variables que afectan las características vivientes/controladas para procesos de polimerización en sistemas en dispersión acuosa tales como emulsión y masa-suspensión.

3.4 Objetivos particulares.

- 1.- Llevar a cabo un estudio de las principales variables que afectan la estabilidad coloidal de la polimerización en emulsión vía radicalica controlada mediada por nitróxidos.
- 2.- A partir de los resultados obtenidos de la polimerización en emulsión en sistemas controlados mediados por nitróxidos, proponer el desarrollo de un nitróxido con carácter anfílico que permita llevar a cabo este tipo de polimerizaciones reduciendo los diferentes efectos de inestabilidad coloidal.

3.- A partir de los resultados obtenidos en los puntos anteriores se propone el estudio de los sistemas de polimerización masa-suspensión como un método alternativo para la síntesis de polímeros por polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos en sistemas de dispersión acuosa.

4.- A partir de los resultados obtenidos en el punto anterior se propone el desarrollo de un modelo matemático que permita estimar el comportamiento de este tipo de sistemas vivientes/controlados.

5.- Desarrollar un copolímero de estireno-co-acrilonitrilo debido a que ha sido ampliamente estudiado por otras técnicas con carácter viviente/controlado, mediante el proceso de polimerización masa-suspensión.

6.- Evaluar y estudiar la posibilidad de copolimerización de estireno-co-acrilonitrilo a través de radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos mediante la polimerización masa-suspensión.

CAPITULO IV

Desarrollo experimental

En la presente sección se describen los procedimientos, las formulaciones y las condiciones empleadas en las diferentes polimerizaciones así como en la síntesis del nitróxido.

4.1 Procedimiento general para la purificación de monómero de estireno y acrilonitrilo.

La purificación de los monómeros de estireno (99%-Aldrich) y de acrilonitrilo (99%-Aldrich), consta de un lavado en partes iguales de monómero y de una solución de hidróxido de sodio (ACS-Fermont) al 3% para remover el inhibidor, de un lavado con agua destilada y secando con cloruro de calcio (ACS-Fermont). Posteriormente se destila a vacío.

4.2 Equipo de polimerización para sistemas en emulsión y masa-suspensión.

Reactor de la marca Parr de 300 ml equipado con: mantilla de calentamiento con control de temperatura, termopozo, agitación mecánica con impulsor tipo turbina de 4 aspas a 45°, cilindro de adición y tubo de muestreo (ver Figura 18).

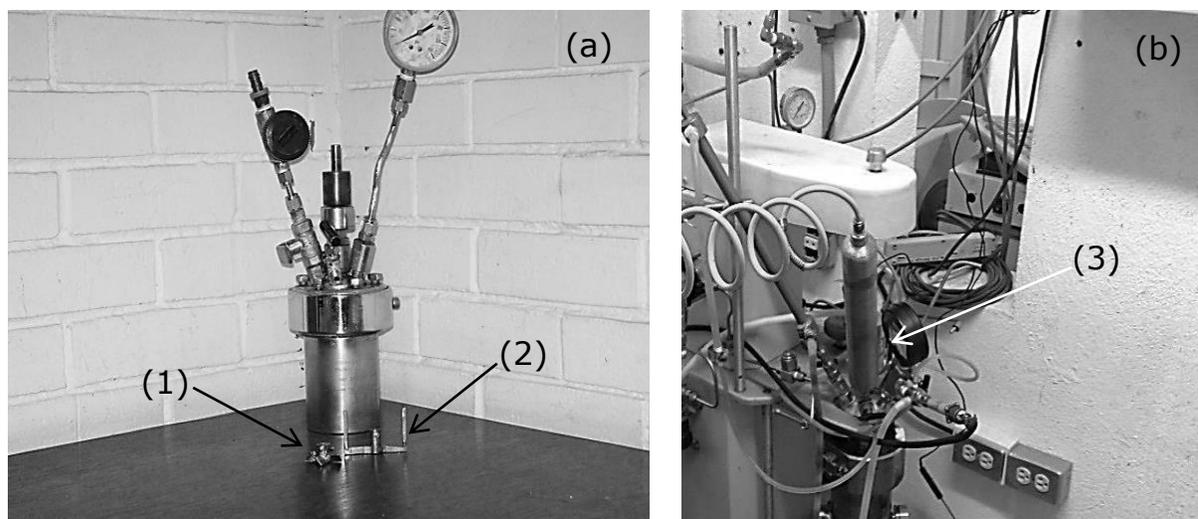


Figura 17. Equipo de polimerización empleando en las polimerizaciones en emulsión y masa-suspensión: a) Reactor con impulsores tipo turbina de 4 aspas a 45 ° (1) y tipo ancla (2); b) cilindro de adición (3).

4.3 Polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos por la técnica de polimerización en emulsión.

4.3.1 Reactivos:

Reactivo	Pureza	Marca
Monómero de estireno	ver sección 4.1	
2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi (TEMPO)	98%	Aldrich
Persulfato de potasio (KPS)	98%	Aldrich
Lauril sulfato de sodio (LSS)	99%	Aldrich
Meximul C-145		Mexochem
Aerosol MA-80 [©]		Cytec
Poli(vinil alcohol) M _w 85,000-124,000 (87-89 hidrólisis)		Aldrich
Hidróxido de sodio	ACS	Fermont
Cloruro de calcio	ACS	Fermont
Agua desionizada		

Tabla 1. Reactivos empleados en la polimerización radicalica controlada por TEMPO en emulsión

Con excepción del monómero de estireno, el resto de los reactivos se utilizan como se reciben.

4.3.2 Procedimiento de polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos por la técnica de polimerización en emulsión.

Las polimerizaciones de estireno para los casos de sistemas en emulsión se hicieron utilizando una relación molar de nitróxido e iniciador a 1.3 ($N/I = 1.3$) para dos casos en un sistema en continuo y en un sistema ávido de monómero (semicontinuo). Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr (ver Sección 4.2), el cual se encontraba cargado previamente con el agente de control disuelto en el monómero, el surfactante o mezcla de surfactantes y agua desionizada. Todos los reactivos se encontraban en presencia de una atmosfera de nitrógeno. Las polimerizaciones se desarrollaban a 130 °C con una velocidad de agitación de 250 rpm, una vez alcanzada esta temperatura se adicionó el iniciador (KPS) previamente disuelto en agua, a través de un cilindro de adición el cual se presurizaba con nitrógeno para forzar el flujo del reactivo hacia el interior del reactor. Las polimerizaciones se dejaban hasta por un máximo de 36 horas. Se colectaban muestras en intervalos de tiempos definidos para determinar conversión y la estabilidad del medio coloidal.

Para el caso de las polimerizaciones en semicontinuo se hicieron adiciones de volúmenes conocidos de monómero en intervalos de tiempos definidos siguiendo las mismas condiciones de operación que en el caso anterior.

4.4 Síntesis de nitróxido anfifílico.

4.4.1 Reactivos

Reactivo	Pureza	Marca
Ftaleimida	98%	Aldrich
Bromuro de bencilo	98%	Aldrich
Magnesio (granular)	98%	Aldrich
Bromuro de etilo	98%	Aldrich
Tetrahidrofurano (THF)	QP	Analytykal
Tolueno	QP	Analytykal
Hexano	QP	Analytykal
Bromuro de tetrabutilamonio (TBAB)	98%	Aldrich
Acetato de etilo	QP	Analytykal
Metanol	QP	Analytykal
Catalizador (Pd/C)	10%	Aldrich
Metanol	QP	Analytykal
Ácido fórmico	98%	Aldrich
Ácido sulfúrico fumante	65.5-68 % de SO ₃ libre	Aldrich
Bicarbonato de sodio	ACS	Fermont
Tungstato di-hidratado de sodio	99%	Aldrich
Peróxido de hidrogeno 30% v/v	RA	Reproquifin

Tabla 2. Reactivos empleados en la síntesis del 1, 1, 3, 3 tetraetilisindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa).

4.4.2 Equipos

Parrilla de agitación con calentamiento, baño de aceite, material de vidrio, termómetro, lámpara UV, evaporador rotatorio, bomba de vacío.

4.4.3 Procedimiento de síntesis del 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa).

La primera etapa en la síntesis del nitróxido isoindolínico, es la protección del grupo amina, esta se llevó a cabo por dos métodos como se verá a continuación:

Método tradicional: En este primer método en un matraz bola de 2 bocas equipado con refrigerante y termómetro se colocaron 10 mmoles (1.471 gr) de ftalimida y 10 mmoles (1.71 gr) de bromuro de bencilo, la reacción transcurrió por 4 horas a reflujo (170°C) con agitación vigorosa en un baño de aceite, el progreso de la reacción se fue siguiendo por placa cromatográfica, hasta alcanzar la máxima conversión. Una vez obtenida la bencil-ftalimida se le determina el punto de fusión en un equipo Fisher-Johns. El producto sintetizado se purificó por arrastre con vapor para eliminar el exceso de bromuro de bencilo y después se recristalizó de ácido acético glacial [81]. Obteniendo un rendimiento del 80 % (1.89 gramos (8 mmoles)).

Método microondas: En una relación estequiométrica de 1:1 se hace reaccionar el anhídrido ftálico y la bencilamina para obtener la bencilftalimida. Esta reacción se llevó a cabo en un equipo de microondas de la marca CEM modelo Explorer hybrid-microwave synthesis system (ver Figura 19). La mezcla de reacción se colocó dentro de un tubo de reacción para microondas, la reacción se desarrolló en dos etapas la primera se realizó a una temperatura de 150 °C a una potencia de 150 W, con una presión de 99 psi por un tiempo de 2 minutos la segunda etapa se realizó a 165 °C a una potencia de 98 W, con una presión de 250 psi por un tiempo de 10 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se procedió con su caracterización [82] [83] [84]. Con un rendimiento del 99.8% (1.28 g (5.4 mmoles))

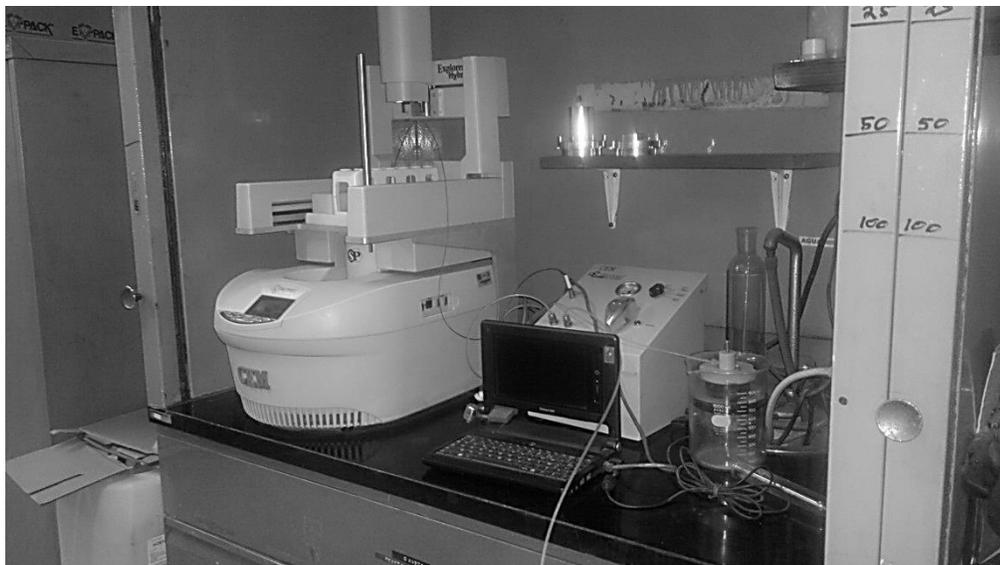


Figura 18. Equipo de reacción de Microondas.

La segunda etapa en la síntesis del nitróxido es la sustitución de los carbonilos de la bencilftalimida por etilos. Esta etapa se llevó a cabo mediante el uso de reactivos de Grignard. El reactivo de Grignard se sintetiza a partir de bromuro de etilo con viruta de magnesio en presencia de THF anhidro en un ambiente seco y bajo una atmosfera de nitrógeno. La razón empleada en la tetraetilación es de 9 equivalentes (72 mmoles (7.84 gramos) bromuro de etilo y 72 mmoles (1.74 gramos) magnesio) de reactivo de Grignard a 1 equivalente (1.89 gramos) de bencilftalimida. La bencilftalimida se disolvió previamente en tolueno anhidro (50 mL), esta solución se agregó por goteo de una hora al reactivo de Grignard con agitación intensa, la reacción se monitoreó por cromatografía de capa fina; el tiempo de reacción fue de 6 horas. [85] [86]

El producto obtenido de la reacción de tetrasustitución se diluyó en hexano (500 mL) y se pasó inicialmente por Celita haciendo enjuagues con hexano (3 x 100 mL). Se obtuvo una pasta morada, la cual se disolvió en hexano y se pasó a través de una columna de alúmina (actividad 1) usando como eluyente hexano. Posteriormente se evaporó el hexano y se obtuvo un aceite

de color rojo y después se forman cristales del mismo color. Una vez obtenidos los cristales se procede con su caracterización. Esta etapa en la obtención del nitróxido isoindolínico es la más crítica ya que se obtienen rendimientos muy bajos del 30% (0.77 gramos (24 mmoles)).

La tercera etapa en la síntesis del nitróxido fue la desprotección de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina, la cual generó una amina secundaria; esta desprotección se hizo con una solución de metanol/ácido fórmico al 4.4% v/v (470 mL) en presencia de un catalizador de carbón/paladio al 5% (5 g), estas cantidades fueron las usadas para la hidrogenación de 4.7 g (14.6 mmoles) de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, la reacción fue de 2 horas y se siguió por TLC. El producto obtenido se pasó a través de Celita y se obtuvo una solución amarilla el disolvente se extrae por vacío. El sólido obtenido se disolvió en 200 mL de agua destilada y se llevó hasta un pH 13 agregando solución de sosa al 10%, el producto se extrajo con éter anhidro se evaporó el disolvente y el producto obtenido fueron cristales de color amarillo [87]. Con un rendimiento del 90% (3 gramos (13.1 mmoles))

La penúltima etapa es la sulfonación de la tetraetilisoindolina. En un matraz bola (50 mL) sumergido en un baño de hielo se colocaron 3 mmol (0.69 gramos) de tetraetilisoindolina la cual reaccionó con 7.5 mmol (0.735 gramos) de ácido sulfúrico fumante los cuales se agregaron por goteo mediante jeringa, con agitación vigorosa y a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición se colocó en un baño de aceite y se calentó hasta 90 °C por dos horas. Se dejó enfriar la mezcla y se colocó lentamente hielo-agua dentro del matraz de reacción. La solución acuosa se neutralizó con bicarbonato de sodio y se extrajo con éter para eliminar la amina que no hubiera reaccionado. La solución acuosa se saturó con cloruro de sodio y se extrajo el agua con un evaporador rotatorio, el producto se secó al alto vacío. Una vez seco el producto se hicieron extracciones con 20 mL de etanol

caliente y seco. La solución de etanol se evaporó a sequedad con un evaporador rotatorio [88]. Alcanzando un rendimiento del 85% (2.5 mmoles (0.85 gramos))

El último paso es la oxidación de la amina y ésta se realizó disolviendo el sulfonato de la tetraetilisoindolina en presencia de 5 mmol (0.42 gramos) de bicarbonato de sodio y 0.2 mmol (0.06 gramos) de tungstato de sodio dihidratado más 20 mmol (2.5 mL) de peróxido de hidrógeno al 30% v/v. La mezcla de reacción se dejó reaccionando por 48 horas; ésta dio una solución amarillo claro. Se extrajo el disolvente en un evaporador rotatorio usando una línea de alto vacío. El sólido obtenido se lavó 2 veces con 20 mL de etanol. La solución de etanol se evaporó y dio un líquido de color anaranjado muy higroscópico que es el 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa) en la figura 20 se muestra el nitróxido sintetizado [88]. Dado a que es un compuesto muy higroscópico no fue posible determinar el rendimiento de la oxidación.

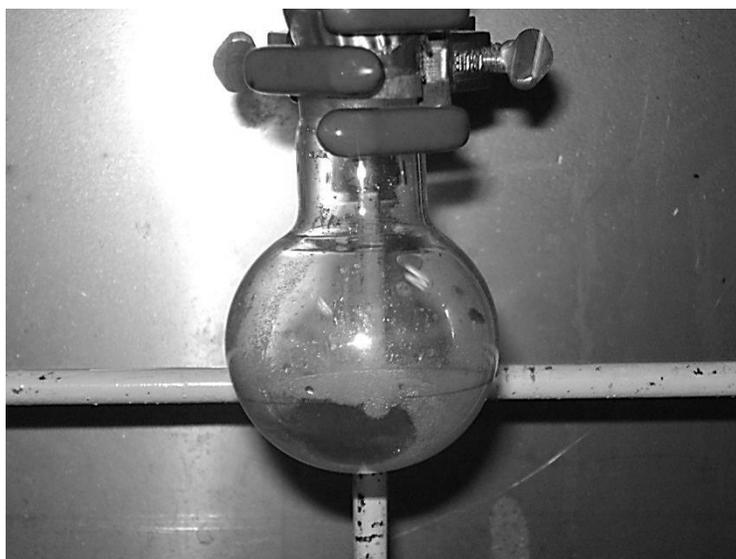


Figura 19. 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5-sulfonato de sodio (TEIOSNa).

4.5 Polimerización radicalica controlada de poliacrilamida en presencia de TEIOSNa

4.5.1 Reactivos

Reactivo	Pureza	Marca
Persulfato de potasio (KPS)	ACS	Aldrich
Agua desionizada		
Acrilamida	98%	Aldrich
TEIOSNa		

Tabla 3. Reactivos empleados en la polimerización radicalica controlada de poliacrilamida en presencia de TEIOSNa

Los reactivos se emplean como se reciben.

4.5.2 Procedimiento de polimerización radicalica controlada de poliacrilamida en presencia de TEIOSNa.

La polimerización radicalica controlada de acrilamida en presencia de TEIOSNa se desarrolló de la siguiente manera. El M_{nteo} que se buscaba era alrededor de 8000 g/mol, con una relación molar nitróxido a iniciador de 1.3 ($N/I=1.3$); desafortunadamente, como se verá en el siguiente capítulo de análisis y discusión de resultados, se explica él porque se obtuvo un M_n bajo.

La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr (ver Sección 4.2) el cual se encontraba cargado con el monómero de acrilamida, el agua desionizada en un atmosfera de nitrógeno con una velocidad de agitación de 250 rpm, una vez alcanzada la temperatura de 130 °C se adicionó el iniciador de persulfato de potasio (KPS) para dar comienzo a la polimerización, la reacción transcurrió por 10 horas. Al cabo de este tiempo se precipitó la poliacrilamida en metanol y se realizó su caracterización para su posterior uso como macroiniciador en polimerizaciones vivientes/controladas para estireno en sistemas en emulsión. En la Tabla 4 se muestra la formulación empleada para esta polimerización.

Reactivos	Cantidades
Agua desionizada	95 g
Monómero acrilamida	5 g
Iniciador KPS	0.123 g
TEIOSNa	0.207 g

Tabla 4. Formulación de Polimerización de acrilamida en presencia de TEIOSNa.

4.6 Polimerización radicalica/controlada de estireno en presencia de macroiniciador anfifílico por polimerización en emulsión *ab initio*

4.6.1 Reactivos

Reactivo	Pureza	Marca
Macroiniciador	ver sección 4.5	
Monómero de estireno	ver sección 4.1	
Aerosol MA-80 [©]		Cytec
Agua desionizada		

Tabla 5. Reactivos empleados en la polimerización radicalica/controlada en presencia de un macroiniciador anfifílico.

El surfactante y el agua desionizada se emplean como se reciben.

4.6.2 Procedimiento de polimerización radicalica/controlada de estireno en presencia de macroiniciador anfifílico por polimerización en emulsión ab initio.

La polimerización radicalica/controlada para estireno en presencia de un macroiniciador de carácter anfifílico para polimerizaciones en emulsión se llevó a cabo en un reactor Parr (ver Sección 4.2) previamente cargado con agua desionizada, el macroiniciador anfifílico y el surfactante Aerosol MA-80, bajo una atmosfera de nitrógeno con una velocidad de mezclado de 250 rpm.

Una vez que se alcanza la temperatura de polimerización (130 °C) se adiciona el monómero de estireno a través de un cilindro de adición presurizado con nitrógeno para forzar el flujo del monómero hacia el interior del reactor. La polimerización transcurrió por un periodo de 10 horas; durante el cual no se tomaron muestras de cinética debido al reducido volumen de reacción empleado durante la polimerización. En la Tabla 6 se muestra la formulación empleada para este sistema.

Reactivos	Cantidades
Agua desionizada	95 g
Macroiniciador	0.05 g
Monómero de estireno	4.95 g
Aerosol MA-80	0.5 g

Tabla 6. Formulación para polimerización radicalica/controlada de estireno en presencia de macroiniciador anfifílico.

4.7 Polimerización radicalica controlada de estireno por las técnicas de masa y masa-suspensión.

4.7.1 Reactivos

Reactivo	Pureza	Marca
Monómero de estireno	ver sección 4.1	
2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi (TEMPO)	98%	Aldrich
Dibenzoil peróxido (BPO)	98%	Aldrich
Tert-butil peróxibenzoato (TBPB)	98%	Aldrich
Poli(vinil alcohol) M_w 85,000-124,000 (87-89 hidrólisis)		Aldrich
Agua desionizada		

Tabla 7. Reactivos empleados en la polimerización en masa y masa-suspensión controlada en presencia de TEMPO.

Con excepción del monómero el resto de los reactivos se usan como se reciben.

4.7.2 Equipo

4.7.2a Sistema de polimerización en masa.

Baño de calentamiento equipado con: aceite de silicón, agitación mecánica, banda de calentamiento con control de temperatura y montado sobre una parrilla de agitación. Viales de vidrio claro tipo **I** con diámetro de 22.7 mm x 78 mm, capacidad 20 mL, con tapa de aluminio con septum y barra magnética con cubierta de teflón (ver figura 20).

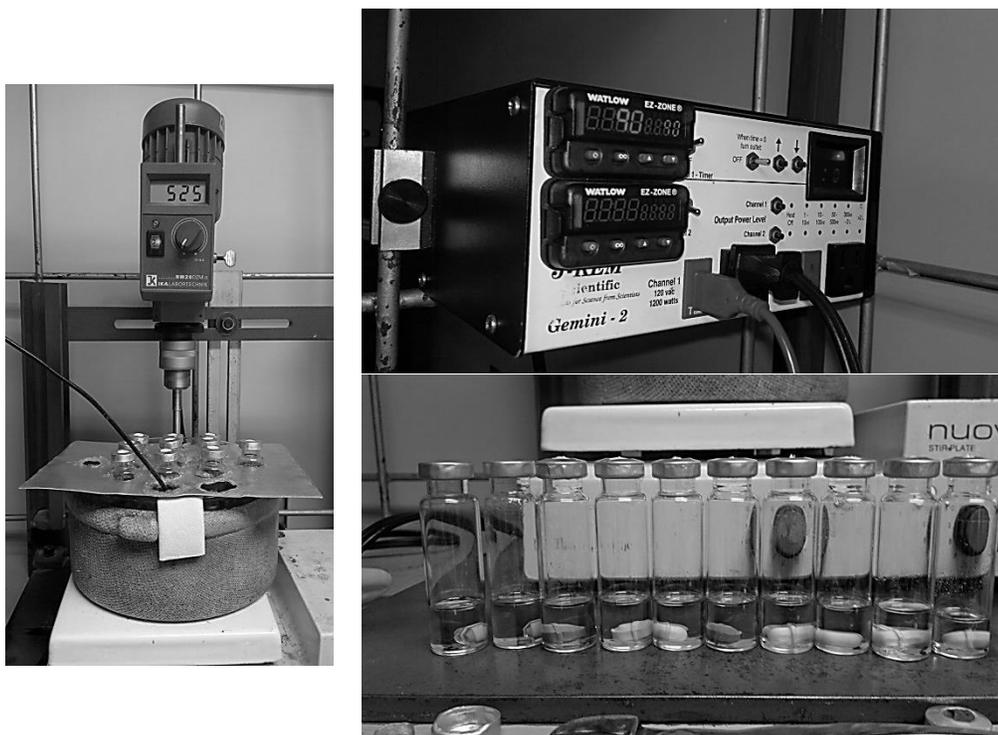


Figura 20. Equipo de polimerización en masa

4.7.3 Procedimiento de polimerización radicalica controlado de estireno a 130 °C.

4.7.3a Polimerización de estireno en masa.

La polimerización de estireno se desarrolló variando la relación molar de iniciador y nitróxido (N/I) en tres diferentes niveles 0.9, 1.1 y 1.3. La concentración de nitróxido (0.0227 mol/L) se mantuvo constante para todos los casos, mientras que la concentración de iniciador se fue variando (0.0252, 0.0206, 0.0174 mol/L). Las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio sellados y purgados con nitrógeno, los viales tenían un diámetro de 22.7 mm de diámetro, se sumergieron en un baño de aceite a 90 °C por 45 minutos y después se incrementó la temperatura hasta 130 °C usando una rampa de 2.7 °C/min. La reacción continuó hasta una conversión del 90%. Se tomaron muestras en intervalos de tiempo definidos, bajando la temperatura y el producto fue colectado por precipitación con metanol. La Figura 20, muestra el sistema de polimerización empleado en esta etapa.

4.7.3b Polimerización de estireno en masa-suspensión.

Para este caso las relaciones de nitróxido e iniciador se variaron en dos niveles: 0.9 y 1.3. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr (ver Sección 4.2) el cual se encontraba cargado previamente con el agente de control (**N1**) que se disolvió en el monómero de estireno para luego crear una atmósfera de nitrógeno; una vez que se alcanzó la temperatura de 90°C se agregó el iniciador (BPO) para comenzar la polimerización. La temperatura se mantuvo a 90 °C por 45 minutos con una velocidad de agitación de 80 rpm; después de este tiempo la temperatura del reactor se incrementó hasta 130 °C con una velocidad de calentamiento de 2.7 °C/min. La reacción en masa continuó hasta alcanzar una conversión del 20% determinada por gravimetría. A esta conversión se realizó la adición del medio de suspensión, que consiste en una solución de poli(vinil

alcohol)/agua en una relación 1:99, lo que da como resultado la dispersión de la mezcla de reacción en una fase continua con una relación de 60/40 (fase continua/fase dispersa), y la reacción continúa hasta por encima del 80% de conversión. El medio de suspensión se agregó a través de un cilindro de adición, el cual se presurizó con nitrógeno para así forzar el flujo del contenido del cilindro hacia el interior del reactor. La temperatura del medio de suspensión al tiempo de la adición fue de 90 °C. Una vez adicionado el medio de suspensión se incrementó la velocidad de agitación de 80 rpm a 250 rpm en el reactor. Debido a la significativa diferencia de temperaturas entre el agente de suspensión (90 °C) y el medio de reacción (130 °C) una disminución temporal en la temperatura de la mezcla de reacción se presentó (bajando entre 95–98°C) debido a la adición del agente de suspensión. Se alcanzó una vez más la temperatura de 130 °C en el reactor después de 5 minutos. Al final de la reacción de polimerización el producto se purificó y se caracterizó.

4.7.4 Procedimiento de polimerización radicalica controlada en masa-suspensión a 140 °C.

Para este caso se empleó una razón molar de nitróxido a iniciador de 1.3.

El procedimiento y algunas de las condiciones empleadas en el desarrollo de este experimento son las mismas a las descritas en la sección anterior. A continuación se mencionan las condiciones que cambiaron para este experimento:

- Velocidad de calentamiento de 90 °C a 140 °C fue de 3.3 °C/min.
- La adición del medio de suspensión se hizo alcanzada la conversión del 40% en la polimerización en masa.

En la Tabla 8a y 8b se muestran las formulaciones empleadas para la polimerización controlada (masa-suspensión) a 140 °C.

Polimerización en masa	
M_{nteorico} (g/mol)	40,000
[NOX]/[INI]	1.3
Reactivos	Concentración gmol/L
Estireno	8.7
TEMPO	0.0277
BPO	0.0174

Tabla 8a. Formulación empleada para el sistema de masa a 140 °C

Polimerización en Suspensión	
% de fase dispersa	40
% de fase continua (H ₂ O/PVA)	60
M_w PVA	85,000 – 124,000
% hidrólisis	87 – 89
% PVA	1
% H ₂ O	99

Tabla 8b. Formulaciones empleadas para las polimerizaciones en suspensión a 140 °C.

4.7.5 Procedimiento polimerización en masa-suspensión para dos iniciadores.

Para este caso al igual que en la sección anterior se partió de una relación molar de N/I= 1.3 por ser la que mejores resultados presento para llegar a una razón final de N/ (I₁+I₂). La etapa de polimerización en masa se desarrolló con una concentración molar de nitróxido de 0.0277 M y una concentración molar de iniciador (I_{1BPO}) de 0.0174 M bajo las mismas condiciones de operación a las descritas en los casos anteriores para la etapa de polimerización en masa. Una vez alcanzada una conversión del 20% se agregó el segundo iniciador (I_{2TBPB}) con una concentración molar de 0.0086 M al mismo tiempo se incrementó la temperatura del reactor hasta alcanzar 140 °C con una rampa de calentamiento de 3.3 °C/min. Se dejó reaccionar

por un intervalo de 5 minutos a esta temperatura y posteriormente se adicionó el medio de suspensión siguiendo el procedimiento antes descrito para la etapa de polimerización en suspensión. Se continuó la polimerización hasta una conversión cercana al 80%. La Tabla 9a y 9b muestran la formulación empleada para el caso de dos iniciadores.

Polimerización en masa	
Mn _{teórico} (g/mol)	40,000
[NOX]/[I _{1BPO}]	1.3
Reactivos	Concentración g/mol/L
Estireno	8.7
TEMPO	0.0277
BPO	0.0174
[NOX]/[I _{1BPO} + I _{2TBPB}]	0.87
TBPB	0.0086

Tabla 9a. Formulación empleada para el sistema de masa-suspensión para dos iniciadores.

Polimerización en Suspensión	
% de fase dispersa	40
% de fase continua (H ₂ O/PVA)	60
M _w PVA	85,000 – 124,000
% hidrólisis	87 – 89
% PVA	1
% H ₂ O	99

Tabla 9b. Formulación para polimerización en masa-suspensión para alcanzar una razón final de N/I= 0.87.

4.8 Síntesis de copolímero por radicalica viviente/controlada de (estireno-co-acrilonitrilo) para sistemas en masa-suspensión.

4.8.1 Reactivos

<i>Reactivo</i>	<i>Pureza</i>	<i>Marca</i>
Monómero de estireno	Ver sección 4.1	
Monómero de acrilamida		
2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oxi (TEMPO)	98%	Aldrich
Dibenzoil peróxido (BPO)	98%	Aldrich
Poli(vinil alcohol) M_w 85,000-124,000 (87-89 hidrólisis)		Aldrich
Agua desionizada		

Tabla 10. Reactivos empleados en la copolimerización de (estireno-co-acrilonitrilo) por radicalica/viviente controlada mediada por TEMPO por la técnica de masa-suspensión.

Con excepción de los monómeros, el resto de los reactivos se utilizan como se reciben.

4.8.2 Procedimiento de copolimerización radicalica viviente/controlada de estireno-co-acrilonitrilo.

Al igual que en los casos anteriores se empleó una razón de $N/I = 1.3$. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr (ver sección 4.2) el cual se encontraba cargado previamente con el agente de control (**N1**). Se disolvió en el monómero de estireno y se creó una atmosfera de nitrógeno, una vez que se alcanzó la temperatura de 90°C se agrega el iniciador (BPO) para comenzar la polimerización. La temperatura se mantuvo a 90 °C por 45 minutos con una velocidad de agitación de 80 rpm; después de este tiempo la temperatura del reactor se incrementó hasta 130 °C con una velocidad de calentamiento de 2.7 °C/min. La reacción en masa del monómero de estireno continuó hasta alcanzar una conversión del 20% determinada por

gravimetría. A esta conversión, se adicionó el monómero de acrilonitrilo y treinta minutos después se agrega el medio de suspensión, que consiste en una solución de poli(vinil alcohol)/agua en una relación 1:99, lo que da como resultado la dispersión de la mezcla de reacción en una fase continua con una relación de 60/40 (fase continua/fase dispersa), y la reacción continua hasta una conversión cercana al 90%. El medio de suspensión se agregó mediante el uso de un cilindro de adición, el cual se presurizó con nitrógeno para así forzar el flujo del contenido del cilindro hacia el interior del reactor. La temperatura del medio de suspensión al tiempo de la adición fue de 90 °C. Una vez adicionado el medio de suspensión se incrementó la velocidad de agitación de 80 rpm a 250 rpm en el reactor. Debido a la significativa diferencia de temperaturas entre el agente de suspensión (90 °C) y el medio de reacción (130 °C) se presentó una disminución temporal en la temperatura de la mezcla de reacción (bajando entre 95–98°C) debido a la adición del agente de suspensión. Después de un periodo de 5 minutos se volvió alcanzar una vez más la temperatura de reacción de 130 °C. Al final de la reacción de polimerización el producto se purificó y caracterizo. En la Tabla 11a y 11b se muestra la formulación empleada para la copolimerización

Polimerización en masa	
M _{teórico} (g/mol)	40,000
[NOX]/[INI]	1.3
Reactivos	Concentración
Estireno	80% p/p
Acrilonitrilo	20% p/p
TEMPO	0.0277 g/mol
BPO	0.0174 g/mol

Tabla 11a. Formulación para copolimerización en masa por radicalica controlada mediada por nitroxidos.

Polimerización en Suspensión	
% de fase dispersa	40
% de fase continua (H ₂ O/PVA)	60
M _w PVA	85,000–124,000
% hidrólisis	87–89
% PVA	1
% H ₂ O	99

Tabla 11b. Formulación para copolimerización en masa-suspensión por radicalica controlada mediada por nitróxidos.

4.9 Técnicas de caracterización empleadas para sistemas de polimerización radicalica viviente/controlada y síntesis de nitróxidos.

En esta sección se describen de manera muy breve las diferentes técnicas de caracterización usadas en el presente trabajo.

Algunas de ellas como las técnicas de cromatografía en capa fina, de espectroscopia de masas e infrarrojo y las técnicas de resonancia de hidrógeno y de carbono así como la resonancia paramagnética de electrón se emplearon en la caracterización de la síntesis de la isoindolina tetrasustituida.

Mientras que el resto de las técnicas nos permitió evaluar el comportamiento controlado de los polímeros sintetizados, aunque hay que mencionar que mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de hidrógeno es posible demostrar la incorporación del nitróxido a la cadena de polímero así como la composición de los copolímeros obtenidos.

4.9.1 Cromatografía de capa fina (TLC)

La cromatografía en capa fina (TLC por sus siglas en inglés) es una técnica que permite: i) determinar el grado de pureza de un compuesto, ii) comparación entre muestras, iii) seguimiento de reacciones. Se usa un adsorbente que puede ser sílice o alúmina con un tratamiento especial para ser extendida en placas de vidrio o aluminio y una mezcla de disolventes que permiten separar los componentes de una mezcla dependiendo de su polaridad.

4.9.2 Espectroscopia de infrarrojo.

En el espectro electromagnético la región del infrarrojo (IR) se localiza justo por debajo de la región de luz visible y por encima de las microondas y de las frecuencias de radar. Los espectros de infrarrojo suelen operar en el medio de esta región a longitudes de onda de 2.5×10^{-4} cm a 25×10^{-4} cm, correspondiendo a energías entre 1.1 y 11 kcal/mol.

Dado que cada frecuencia absorbida por una molécula corresponde a un movimiento molecular específico es posible determinar qué tipos de enlaces están presentes en la molécula.

- 1) Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- 2) Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como huellas digitales de dicha sustancia.
- 3) Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros de infrarrojos.

- 4) A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
- 5) Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de los componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varios componentes.
- 6) Es una herramienta de análisis no destructiva.
- 7) El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos. [68] [69]

Esta técnica se empleó en la caracterización de los productos obtenidos de la síntesis del TEIOSNa y se corrieron en un espectrofotómetro FTIR/FTFIR Spectrum 400 de la marca Perkin Elmer, ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) en el edificio "B" Facultad de Química-UNAM.

4.9.3 Resonancia Magnética Nuclear (NMR).

Los núcleos que tienen masa impar o número atómico impar tienen un momento magnético.

Cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos se orientan a favor y en contra del campo magnético generando dos niveles energéticos para núcleos con spin nuclear de un medio.

La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , dependen de la fuerza del campo magnético aplicado. Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados, para spines igual a $\frac{1}{2}$.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico se irradia brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de

espín basal (α) son promovidos al estado de mayor energía β . Esta radiación se encuentra en la región de las radio frecuencias (rf) del espectro electromagnético, cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre los estados del espín (α y β) y del ambiente químico que los rodea. Estas señales se registran en un gráfico de frecuencia contra intensidad, que es llamado espectro de NMR. Hoy en día los equipos de NMR trabajan en campos magnéticos de 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 MHz [89].

Los niveles de energía pueden expresarse en términos de las radio frecuencias del campo magnético aplicado, pero se ha definido una escala relativa del campo magnético, (δ) (ppm) que se mide desde la frecuencia de referencia de una muestra de tetrametilsilano (TMS) (dividida entre la intensidad del campo magnético).

El desplazamiento químico en los espectros depende del ambiente químico de la muestra y es una característica esencial para la interpretación de las estructuras.

La resonancia de hidrógeno (^1H) se utiliza para determinar la estructura y la vecindad con otros átomos de hidrógeno mediante los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno. Y la resonancia magnética de ^{13}C determina la estructura carbonada de los compuestos y es una técnica fundamental en el análisis químico actual.

La técnica se usó en la caracterización de los productos obtenidos del nitróxido anfílico y estas fueron corridas en un equipo Unity Inova de 300 MHz de la marca Varian ubicado en la USAI en el edificio "B" Facultad de Química-UNAM.

También fue empleada en la caracterización de los polímeros y copolímeros sintetizados y estos se corrieron en los siguientes equipos Eclipse de 300 MHz con probe líquidos de 5 mm de la marca Jeol y Avance III de 500 MHz

con probe de líquidos de 5 mm de la marca Bruker ubicados en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

4.9.4 Cromatografía de exclusión de tamaño (SEC).

La cromatografía de exclusión de tamaño (SEC por sus siglas en inglés, nomenclatura recomendada por la IUPAC [70]), apareció a finales de la década de los 50's e inicialmente fue nombrada cromatografía de permeación por geles (GPC por sus siglas en inglés) o cromatografía de filtración por geles (GFC por sus siglas en inglés) empleado en el análisis de biopolímeros hidrofílicos y proteínas.

Esta técnica ha adquirido una gran importancia en la caracterización de macromoléculas en áreas como los polímeros y la bioquímica, se utiliza para determinar la distribución de pesos moleculares, las distribuciones de composición química (*i.e.* copolímeros, proteínas), el grado de ramificación en polímeros, la identificación de aditivos presentes en un polímero, así como en el pretratamiento de biopolímeros, etc.

El método SEC es en esencia un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia o *performance* (HPLC por sus siglas en inglés), con columnas conteniendo un relleno poroso, por las cuales las moléculas de la muestra son separadas por su tamaño, definido por su radio hidrodinámico, éstas pueden o no entrar en los poros de la fase estacionaria. Las moléculas más pequeñas se difunden hacia los poros por medio de movimientos Brownianos, cuanto más pequeño sea el tamaño de las moléculas mayor será el número de poros en los que puedan entrar y por lo tanto mayor el camino que tendrán que recorrer en la columna, en consecuencia necesitaran más tiempo para salir de la columna. A este tiempo se le conoce como tiempo de retención.

Existen diferentes tipos de detectores y se han clasificado en dos grupos principalmente: detectores sensibles a la concentración (índice de refracción

y luz ultravioleta) y sensibles a la masa molecular (peso molecular (dispersión de luz y viscosimetría)). [71] [72] [73]

La Figura 21, muestra un cromatograma típico de SEC.

Las muestras se corrieron en un equipo Waters Chromatographer Alliance 2695 equipado con dos detectores un Water UV 996 (248 nm) y un Waters 2414 IR (índice de refracción) y dos columnas HP linear line Mixed C, ubicados en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA).

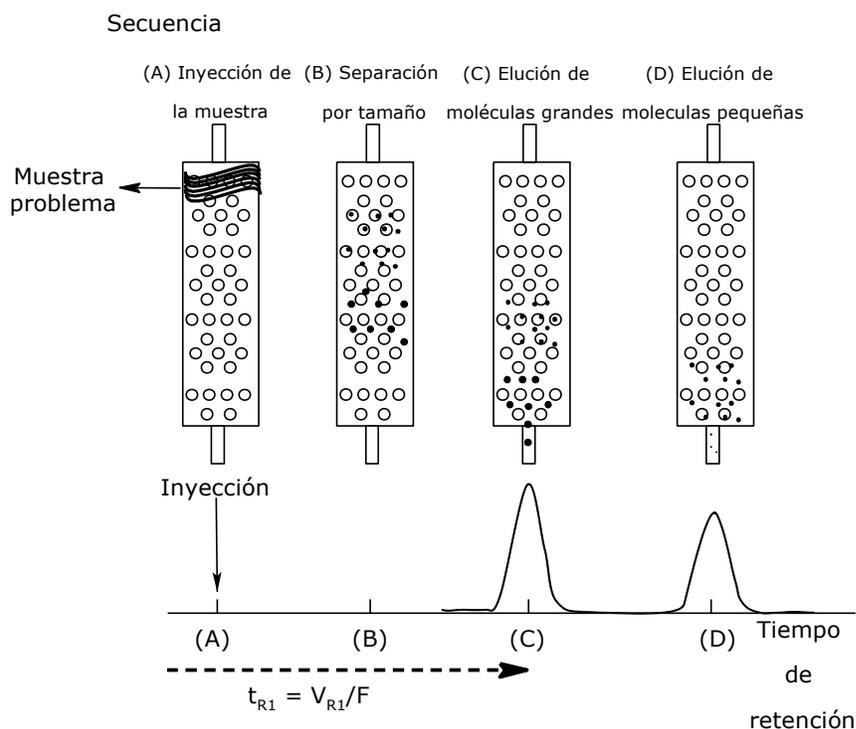


Figura 21. Cromatograma SEC (curva de elución de concentraciones)

4.9.5 Determinación de tamaño de partícula.

El tamaño promedio de partícula y su distribución son el resultado de la formación y crecimiento de las partículas durante el proceso de polimerización.

La distribución del tamaño de las partículas proporciona información valiosa en la industria de las pinturas, adhesivos, textiles, alimentaria, polímeros de ingeniería, etc.

Muestras con tamaños de partícula grandes y distribuciones amplias dan lugar a películas no uniformes, quebradizas y con poco brillo mientras que tamaños de partícula pequeños y distribuciones estrechas favorecen la uniformidad de las películas y el brillo, pero traen como consecuencia un aumento en la viscosidad, así como cambios importantes en el comportamiento reológico del producto. El tamaño de partícula y su distribución están determinados por la cantidad de surfactante, velocidad de agitación y tipo de proceso (lotes, semilotes o continuo).

Se dispone de dos métodos para la determinación del tamaño y la distribución de las partículas.

Métodos directos: son aquéllos en los cuales se separan las partículas visualizadas en fracciones por tamaño o por peso referente a una escala.

Métodos indirectos: Se basan en la medición de una propiedad física (ejemplo volumen equivalente, volumen de sedimentación, masa, densidad, viscosidad, adsorción, etc.) relacionada con el tamaño de las partículas.

Entre los métodos directos están el método de retención por tamices y el microscópico.

4.9.5a Determinación de tamaño de partícula por tamizado.

En el presente trabajo se empleó el método de retención por tamices en el cual las partículas sólidas pasan a través de una serie de mallas de distintos tamaños, donde se van separando las fracciones, presentando un máximo y un mínimo del tamaño de partícula. Las mallas industriales están tejidas de diferentes materiales como: cuero, plástico o metal. La medida estándar de

las mallas se expresa en abertura por área (ej. 4 in-400 mallas (abertura/in²)) y la apertura de malla más pequeña disponible es 1 μm . Las mallas más finas están entre 150-200 aunque no se usan comúnmente, porque se prefieren otros métodos de separación más económicos para partículas más finas (sedimentación elutriación). [74]

4.9.6 Espectrometría de masas.

La espectrometría de masas proporciona la masa molecular e información importante sobre la estructura molecular, utilizando una pequeña cantidad de sustancia. La espectrometría de masas de alta resolución puede proporcionar la fórmula molecular real. La técnica de impacto electrónico para la ionización de una muestra consta en bombardear la muestra con un flujo de electrones acelerados de alta energía. Además de ionizar a las moléculas, el impacto de un electrón de alta energía puede romperlas. Este proceso de fragmentación produce una mezcla de iones característicos, cargados positivamente que son atraídos a la placa del acelerador cargada negativamente, que tiene un colimador que permite el paso de algunos iones a través de ella.

Las partículas cargadas pasan a través de un campo magnético, que hace que se desvíe de su trayectoria. La trayectoria del ión más pesado se desvía menos que la de un ión más ligero. El radio de curvatura exacto de la trayectoria de un ión depende de la relación masa/carga (m/z). Donde m es la masa del ión en una (unidad de masa atómica) y z (la carga). La mayoría de los iones tiene una carga de +1, por lo que su desviación tendrá un radio de curvatura que dependerá sólo de su masa.

La señal del detector es proporcional al número de iones que inciden en él. Mediante la variación del campo magnético, el espectrómetro explora todas las posibles masas de iones y registra un gráfico del número de iones correspondientes a cada m/z . [69]

El equipo empleado fue un Waters, modelo Synapt GS-2, modo de ionización electrospray, temperatura de la cámara de ionización 100 °C, voltaje del capilar 3.00 kV, intervalo de masas 50-2500 u, detección de iones positivos. Ubicado en la USAI Facultad de Química-UNAM.

4.9.7 Resonancia de spin electrónico (ESR).

La resonancia de spin electrónico ESR por sus siglas en inglés (**E**lectron **S**pin **R**esonance) es otro tipo de espectroscopia similar a la NMR, sin embargo difiere en dos puntos. En primer lugar, la frecuencia de resonancia para los electrones a una fuerza de campo determinada es mucho mayor que para los núcleos atómicos. Esto exige modificaciones del aparato para aplicarlo al trabajo de ESR. Además los electrones ofrecen mucha mayor resistencia a la inversión de su spin que los núcleos atómicos.

Cuando los electrones se aparean para dar orbitales estables, los orbitales inferiores están totalmente llenos, con dos electrones de spin opuestos en cada uno. Por lo tanto, un electrón no puede invertirse sin que se le ascienda a un estado excitado el cual exige considerablemente más energía que la proporcionada por la técnica de resonancia magnética.

Consecuentemente, sólo los electrones desapareados responden a la resonancia magnética. Esto hace evidente a cualquier radical libre en la resonancia magnética. Por lo tanto, el uso principal de ESR es el de señalar la presencia de radicales libres durante las reacciones químicas y determinar las estructuras de especies que son radicales. [75]

El equipo empleado fue un espectrómetro modelo Elexys E500 de la marca Bruker y se uso una celda normal de cuarzo con diametro externo de 4mm.

CAPITULO V

Análisis y Discusión de Resultados

A continuación se muestran las etapas en las que se dividió el presente trabajo de investigación.

1. Estudios preliminares para sistemas heterogéneos (emulsión)
2. Síntesis del nitróxido anfifílico (TEIOSNa).
3. Desarrollo de copolímeros acrilamida-co-estireno en polimerización por emulsión en presencia de TEIOSNa.
4. Estudio comparativo del comportamiento cinético de la polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos para estireno mediante la polimerización en masa-suspensión *versus* polimerización en masa.
5. Desarrollo de un modelo matemático a partir de datos cinéticos experimentales, que permita estimar el comportamiento cinético de una polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos.
6. Síntesis de copolímero estireno-co-acrilonitrilo por polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos por la técnica de masa-suspensión.

Se estableció un valor de 40,000 g/mol como peso molecular objetivo para cada una de las polimerizaciones desarrolladas en los sistemas en masa y masa-suspensión. En este estudio a este peso se le denomina peso molecular en número teórico. Está definido por la ecuación (8), y se calcula suponiendo que se alcanza una conversión total.

$$Mn_{teo} = \frac{[M]_0 M_{w_{mon}}}{[N]_0} x \quad (8)$$

Donde, $M_{n_{teo}}$ es el peso molecular en número teórico, $[M]_0$ es la concentración inicial de monómero, $M_{w_{mon}}$ peso molecular del monómero, $[N]_0$ concentración inicial de nitróxido y x la conversión desde $0 \leq x \leq 1$.

Para todos los estudios cinéticos del homopolímero de estireno, se empleó un sistema bicomponente el cual fue propuesto por Georges *et al* [12] donde ellos consiguieron obtener dispersidades bajas y estrechas distribuciones de pesos moleculares.

5.1 Estudio de variables y mecanismos que afectan una polimerización en medios heterogéneos.

Como se mencionó en capítulos anteriores la polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos ha recibido gran atención a nivel académico e industrial. Nuestros primeros estudios se enfocaron a entender los mecanismos y variables que afectan el desarrollo de estos sistemas para así proponer rutas alternas para lograr la polimerización viviente/controlada mediada por nitróxidos a través de sistemas heterogéneos.

5.1.1. Estudios en sistemas de polimerización en emulsión.

Los primeros estudios que se realizaron fueron dirigidos hacia la obtención de sistemas de polimerización en emulsión *ab initio*.

Haciendo referencia a trabajos previos [41] [42] se decidió emplear surfactantes del tipo sulfosuccinatos ya que en esos trabajos se considera que brindan un adecuado efecto estabilizador de las partículas a polimerizar a través de una emulsión mientras que el dodecil sulfato de sodio (SDS) tiende a hidrolizarse debido a las altas temperaturas; por otro lado a tiempos de reacción prolongados las emulsiones con SDS tienden a presentar coagulación. Adicionalmente los sulfosuccinatos ofrecen estabilidad coloidal para diferentes sistemas monoméricos (estireno y acrílicos) y permiten

obtener altos rendimientos con un alto contenido en sólidos. Por estas razones se decidió usar este tipo de surfactantes. [42] [90] [91] [92] [93]

Los sulfosuccinatos empleados en el desarrollo del presente trabajo fueron, el Aerosol MA-80[®] de la marca CYTEC (dihexil sulfosuccinato de sodio) y el Meximul C-145 proporcionado por MEXOCHEM (metil pentil sulfosuccinato) Figura (22).

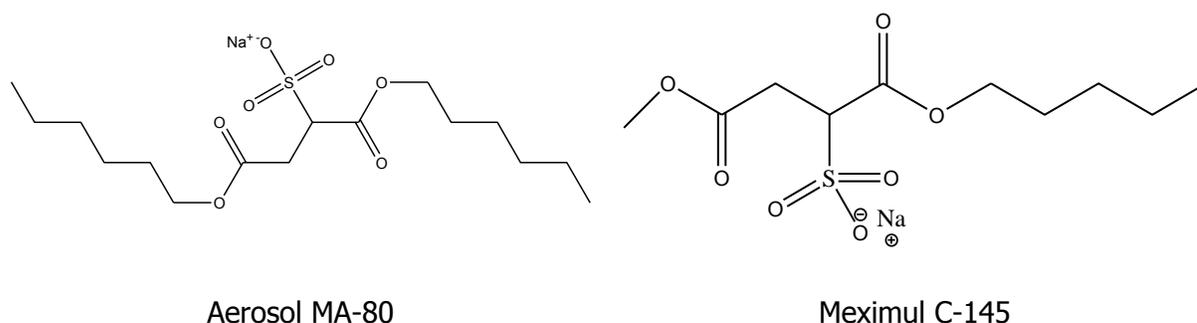


Figura 22. Estructura de los surfactantes usados en la polimerización por emulsión.

Como ya se había comentado en secciones anteriores existen principalmente dos efectos que impiden obtener una buena estabilidad coloidal y son: el efecto de superhinchamiento y el efecto “*Ostwald ripening*”, para ello desarrollamos diferentes estrategias las cuales se mencionan a continuación.

5.1.2. Obtención de oligómeros en medio acuoso para su emulsificación *in situ*.

El objetivo de esta técnica era obtener oligómeros de estireno funcionalizados con **N1** (TEMPO) en un medio acuoso en ausencia de surfactante de tal manera que se generarían partículas en la fase continua las cuales estarían hinchadas de monómero y por lo tanto todas las partículas formadas contendrían la misma concentración de monómero-polímero.

Una vez alcanzada una conversión entre el 5% y 7%, se adicionó el emulsificante para continuar la polimerización hasta conversión total.

Con la adición del surfactante se esperaba una migración instantánea de las partículas hinchadas de monómero hacía las micelas recién formadas para continuar la polimerización hasta conversión total en un sistema en emulsión "tradicional" y en el cual habría ausencia de gotas de monómero.

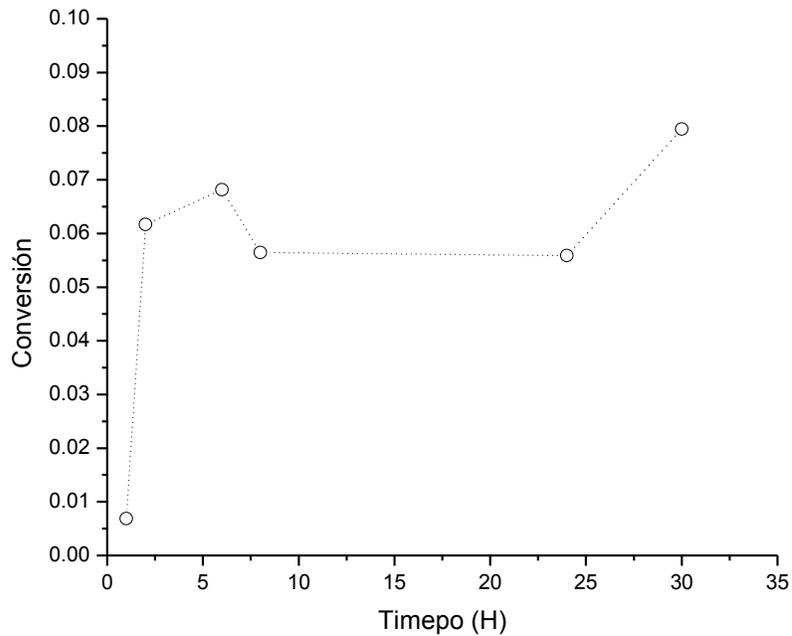
A través de esta técnica se obtuvieron conversiones menores al 10% después de 30 horas de reacción como se puede apreciar en la gráfica 1. La disminución de la conversión con respecto al tiempo puede significar la inestabilidad del medio de polimerización la cual se puede deber a una coagulación homogénea. Esta inestabilidad a su vez causa que la concentración de sólidos en el medio de reacción no sea homogénea y esto lleve a medidas falsas de conversión

La Figura 23 muestra dos tipos de material adherido al vaso del reactor y a parte de sus componentes internos (flecha, agitador o propela, termopozo y guía de flecha)

El material en bulto se debe a las inestabilidades presentes durante la formación del oligómero que se incrusta en la flecha de agitación y en el fondo del vaso.

Por otra parte, el material adherido en forma más fina (polvo blanco) en casi todas las superficies del reactor es el material que presentó inestabilidades durante la polimerización en emulsión.

Sin embargo, el resto del material obtenido se comportó como una emulsión estable como se ve en las imágenes de la Figura 23; mediante un dispersor de luz de ángulo variable fue posible medir el tamaño de partícula obtenido en esta reacción el cual fue de 480 nm.



Grafica 1. Tiempo vs conversión por la técnica de oligómeros en medios acuosos.

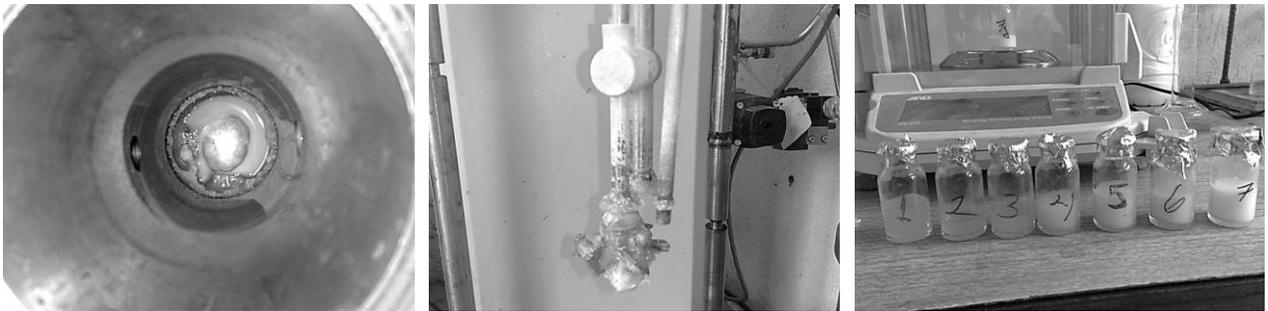


Figura 23. Técnica de oligómeros en medios acuosos: a y b) incrustación en paredes de reactor y agitador, c) muestras de polímero emulsionado.

5.1.3. Polimerización por microprecipitación.

Dado los resultados obtenidos a través de este método se decidió emplear una variante de una técnica propuesta por Georges y Szkurhan [44] quienes sintetizaron un macroiniciador mediante una polimerización en masa, éste se disuelve en acetona y se adiciona por goteo a una solución de poli (alcohol vinílico (PVA)) la cual se mantiene en agitación toda la noche para hinchar las partículas con la disolución del macroiniciador en acetona. Después se evapora la acetona para agregar monómero y obtener así el látex. Los resultados que se describen son satisfactorios, pero el proceso es muy largo; además, de que la presencia de la acetona podría tener un efecto de co-surfactante.

El método que nosotros planteamos es una modificación al propuesto por Georges: a partir de un macroiniciador de poli(estireno) funcionalizado con **N1** ($M_n=2581$ y una $D=1.26$), se prepararon mezclas de monómero-macroiniciador en diferentes relaciones que se añadieron por goteo a una solución de surfactante para obtener micelas hinchadas de macroiniciador y monómero, una vez terminada la adición la mezcla se colocó en el reactor para la obtención del látex.

Con este procedimiento se buscaba reducir las etapas de preparación de la mezcla a polimerizar; sin embargo los resultados no fueron nada satisfactorios ya que se presentaron inestabilidades a las primeras horas de iniciada la polimerización, esto debido a la pobre estabilidad coloidal que se tuvo durante el proceso de polimerización, comportamiento que también se observa a través de las variaciones del diámetro de partícula. La Figura 24 muestra el progreso de la polimerización en emulsión con respecto al tiempo así como la inestabilidad de la misma.

Como se aprecia en las imágenes, las primeras muestras presentan una apariencia lechosa (aparencia típica de una emulsión) y conforme el tiempo de reacción transcurre esta apariencia desaparece dando una solución ligeramente turbia, la Figura 24 también muestra cómo el polímero se encuentra adherido al vaso del reactor.

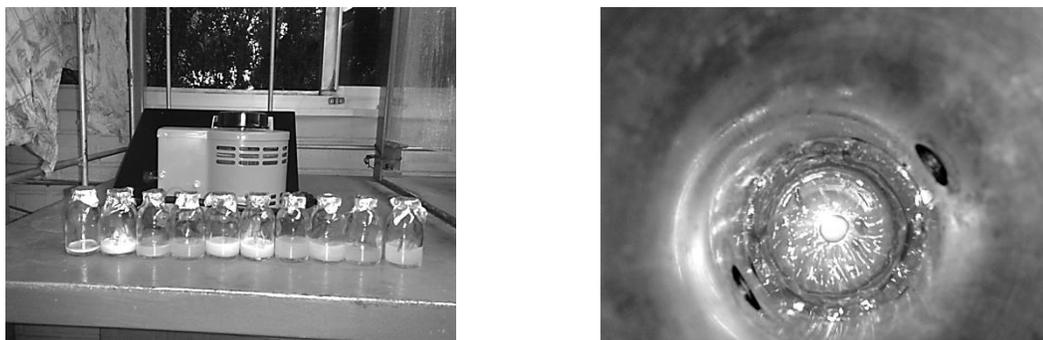
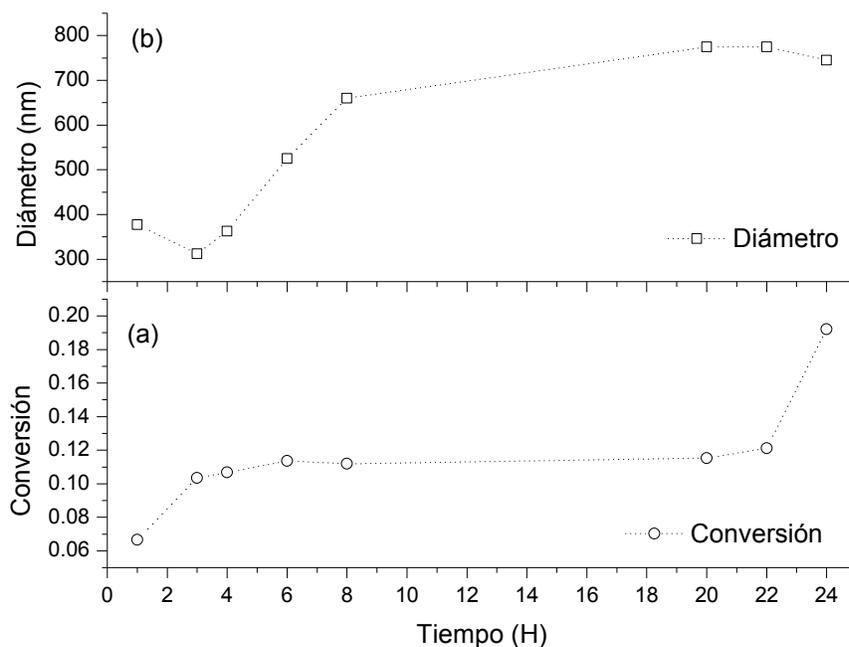


Figura 24. Imágenes de polimerización en emulsión por microprecipitación acomodadas por tiempo de reacción de izquierda a derecha

A pesar de los resultados obtenidos, se decidió continuar con esta técnica adaptándola a un sistema en semicontinuo para así favorecer la estabilidad de la emulsión. Como se puede apreciar en la gráfica 2a, la conversión muestra el progreso de la polimerización de forma más estable ya que no se presentan variaciones en la conversión como en el caso anterior; sin embargo, la evolución del tamaño de partícula presenta variaciones con respecto al tiempo, lo que indica que el sistema continúa presentando inestabilidades, que conduce a polímero pegado a las propelas (ver Figura 25) y en el fondo del vaso del reactor. Esto confirma la presencia de inestabilidades del sistema a pesar de que las muestras presentan una estabilidad coloidal aparentemente buena. El intervalo entre la hora 8 y la hora 18 de reacción no presenta puntos de conversión ni determinación de tamaño de partícula ya que la reacción se dejó corriendo gran parte de la

noche y no fue posible el muestreo; por este motivo no se reportan datos en este intervalo.

Debido a los prometedores resultados de estabilidad de la emulsión por microprecipitación en semicontinuo, se decidió, para mejorar aún más la estabilidad de la emulsión, en los siguientes experimentos emplear una mezcla de PVA (surfactante estérico) con cada uno de los sulfosuccinatos (surfactantes iónicos) ya que, como se ha mencionado con anterioridad, este tipo de mezclas de surfactantes iónicos y estéricos ofrecen una buena estabilidad coloidal. [94]



Gráfica 2. Tiempo vs Conversión (a) y Diámetro de partícula (b) por la técnica de microprecipitación en semicontinuo.



Figura 25. Imágenes de polimerización en emulsión por microprecipitación en semicontinuo acomodadas por tiempo de reacción de izquierda a derecha.

5.1.4. Polimerización por microprecipitación en presencia de PVA–Sulfosuccinatos.

El propósito de emplear este par de tensoactivos fue el de mejorar la estabilidad de la polimerización y eliminar los efectos de *Ostwald ripening* y de superhinchamiento como se ha publicado anteriormente. [95]

Con el uso de la mezcla de tensoactivos se obtuvieron dos tipos de productos de polimerización en la misma reacción: una emulsión y la generación de partículas o perlas que se obtienen típicamente de una polimerización en suspensión.

A pesar del manejo de ambos surfactantes no fue posible obtener una polimerización en emulsión totalmente estable con una alta conversión ya que el material obtenido por esta técnica estuvo formado en su mayoría por perlas con un diámetro promedio de 3.9 mm como se aprecia en la Figura 26.

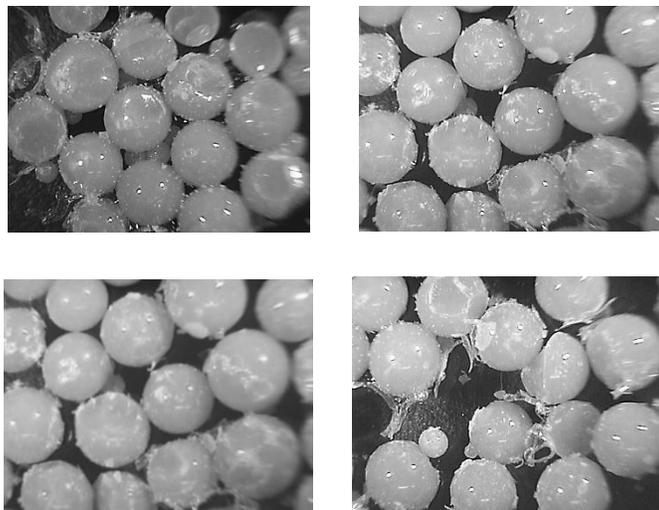


Figura 26. Imagen de las perlas obtenidas de la polimerización por micro-precipitación en semi-continuo para mezcla de surfactantes.

A partir de los resultados no favorables obtenidos por esta última técnica se decidió continuar estudiando la polimerización radicalica viviente controlada mediada por nitróxidos a través de la polimerización en masa-suspensión.

Como se sabe la mayoría de los nitróxidos en especial el TEMPO y sus derivados, para cumplir su función de controladores de polimerización requieren de elevadas temperaturas ($\sim 120^{\circ}\text{C}$), por lo tanto el comportamiento de una polimerización en emulsión mediada por TEMPO no es semejante a la de una polimerización convencional. Es decir, debido al uso de temperaturas tan elevadas se hace presente la auto-iniciación del monómero de estireno (mecanismo de Mayo: la velocidad de polimerización para estireno purificado es de 0.1% por hora a 60°C y de 2% por hora a 100°C [96]), lo cual genera un descontrolado número de radicales y en especial la indeseable nucleación en las gotas. Este efecto ocasiona que las gotas de monómero no puedan actuar como reservorios efectivos de monómero ya que existirán diferentes fuerzas que evitarán que el monómero deje la gota una vez que se encuentre el polímero presente. Esto provoca

una gran inestabilidad de las gotas que puede permanecer indefinidamente durante todo el tiempo de mezclado, contribuyendo a la separación de fases o a la formación de partículas de polímero muy grandes dependiendo sobre todo de las condiciones de polimerización. Alternativamente y en combinación con lo mencionado sobre la auto-polimerización, la diferencia entre las velocidades de crecimiento de las cadenas para una polimerización convencional y radicalica viviente es una característica que puede contribuir a entender cómo lograr el éxito de una polimerización en emulsión radicalica viviente/controlada. En una polimerización por radicales convencional el crecimiento de la cadena es rápido y en unos cuantos segundos se alcanzan muy altos pesos moleculares, en el caso de una polimerización en emulsión este efecto ayuda a la estabilidad de las partículas de polímero. Por el contrario en un sistema de radicales controlados el crecimiento de las cadenas es más lento. El peso molecular de las cadenas de polímero aumenta continuamente durante la polimerización, pero al principio del proceso las cadenas no son lo bastante grandes para estabilizar eficazmente las partículas de polímero. Esta falta de estabilización hace que las partículas se estabilicen entre sí para reducir la energía libre, reduciendo el área interfacial total provocando un incremento en el tamaño de las partículas por la fusión entre ellas por efecto del mecanismo de *Ostwald ripening* y posteriormente la coalescencia de las partículas también conduce a la separación de las fases como se muestra en la Figura 27. [44]

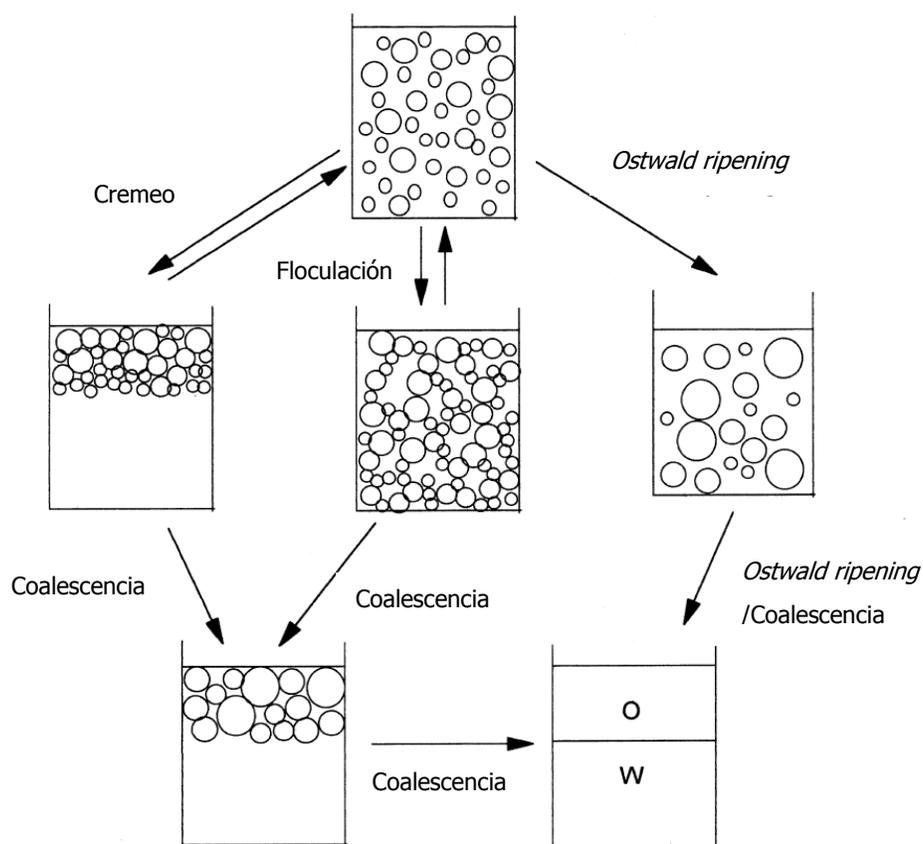


Figura 27. Representación del proceso de inestabilidad de la emulsión.

Cabe recordar que el efecto de *Ostwald ripening*, consiste en la difusión de monómero de las partículas o gotas pequeñas a las partículas o gotas grandes debido a factores termodinámicos como se mencionó en el párrafo anterior (minimización de la energía superficial).

Por otra parte también se hace presente el efecto de superhinchamiento, efecto que fue reportado por Ugelstad y señala que los oligómeros pueden hinchar al polímero en una relación de hasta 100 veces su volumen. [26] [97] Este es otro fenómeno que afecta también la estabilidad coloidal de la polimerización en emulsión.

Por lo antes mencionado y debido a los resultados obtenidos, se desarrollaron estudios de polimerización radicalica controlada en sistemas de polimerización masa/suspensión, pues muchos de los efectos causantes de las inestabilidades coloidales mencionados anteriormente no se llegan a presentar o bien no tienen un efecto tan importante sobre la estabilidad de las partículas del polímero formado como lo tienen sobre una polimerización radicalica controlada en emulsión.

A continuación proponemos el desarrollo de un nitróxido isoindolínico que presente un carácter hidrofóbico e hidrofílico como lo sugieren Maehata *et al* [52], el cual sería soluble en agua; sin embargo, es necesario primero explicar cómo se usará para nuestros fines. Dicho nitróxido se utilizaría para las etapas iniciales de una polimerización en emulsión en la cual se generaría inicialmente un macroiniciador con acrilamida como primer (pequeño) bloque, que después continuaría creciendo mediante polimerización radicalica controlada de estireno en emulsión. La idea de utilizar el macroiniciador con acrilamida se basa en lograr la polimerización controlada/viviente en fase acuosa (la acrilamida y su polímero son solubles en agua) de un polímero con una longitud de cadena relativamente larga al que después se añadirían unas cuantas unidades de estireno (todavía en fase acuosa y aprovechando las pocas moléculas de estireno que se disuelven en agua) para hacerlo insoluble en agua y llevarlo a las partículas, donde continuaría su crecimiento. De esta manera se lograría evitar el superhinchamiento (si el polímero que entra a la partícula ya tiene cierta longitud) y la porción de acrilamida de las cadenas le daría a éstas el carácter de tensoactivos formados en *situ* que ayudarían a estabilizar la emulsión. El lograr esto requiere que el polímero inicial de acrilamida sea controlado por un radical nitróxido que tiene que ser soluble en agua, lo que lleva a la síntesis de la isoindolina con una modificación para hacerla soluble en agua.

El proceso de polimerización de masa-suspensión como se mencionó antes, se usa a nivel industrial y permite obtener polímeros con un alto peso molecular y con una microestructura definida.

5.2. Síntesis de nitróxido isoindolínico tetrasustituido con carácter anfifílico.

Como se mencionó en la sección de antecedentes, los nitróxidos son especies de radicales estables que tienen una gran variedad de aplicaciones inclusive como auxiliares en síntesis química.

Los nitróxidos isoindolínicos poseen ventajas sobre otros nitróxidos comercialmente disponibles. Por ejemplo, el anillo aromático provee una estructura rígida la cual incrementa la estabilidad térmica y química para la síntesis de polímeros [98]. Además la estabilidad de este tipo de radicales está determinada por efectos estéricos y electrónicos, por ello se decidió realizar la síntesis de esta isoindolina.

Por otra parte la polimerización radicalica controlada también se ha extendido hacia monómeros hidrofílicos y ha adquirido una gran importancia en la preparación de polímeros y copolímeros controlados. Este trabajo también estudia la polimerización de acrilamida en presencia de un controlador hidrofílico del tipo isoindolínico tetrasustituido, el 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa).

A continuación se muestran las etapas para la síntesis de la isoindolina tetrasustituida.

El primer paso en la síntesis de la isoindolina es la protección del grupo amina correspondiente a la ftalimida, ésta se realizó por dos rutas.

La primera de las rutas (Figura 28) es la reacción de ftalimida en presencia de bromuro de bencilo y carbonato de potasio. [81] El producto de reacción se purificó por arrastre con vapor para eliminar el exceso de bromuro de bencilo. Los rendimientos obtenidos por esta vía fueron del 80% con un tiempo de reacción de 4 horas.

El espectro de infrarrojo (Figura 30) muestra las señales características de los grupos funcionales para la bencilftalimida (Tabla 12).

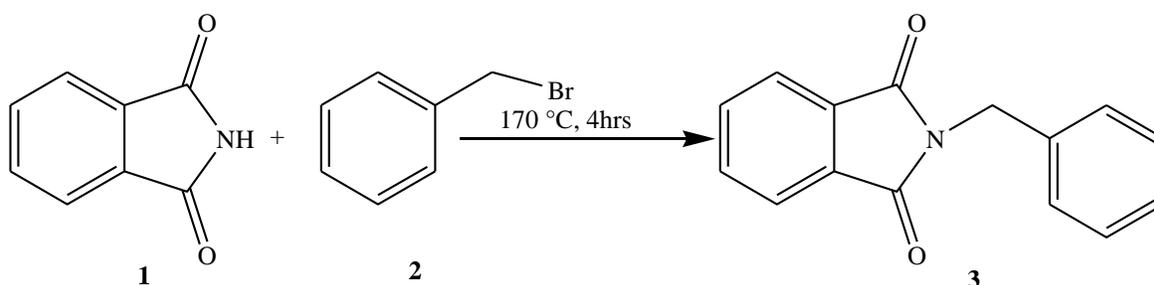


Figura 28. Protección de la amina ruta tradicional.

Ruta de protección vía microondas: Desde hace algunos años el calentamiento por medio de microondas ha sido de gran interés para la síntesis orgánica ya que se incrementan considerablemente los rendimientos y de igual forma se reducen dramáticamente los tiempos de reacción (Figura 29).

En la reacción de formación de la bencilftalimida que fue a partir de bencilamina y anhídrido ftálico, se obtuvo un rendimiento casi cuantitativo del 99.8 %, en un plazo de 10 minutos.

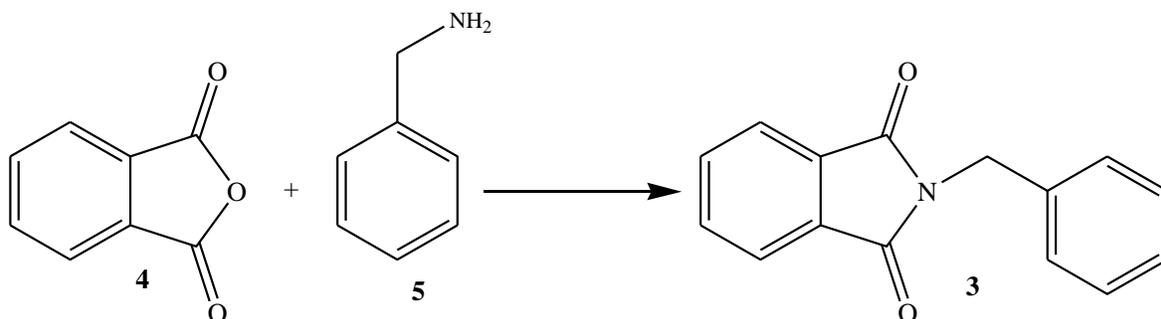


Figura 29. Obtención de la bencilftalimida por medio de la técnica de microondas.

Como se puede apreciar, el uso de sistemas de reacción mediante microondas es una poderosa herramienta que permite un alto rendimiento reduciendo los tiempos de reacción considerablemente como en este caso en la obtención de la bencilftalimida. [82] [83]

Unión	cm ⁻¹	% Transmitancia
C-N	1353	59.300
C=O (carbonilo)	1710	38.568
C-H (metilo)	2853-2961	29.696
C=C anillo (aromático)	3028-3062	73.239
N-H (amina sec)	3436	82.984

Tabla 12. Señales características de bencilftaleimida.

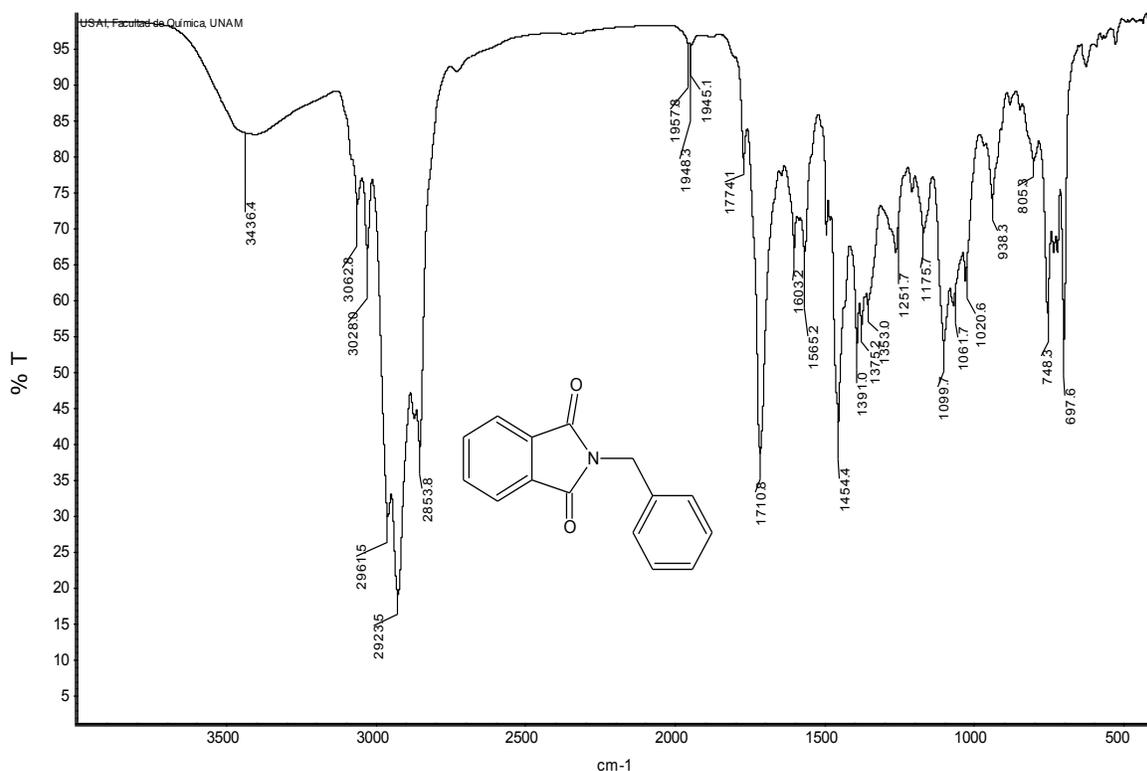


Figura 30. Espectro de infrarrojo de bencilftalimida

La siguiente etapa en la síntesis del nitróxido fue la sustitución de los carbonilos de la bencilftalimida por etilos (Figura 31).

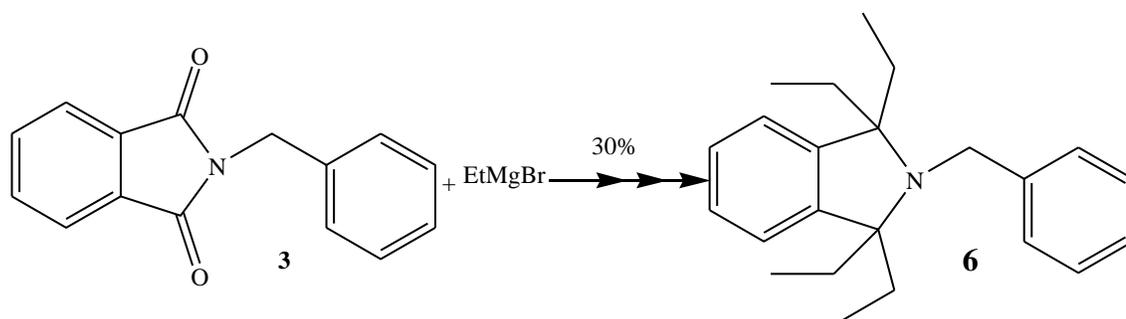


Figura 31. Síntesis de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina.

Esta etapa es la más complicada debido a la existencia de diferentes subreacciones que se dan durante la sustitución de los carbonilos.

La Figura 32 muestra el probable mecanismo de reacción en la sustitución de los etilos sobre los carbonilos llevada por la reacción de Grignard.

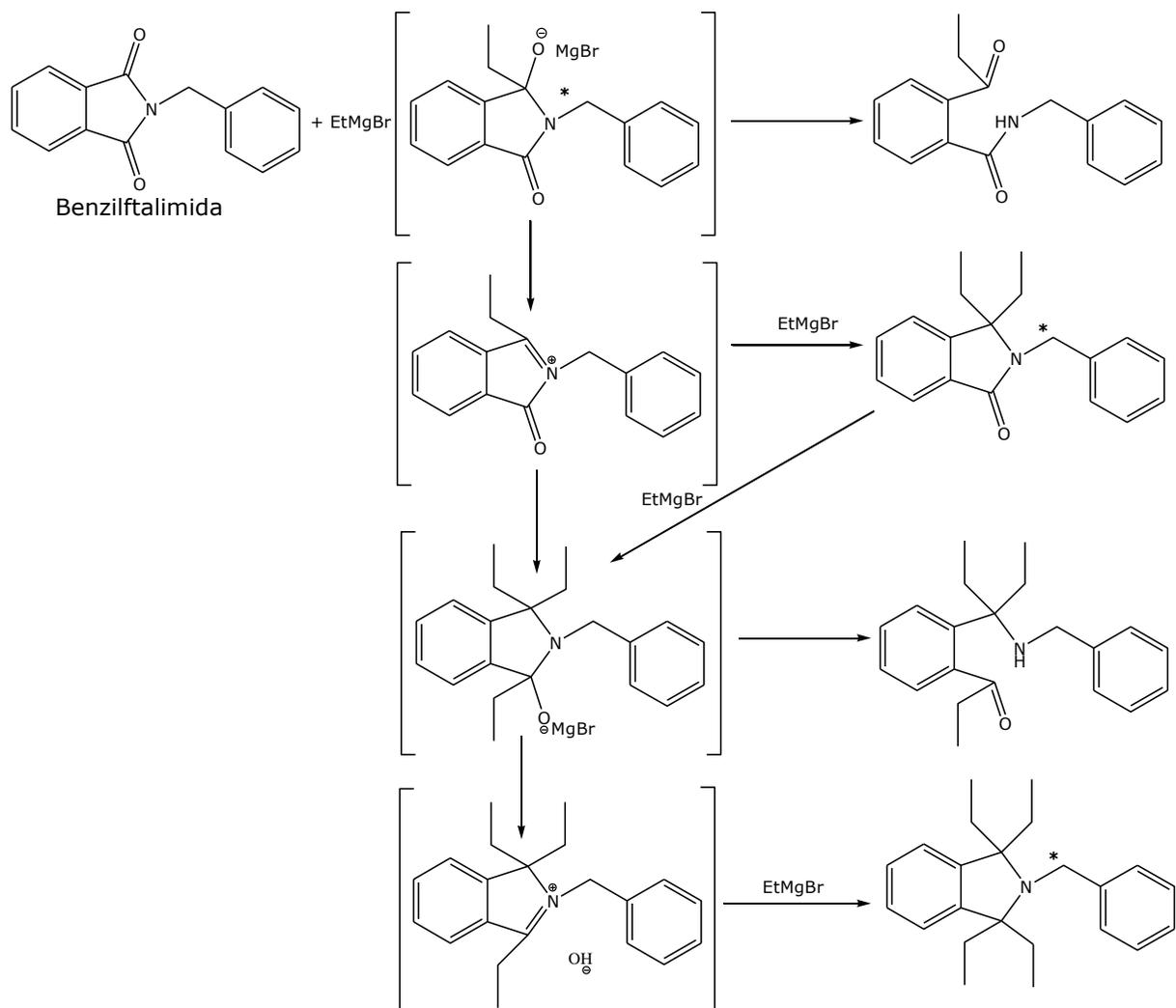


Figura 32. Propuesta de mecanismo de reacción para la tetraetilación de la bencilftalimida.

Este mecanismo fue propuesto en base a cálculos computacionales y simulaciones moleculares realizadas con el software SPARTAN V.10 Wavefunction, con el objetivo de explicar el bajo rendimiento obtenido en esta etapa así como el identificar los posibles subproductos de esta reacción.

Como se puede apreciar en la Figura 32, cabe la posibilidad de que se obtengan durante la sustitución 2 subproductos (marcados con *) además del producto final; muy probablemente la presencia de estos subproductos, aunado a las diferentes reacciones que se dan para obtener el producto final, son las responsables del bajo rendimiento obtenido en esta etapa, el cual se reporta del 30%.

El espectro de infrarrojo (Tabla 13 y Figura 33) para (**6**) muestra las señales características de las uniones correspondiente al N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina.

Unión	cm ⁻¹	% Transmitancia
C-N	1365.000	61.10
Metilos y etilos	1453-1483	41.50
Huella digital aromático	1604-1945	88.52
Metilos y etilos	2846-2979	41.11
Aromático	3033-3063	65.09

Tabla 13. Señales características de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina.

Esta estructura fue confirmadas mediante la resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono (¹H-RMN, ¹³C-RMN); un triplete (12H) a 0.731-0.780 ppm correspondiente a metilos, un doble de cuartetos (4H) a 1.461-1.582 ppm correspondiente a un par de metilenos, un doble de cuartetos (4H) a 1.848-1.968 ppm correspondiente a un par de metilenos, un singulete (2 H) a 3.991 ppm para metileno, un multiplete (2 H) a 7.025-7.066 ppm aromático, un multiplete (5H) a 7.162-7.313 ppm aromático, un multiplete (2 H) a 7.423-7.455 ppm aromático; en la región de los aromáticos debido a los diferentes ambientes químicos es que se muestran tres conjuntos de señales correspondientes a los anillos aromáticos de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina (**6**) (Figura 34).

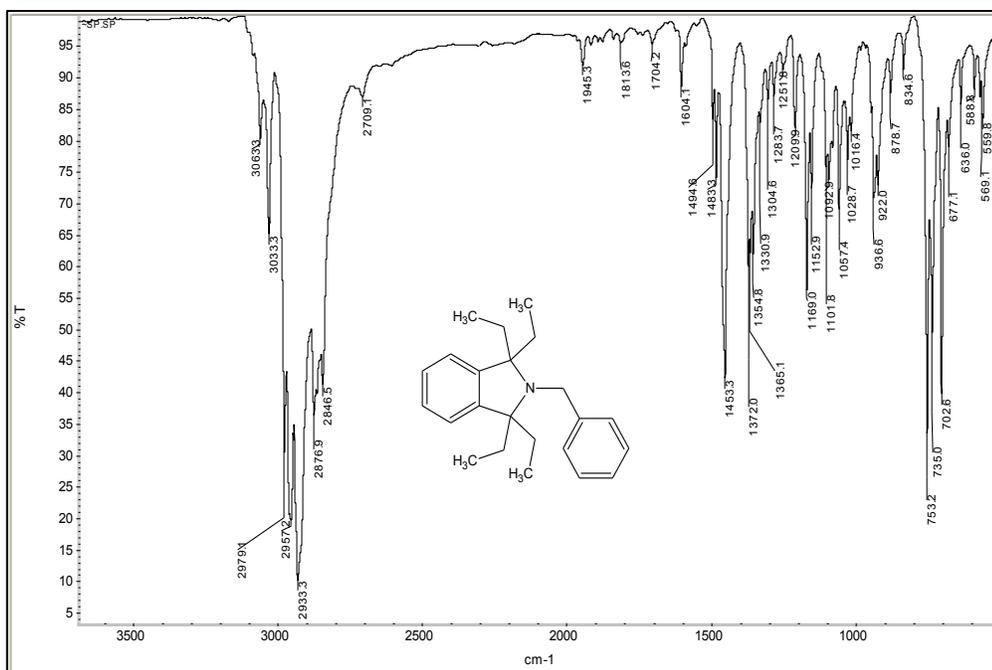


Figura 33. Espectro de infrarrojo de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina (6).

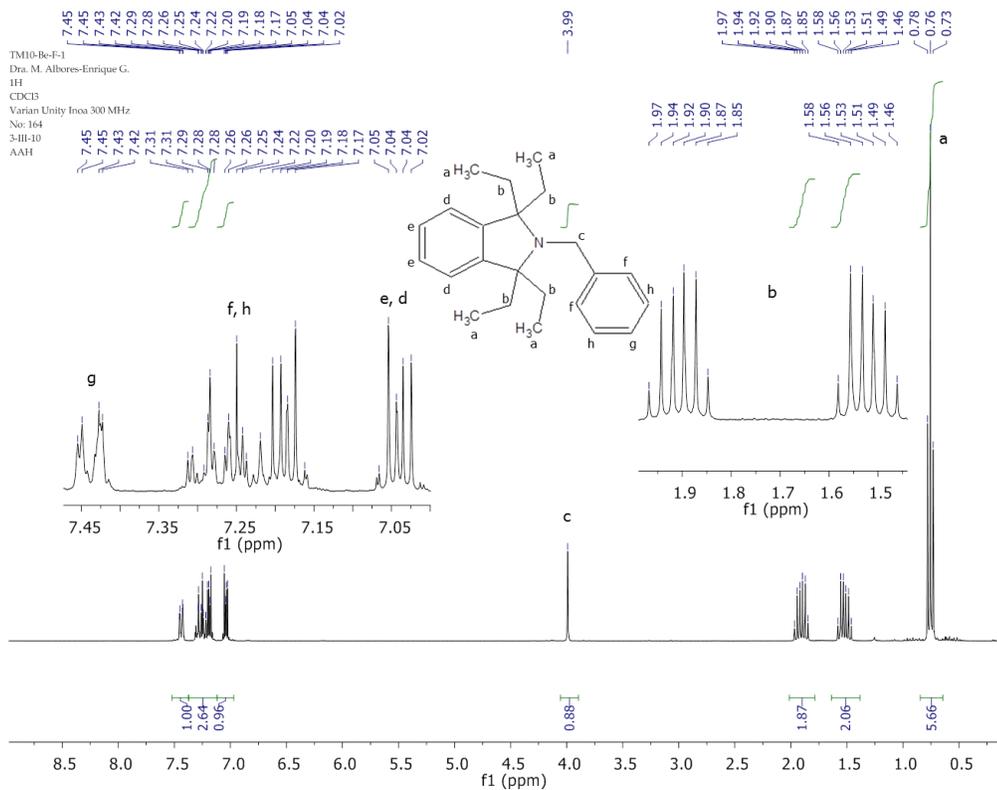


Figura 34. ¹H-RMN a 300 MHz en CDCl₃ de N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina (6).

A través de la resonancia de carbono y del uso de la técnica de DEPT (90 y 135) también fue posible el determinar la presencia de los diferentes carbonos que forman la molécula (**6**) mostrando las siguientes señales (δ) 9.583 ppm metilos, (δ) 30.317 ppm metilenos, (δ) 46.709 ppm metileno adyacente a nitrógeno, (δ) 71.258 ppm metinos.

Al igual que en los datos reportados para resonancia de hidrógeno es posible observar la presencia de diferentes ambientes químicos como un conjunto de señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, estas señales se encuentran en el intervalo de (δ) 123.396 a 144.531 ppm en el espectro de resonancia se muestran las asignaciones para los diferentes carbonos (ver Figura 35).

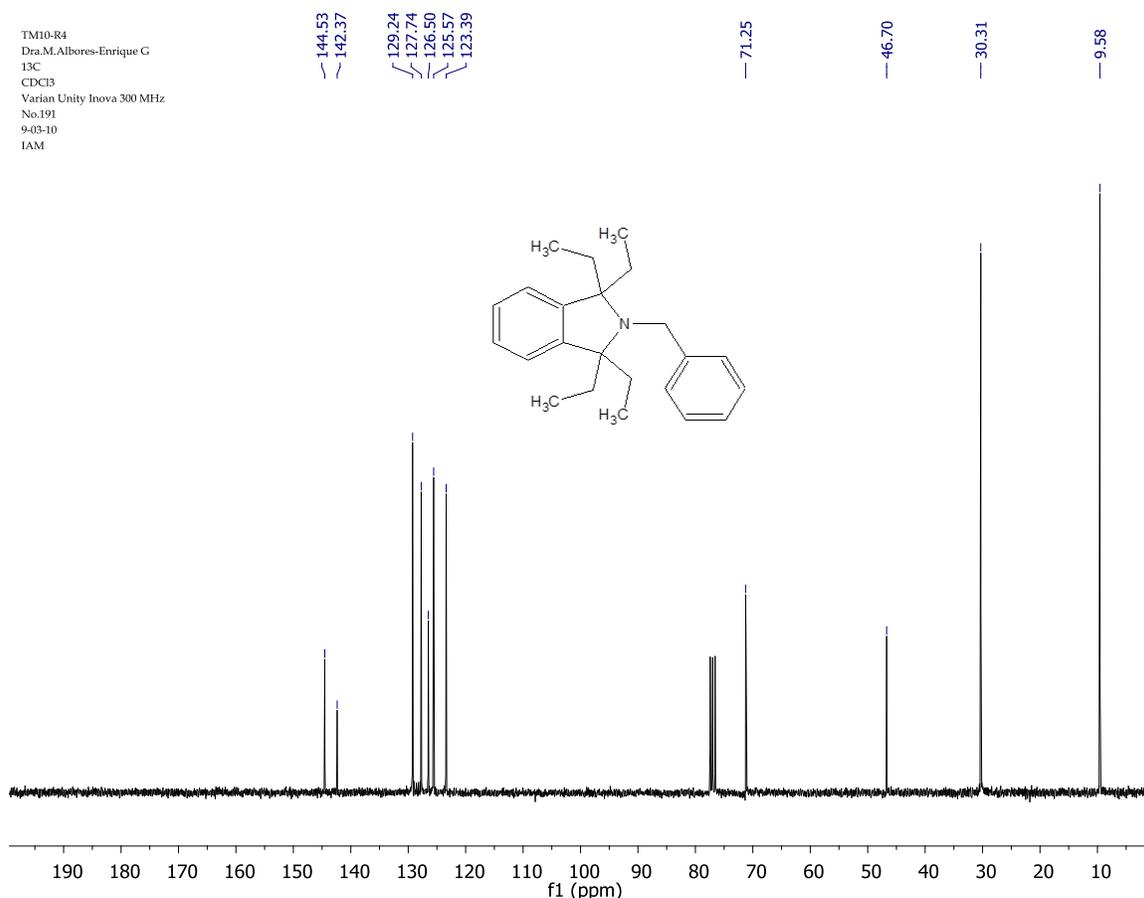


Figura 35. ^{13}C -RMN (300 MHz en CDCl_3) de N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina (**6**).

Como se puede observar a través de estos resultados obtenidos se pudo lograr la sustitución de los etilos sobre los carbonilos; lamentablemente no fue posible mejorar los rendimientos en esta etapa de la síntesis del nitróxido tipo isoindolínico (Figura 35 y 36).

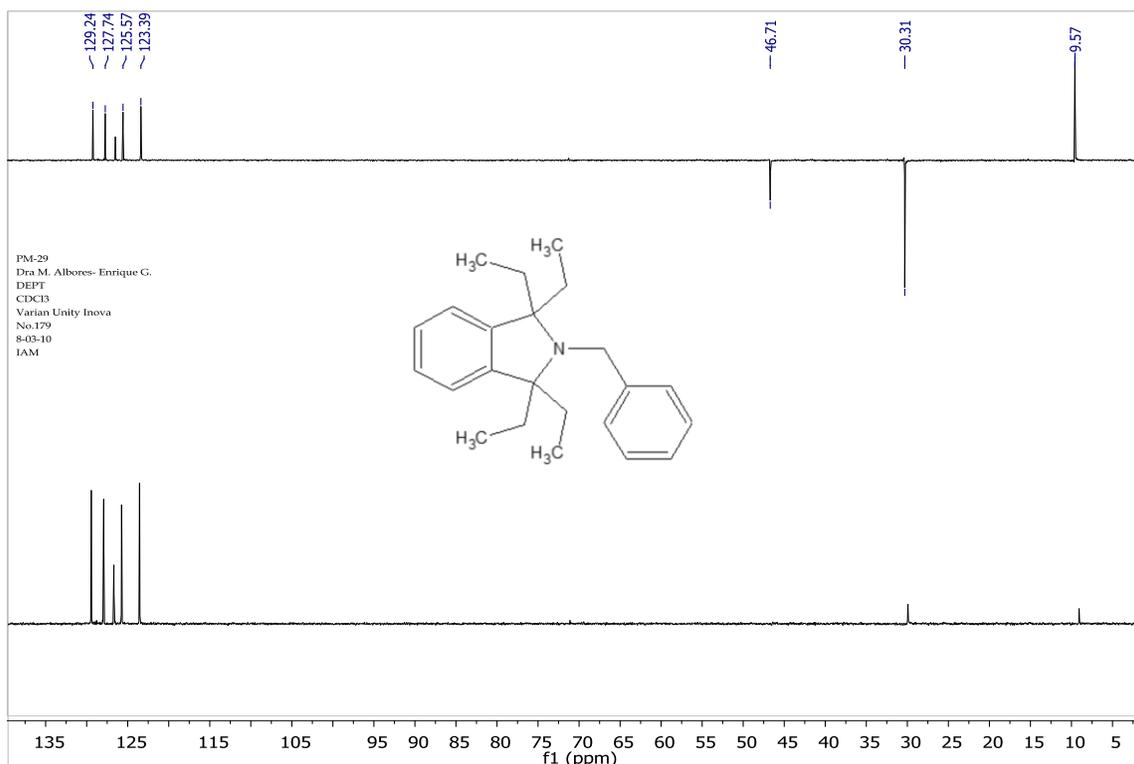


Figura 36. DEPT 90-135 (300 MHz en CDCl_3) del N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina (**6**).

La siguiente etapa es la desprotección de la N-bencil-1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina la cual genera una amina secundaria (Figura 37). Este proceso es relativamente sencillo y la reacción fue monitoreada por cromatografía de capa fina (TLC).

Mediante el espectro de infrarrojo (Figura 38) es posible observar la presencia de las diferentes uniones principalmente la presencia del grupo amina. La Tabla 14, presenta la designación de las uniones de la 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina.

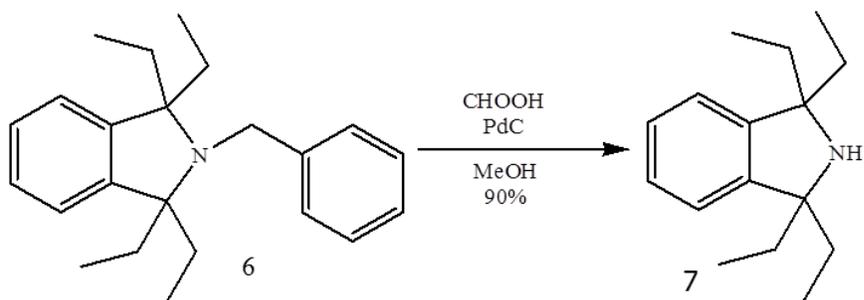


Figura 37. Esquema de la desprotección de la tetraetilbencilftalimida.

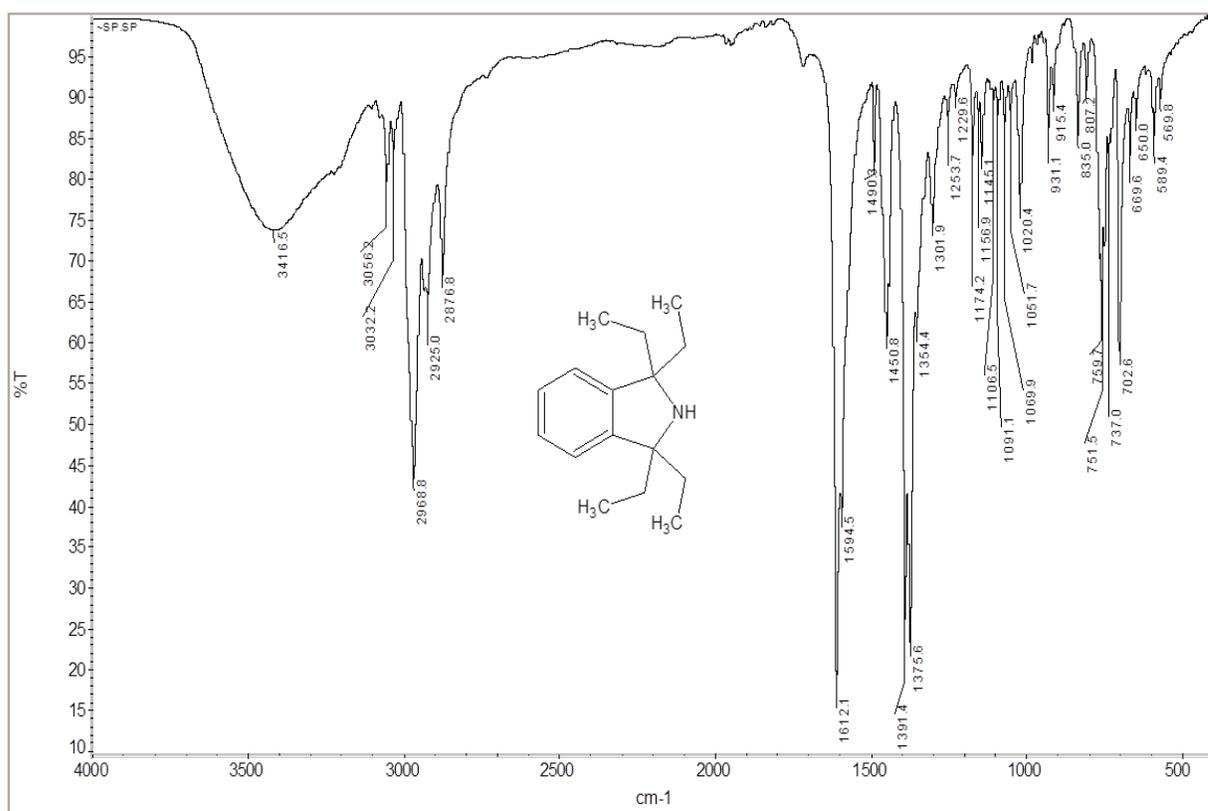


Figura 38. Espectro de FTIR correspondiente a la 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina (7).

Unión	cm ⁻¹	% Transmitancia
Metilos geminales	1376-1391.	25.38
C-N	1451	60.60
Amina secundaria	1594-1612.	16.49
CH ₃ y CH ₂	2877-2969	42.9
Aromáticos	3056-3032	79.62
N-H	3417	73.57

Tabla 14. Tipos de unión de 1, 1, 3, 3- tetraetilisoindolina.

El espectro de ¹H-RMN muestra los siguientes datos: un triplete (12H) a 0.84-0.89 ppm para los 4 metilos de los sustituyentes, un multiplete (8 H) a 1.65-1.73 ppm para metilenos, este comportamiento de los hidrógenos de los metilenos se debe a que son hidrógenos diasterotópicos de ahí que muestren este tipo de señales, un singulete (1H) a 2.35 ppm de hidrógeno de amina, dos señales multiples para los hidrógenos aromáticos (2 H) 7.06-7.09 ppm y un multiplete a (2 H) 7.17-7.25 ppm. Se puede observar la aparición del protón de la amina en 2.35 ppm, lo que muestra la formación de la 1, 1, 3, 3, tetraetilisoindolina (Figura 39).

La siguiente etapa la sulfonación, (Figura 40) se desarrolló de acuerdo al método propuesto por Belton [88]. Como se podrá apreciar en el espectro de infrarrojo del nitróxido (Figura 42) se muestra una banda ancha en 3872 cm⁻¹ debido a una hidratación del nitróxido como consecuencia de que se tiene la sal del ácido de la tetraetilisoindolina; por otra parte la región correspondiente a la banda para los grupos sulfonatos se encuentra en una zona donde se presentan señales típicas de los alcanos que conforman la tetraetilisoindolina sulfonada. El rendimiento obtenido fue del 85%.

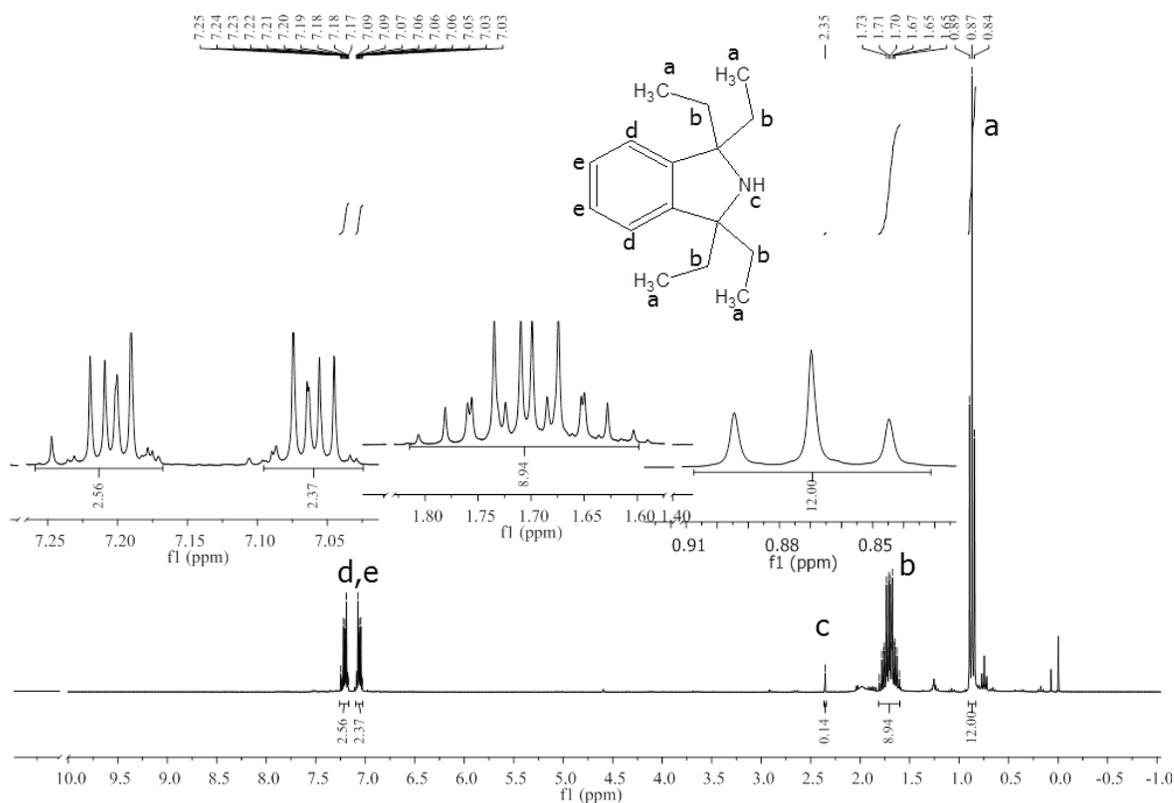


Figura 39. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz en CDCl₃) para la 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina (**7**).

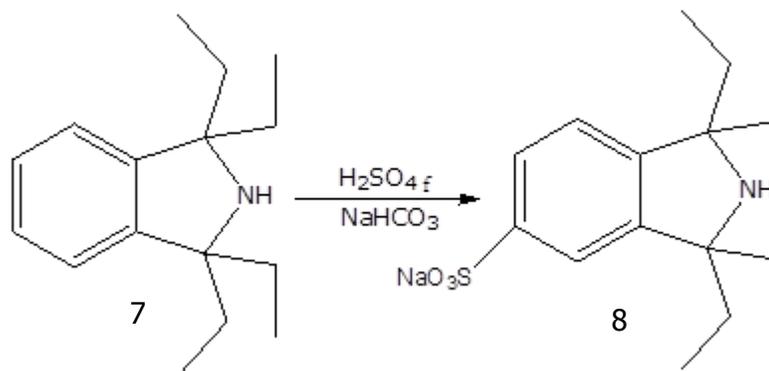


Figura 40. Sulfonación de la 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina.

La última etapa en la síntesis del 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa) es la oxidación de (**8**), la cual se llevó a cabo en presencia de tungstato y peróxido de hidrógeno como se muestra en la Figura 41.

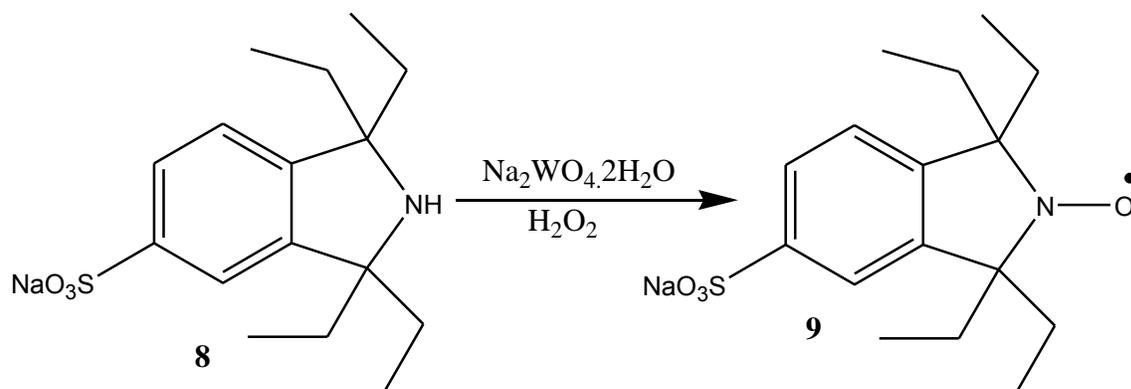


Figura 41. Oxidación del 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolina-4-sulfonato de sodio.

A continuación se discuten los espectros de IR, H^1 -RMN y EPR, dónde se demuestra la obtención del TEIOSNa.

La Figura 42 muestra el espectro de infrarrojo para (**9**); a través de él se pueden apreciar algunas señales características del nitróxido isoindolínico. Señal de aromáticos entre $3034\text{--}3062\text{ cm}^{-1}$, en $2847\text{--}2977\text{ cm}^{-1}$ señal correspondiente a los metilos y metilenos, en 1054 y 939 cm^{-1} energía de vibración del sulfonato y, de acuerdo a lo reportado por Rassat [99] que describió una fuerte absorción en infrarrojo entre 1310 y 1370 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace $N\text{--}O\cdot$ y para el caso de (**9**) en 1369 cm^{-1} .

Para realizar la 1H -RMN (Figura 43) del nitróxido isoindolínico y debido al carácter paramagnético de este compuesto, fue necesario reducirlo a la respectiva hidroxilamina en el tubo de RMN utilizando pentafluorofenil hidracina (PFPH), ya que de lo contrario es imposible ver señales bien definidas. Las expansiones realizadas al espectro 1H -RMN de la figura 43 (ver Apéndice A) muestra dos tripletes sobrepuestos correspondiente a los metilos acoplados con dos hidrógenos vecinos entre $0.7\text{--}0.8\text{ ppm}$, mientras que los metilenos se muestran en un multiplete entre $1.5\text{--}1.7\text{ ppm}$; en la región de $6.7\text{--}7.5\text{ ppm}$ se muestran los hidrógenos del anillo aromático, como se puede observar en el espectro, estas señales son muy anchas y puede deberse a la existencia del

radical nitróxido. A través de la determinación de las constantes de acoplamiento (J_i) de los hidrógenos del aromático se demuestra la sustitución del grupo sulfonato sobre el anillo aromático, a continuación se muestran los desplazamientos, las multiplicidades y el valor de las constantes de acoplamiento para estos hidrógenos de acuerdo a las asignaciones sobre la estructura: Ha 7.58 ppm, dd, J (7.8 Hz, 1.5Hz), 1H; Hc 7.054 ppm, d, J (7.8 Hz), 1H; Hb 7.337 ppm, d, J (1.5 Hz), 1H.

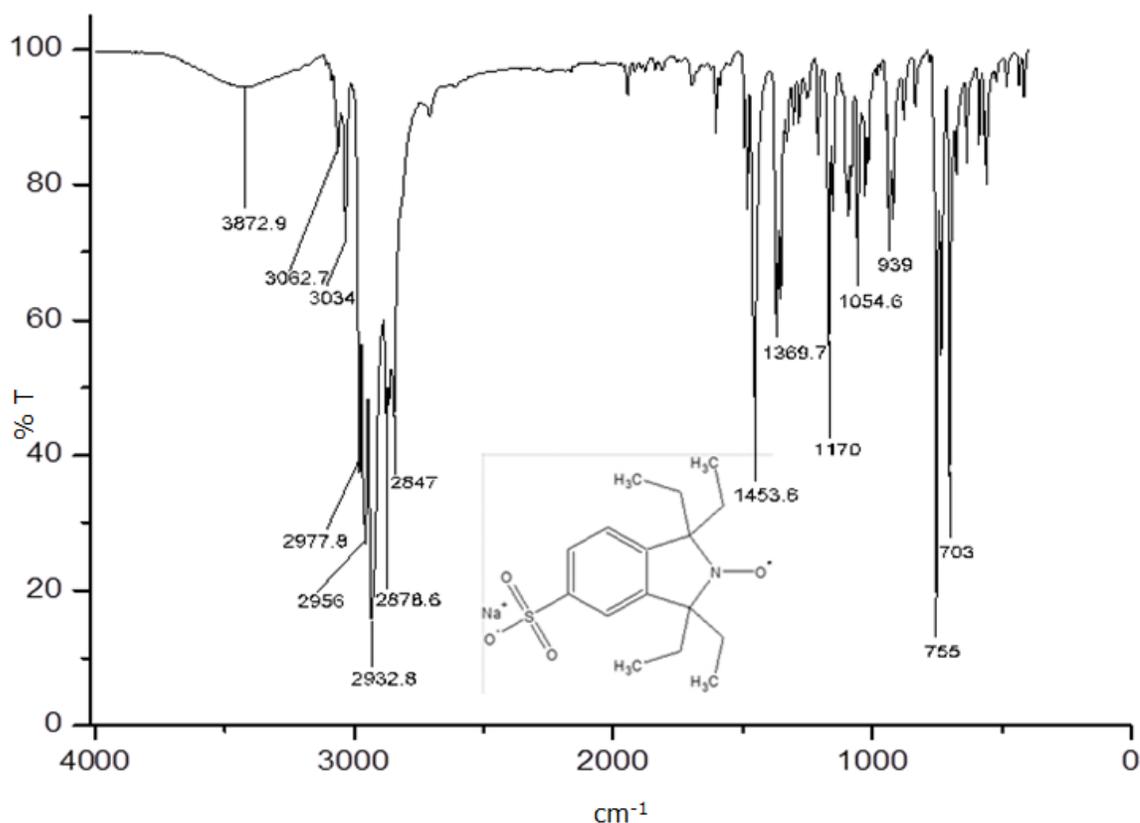


Figura 42. Espectro de infrarrojo de TEIOSNa.

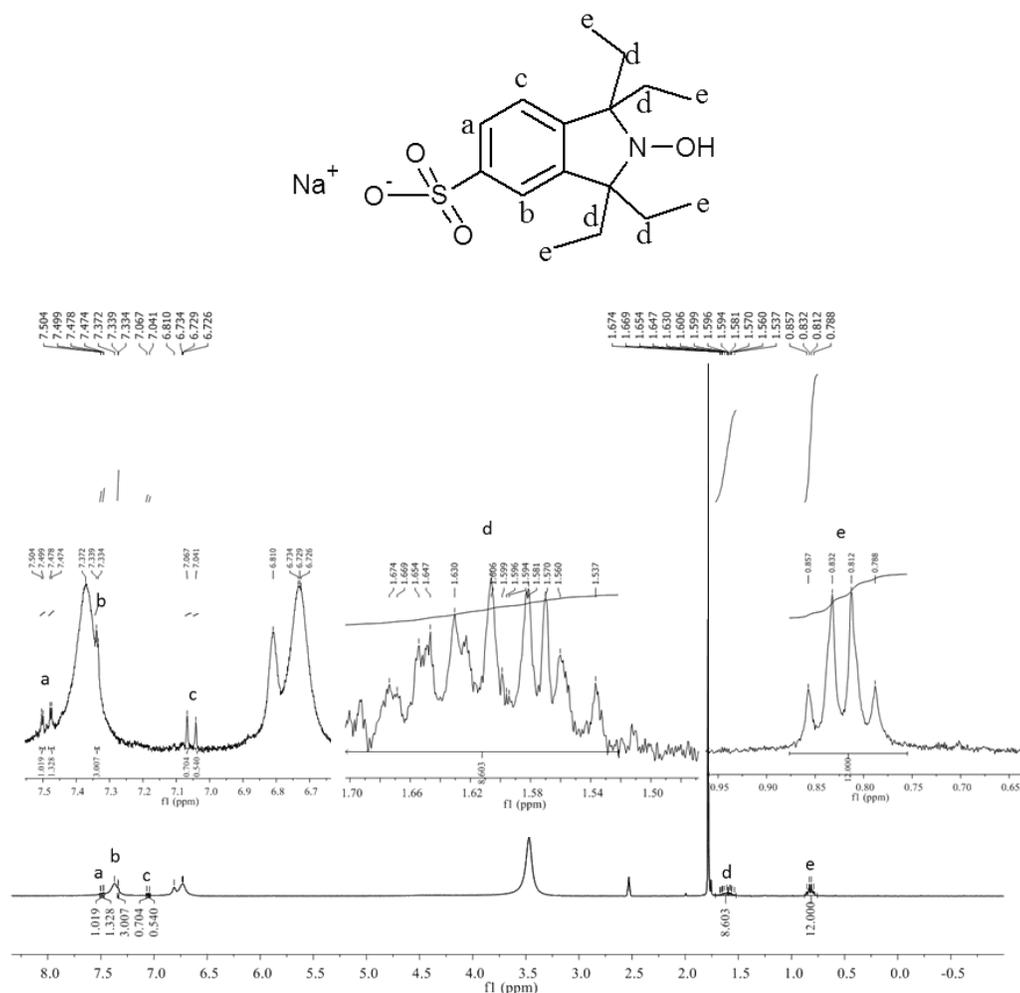


Figura 43. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz en DMSO-D₆) de TEIOSNa.

Mediante la técnica espectroscópica de resonancia paramagnética de electrón (EPR) (Figura 44) se puede apreciar un triplete el cual corresponde a los desdoblamientos con el nitrógeno, sin embargo también se observan ligeras variaciones en el espectro las cuales nos indican que el radical se encuentra deslocalizado en la molécula debido a efectos electrónicos del anillo aromático y no sólo sobre el nitrógeno como ocurre con algunos nitroxidos disponibles comercialmente. La constante de acoplamiento para este nitroxido es de $A^N = 15$ G, con un valor de $g = 2.0053$.

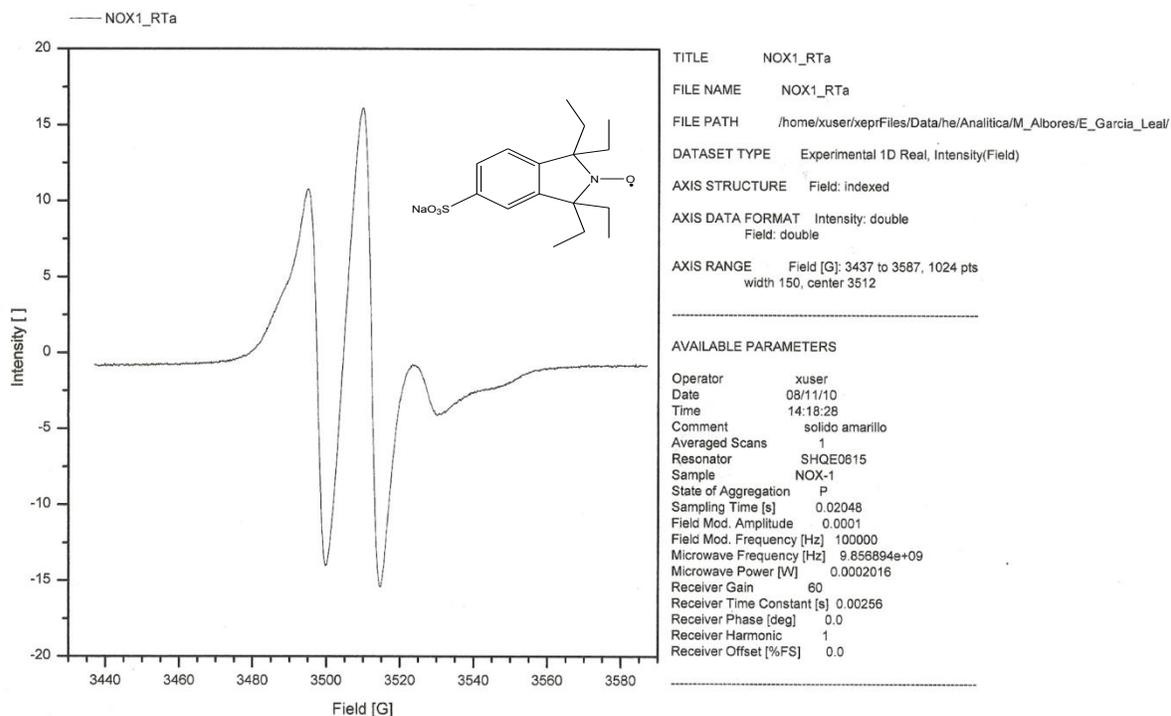


Figura 44. Espectro de EPR de TEIOSNa

5.3 Polimerización radicalica controlada por 1, 1, 3, 3 tetraetilisoindolina-2 oxil-5 sulfonato de sodio (TEIOSNa) para acrilamida.

Como se ha visto, la polimerización radicalica controlada abre una nueva y versátil ruta hacia la obtención de polímeros y copolímeros bien definidos.

La extensión de este proceso hacia monómeros solubles en agua ha generado un gran interés en la síntesis de polímeros y copolímeros controlados que no pueden ser preparados directamente por otras técnicas de polimerización.

Aunque se han realizado ya algunos estudios para monómeros hidrofílicos por CLRP [7] [67], [100], [101], [102], [103] [104], [105], [106] [107], [108], [109], [110], en esta sección nosotros proponemos el desarrollo de

un macroiniciador de tipo anfifílico para emplearse como auxiliar en sistemas de polimerización en emulsión para sistemas controlados de monómeros hidrófobos.

Se supone que estos actuaran de manera muy similar a los propuestos por Charleux *et al* [111] [112], y Delaittre *et al* [50] [51], quienes desarrollaron macroiniciadores a partir de acrilato de butilo y acrilato de sodio en presencia de SG-1 para polimerizaciones en emulsión mediados por nitróxidos. Nosotros desarrollamos un macroiniciador a partir de la acrilamida polimerizada en presencia de TEIOSNa. El objetivo de la síntesis de este macroiniciador se basó en una doble funcionalidad; la primera era que funcionara como iniciador y controlador para la polimerización de monómero de estireno en sistemas de polimerización en emulsión controlada y la segunda que a su vez este macroiniciador con carácter anfifílico actuara como surfactante del tipo iónico ayudado por la presencia de un surfactante del tipo sulfosuccinato (Aerosol MA-80) con miras a ofrecer una mayor estabilidad y reducir al mínimo los efectos de inestabilidad coloidal (*Ostwald ripening* y superhinchamiento) que se han venido mencionando en secciones anteriores.

Como ya se ha explicado, el desarrollo de un macroiniciador con carácter anfifílico, ayudaría a evitar los efectos de inestabilidad coloidal en la polimerización en emulsión para estireno por radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos. Para ello proponemos la síntesis de un macroiniciador derivado de acrilamida, obtenido a partir de una polimerización radicalica controlada mediada por nitróxido (TEIOSNa). Este macroiniciador de poliacrilamida-TEIOSNa actuaría como surfactante lo que favorecería a estabilizar la emulsión, ya que sobre este macroiniciador se irían añadiendo unidades de estireno hasta hacerlo menos soluble en el agua (más hidrófobo) esto generaría partículas que estarían hinchadas de monómero y así continuarían su crecimiento. De esta forma se favorecería el

desarrollo de la CLRP en emulsión para estireno como sea expresado anteriormente.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la polimerización de monómero de acrilamida en presencia de TEIOSNa.

La principal limitante en el desarrollo de esta etapa del proyecto es la cantidad de nitróxido con la que se cuenta ya que se obtuvo en nuestros laboratorios como se demostró en la sección anterior.

Desafortunadamente no fue posible obtener resultados de conversión para este caso de la polimerización de la acrilamida en medio acuoso debido a las bajas cantidades que se emplearon para el desarrollo del macroiniciador.

Para comprobar la formación del macroiniciador derivado del TEIOSNa en medio acuoso y determinar su peso molecular para posteriormente probarlo en sistemas en emulsión, a la poli(acrilamida) sintetizada se le realizaron estudios de ^1H -RMN (Figura 45), con los que se puede demostrar la polimerización de la acrilamida en presencia de TEIOSNa

El espectro de RMN muestra los siguientes desplazamientos químicos: metilos CH_3 isoindolina (δ 0.84-0.86 ppm), metilenos de la cadena e isoindolina CH_2 (δ 2-2.4 ppm), metinos CH correspondientes a la cadena (δ 1-1.7 ppm), metileno adyacente al iniciador S-O- CH_2 - (δ 3.63 ppm), señal de los protones de la amina NH_2 (δ 5.5 ppm), señal correspondiente a monómero residual $\text{CH}_2=\text{CH}$ (δ 6.0-6.31 ppm), protones del anillo aromático de la isoindolina (δ 6.5-7.5 ppm), señal correspondiente al enlace entre la cadena de polímero y el nitróxido HC-O-N- (δ 4.2 ppm) como se muestra en la ampliación.

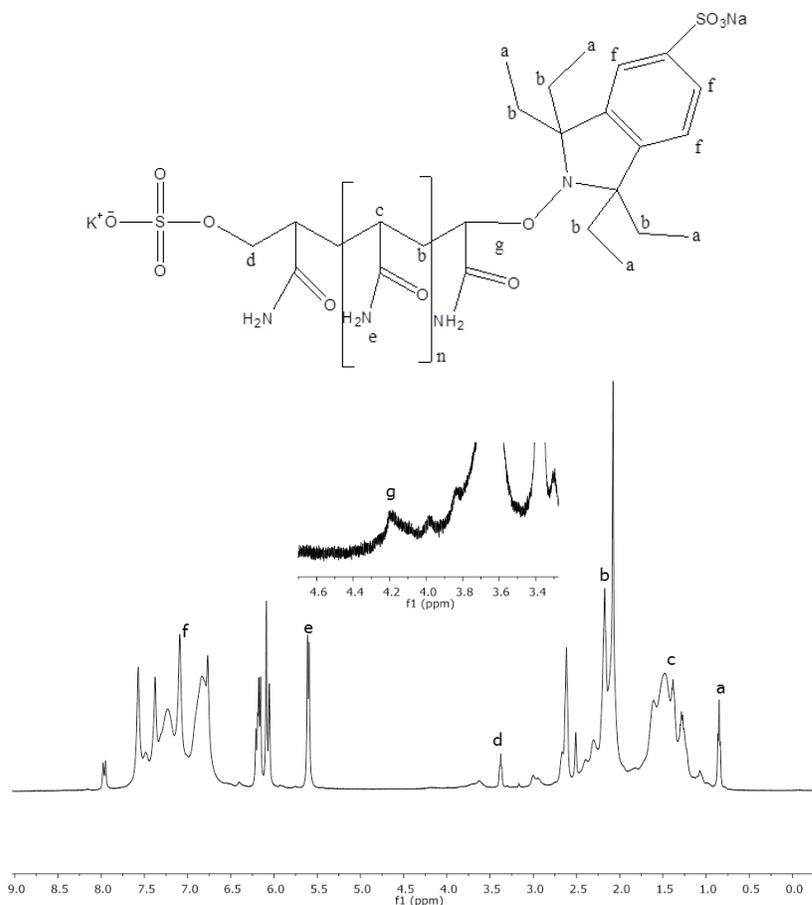


Figura 45. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, DMSO-D_6) para el macroiniciador de poliacrilamida y TEIOSNa.

Se usó la técnica de espectroscopia de masa por ionización en electrospray (ESI-MS), para distinguir las fragmentaciones de la poliacrilamida con terminación del nitróxido TEIOSNa después de la ionización (Tabla 15).

El espectro de ESI-MS nos muestra que el nitróxido se encuentra unido a la cadena de polímero como se podrá apreciar en las masas de los fragmentos obtenidos (ver espectro en el Apéndice B).

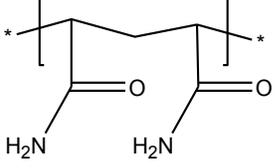
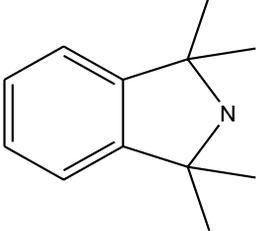
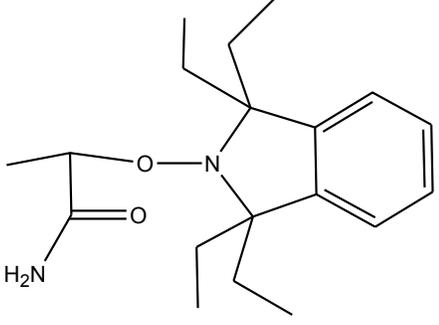
Fracción	m/z
	153
	171
	320

Tabla 15. Principales fragmentos de la poliacrilamida controlada por TEIOSNa.

Debido a que la poliacrilamida sintetizada solamente fue soluble en dimetilsulfóxido (DMSO) y dado que no se cuenta con las columnas adecuadas para el uso de DMSO en el equipo de GPC, la determinación de los pesos moleculares de la poliacrilamida sintetizada se realizó usando la técnica de viscosimetría.

A través de la técnica de viscosimetría es posible determinar el peso molecular de homopolímeros mediante el uso de la ecuación de Mark-Houwink y Sakurada la cual relaciona la viscosidad intrínseca $[\eta]$ con el peso molecular (M_v) (ecuación 9) [72].

$$[\eta] = KM_v^a \quad (9)$$

A pesar de existir numerosas relaciones de $[\eta]$ - M_v en disolventes orgánicos y soluciones salinas acuosas para poliacrilamida (PAM) no se encontraron constantes (a) reportadas para DMSO para llevar a cabo el cálculo del peso molecular del PAM sintetizado, debido a lo anterior el M_w que se obtuvo en esta sección es un M_w relativo, ya que la ecuación empleada para determinar el peso molecular usó etilenglicol como disolvente.

$$[\eta] = 0.136M_w^{0.54} \quad (10)$$

La ecuación 10 se encuentra descrita en una revisión realizada por Kulicke *et al* [113]. El M_w calculado para la PAM en este trabajo fue de 2024 g/mol. Sin embargo no fue posible alcanzar el peso molecular objetivo.

Como se sabe, un problema que se tiene con la polimerización controlada de los acrilatos en general es que no se mantiene una concentración constante de radicales propagantes lo que sí sucede en la polimerización de estireno. [22] [114] [115]

Silberberg, Eliassaf y Katchalsky, encontraron que al graficar η_{sp}/c vs c (donde η_{sp} es la viscosidad específica y "c" la concentración) se mostraba una pendiente negativa incluso a altas temperaturas 37.5 °C lo que indicaba un efecto polielectrolítico [113], los datos aquí mostrados son congruentes con lo reportado por Silberberg lo que demuestra el efecto polielectrolítico de la PAM obtenida.

La Figura 46, muestra la gráfica para determinar la viscosidad intrínseca.

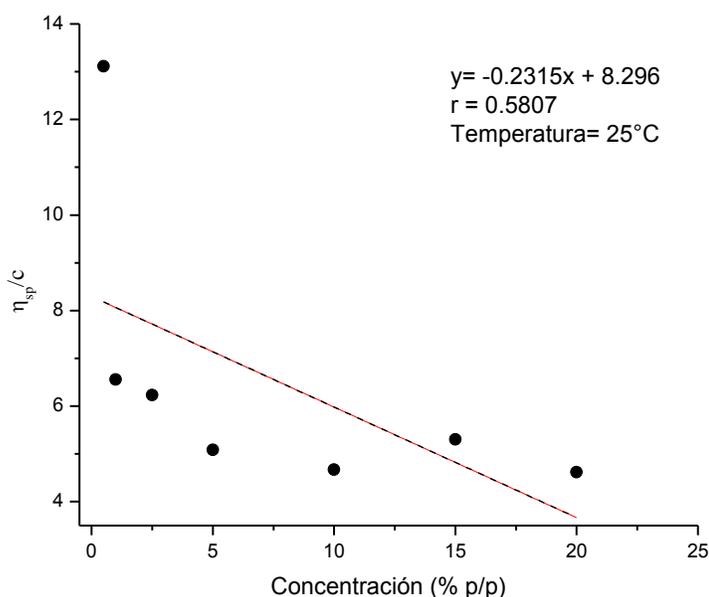


Figura 46. η_{sp}/c vs Concentración.

5.3.1 Polimerización radicalica controlada en presencia de un macroiniciador de poliacrilamida funcionalizado con TEIOSNa.

Como se mencionó anteriormente la poliacrilamida desarrollada en presencia de TEIOSNa previamente purificada y caracterizada se empleó como macroiniciador y co-estabilizador junto con el AEROSOL MA-80 de Cytec en la polimerización en emulsión de estireno. Como ya se había planteado, el objetivo era reducir los diferentes efectos de inestabilidad coloidal que se llevan a cabo (súper-hinchamiento y *Ostwald ripening*) ocasionados por las condiciones de operación.

Al igual que en los casos reportados por Charleux *et al* y Delaittre *et al*, el macroiniciador sintetizado se incorporó a la mezcla de estireno, agua y surfactante para llevar a cabo la polimerización en emulsión a través de un procedimiento de auto-ensamblaje de manera similar a los casos citados al inicio de este párrafo. La Figura 47 muestra una estructura representativa de

la posible conformación de las partículas de látex de poli(estireno) en presencia del macroiniciador.

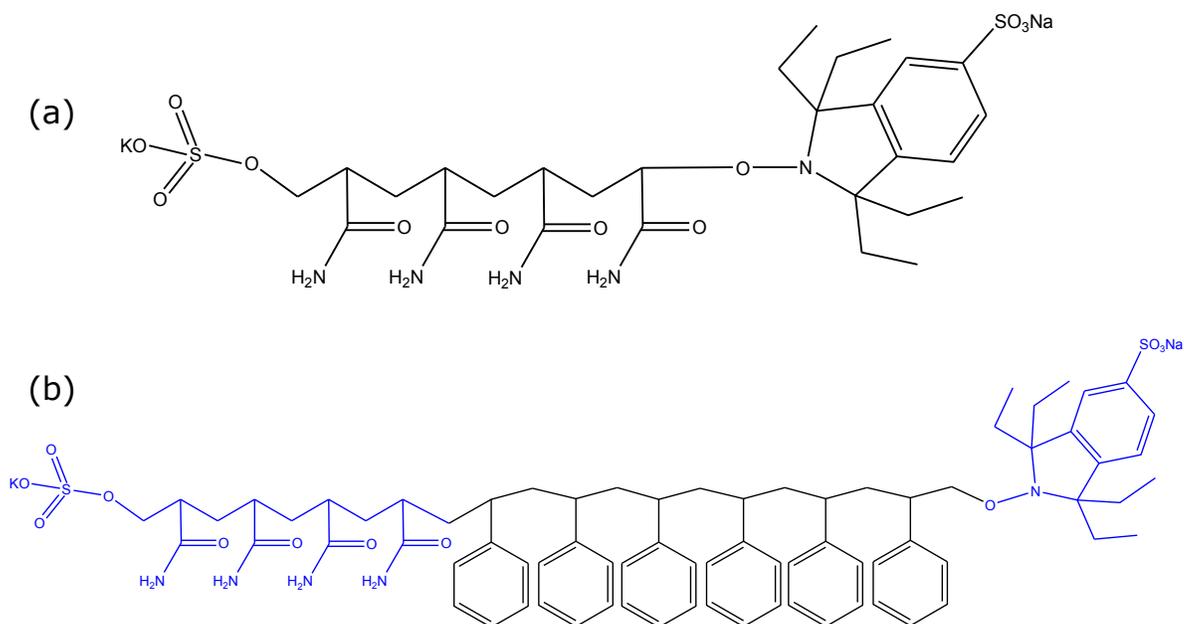


Figura 47. (a) estructura de macroiniciador; (b) estructura de la formación del copolímero anfifílico.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del látex obtenido por una polimerización en emulsión.

En la Figura 48 se muestra la $^1\text{H-RMN}$ correspondiente a la síntesis del copolímero. El espectro muestra las señales correspondientes a metilos en $\delta = 0.87$ ppm pertenecientes al controlador (i), la señal de metilenos de los etilos del controlador no se pueden apreciar ya que esta señal cae en una región donde se mezcla con la señal de metilenos correspondiente a las cadenas de poli(estireno) y del macroiniciador mostrando un desplazamiento $\delta = 1.1-1.2$ ppm asignado a (d, a), los metinos de la cadena de poli (estireno y acrilamida) se encuentran en el intervalo de $\delta = 1.42-1.8$ ppm (b, e). Por otro lado la señal característica del hidrógeno adyacente al enlace C-ON (g)

debería aparecer alrededor de δ 4.5 ppm, de igual manera debería apreciarse una señal dentro del intervalo de δ 3.8 a 4.2 del protón adyacente a la unión de la acrilamida con el iniciador (h), también dentro de la misma región de δ 4.5 a 4.8 ppm aparecería la señal correspondiente a los protones de la amina (c), la señal intensa con un desplazamiento a δ 4.76 ppm podría corresponder en su mayoría a los protones de la cadena del polímero hidrofílico, debido a su abundancia en comparación a las otras dos señales por lo que se puede suponer que las otras señales podrían encontrarse dentro de la misma señal o bien no mostrar una gran intensidad debido a su abundancia en el sistema. Las señales entre δ 6.5 y 6.59 ppm corresponden a monómero residual, en la región de δ 6.51 a 7.41 ppm se muestran los desplazamientos químicos correspondientes a los protones del anillo aromático (f) de la cadena de estireno así como del anillo del TEIOSNa.

El espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno (Figura 48) nos muestra la formación del copolímero. Estos resultados fueron comparados con los reportados por Ge y Luo [116] mostrando desplazamientos similares a los reportados por ellos.

Los resultados obtenidos del análisis calorimétrico (Figura 49) ayudaron a establecer el tipo de copolímero obtenido; en el termograma se pueden observar dos transiciones a 98 °C y 186 °C correspondientes a la cadena de poliestireno y poliacrilamida respectivamente, aunque cabe destacar que en la literatura se encontraron reportados diferentes valores para la transición vítrea de la poliacrilamida (165°C [116], 200°C [117], 188°C [118], 161.4°C [119], 165°C [120]) sin embargo el valor aquí reportado se encuentra dentro del intervalo de los valores encontrados, también se observa una posible señal que podría corresponder al punto de fusión de la poliacrilamida la cual se encuentra en 205 °C [116], [117] [118] [119] [120]; por otra parte también se aprecia una transición intermedia entre ambas transiciones de los

homopolímeros a 160 °C la cual corresponde a la formación de un copolímero aleatorio. [116]

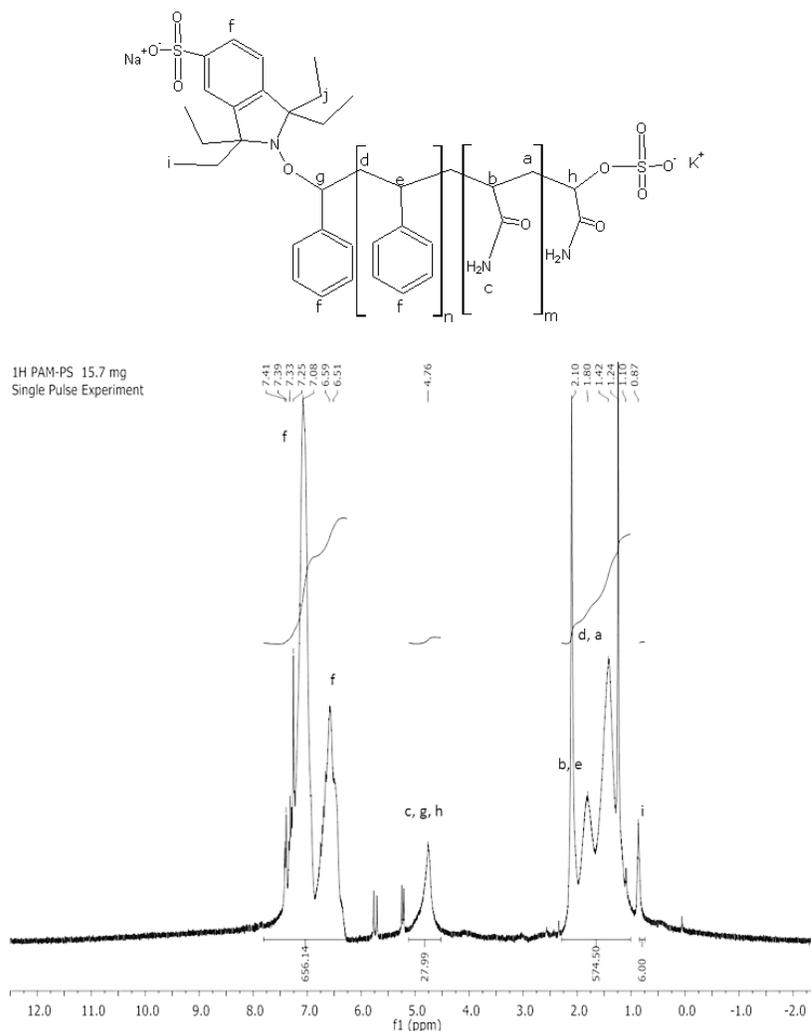


Figura 48. ^1H -RMN (300 MHz- CDCl_3) de copolímero de poliacrilamida-co-poliestireno en presencia de TEIOSNa.

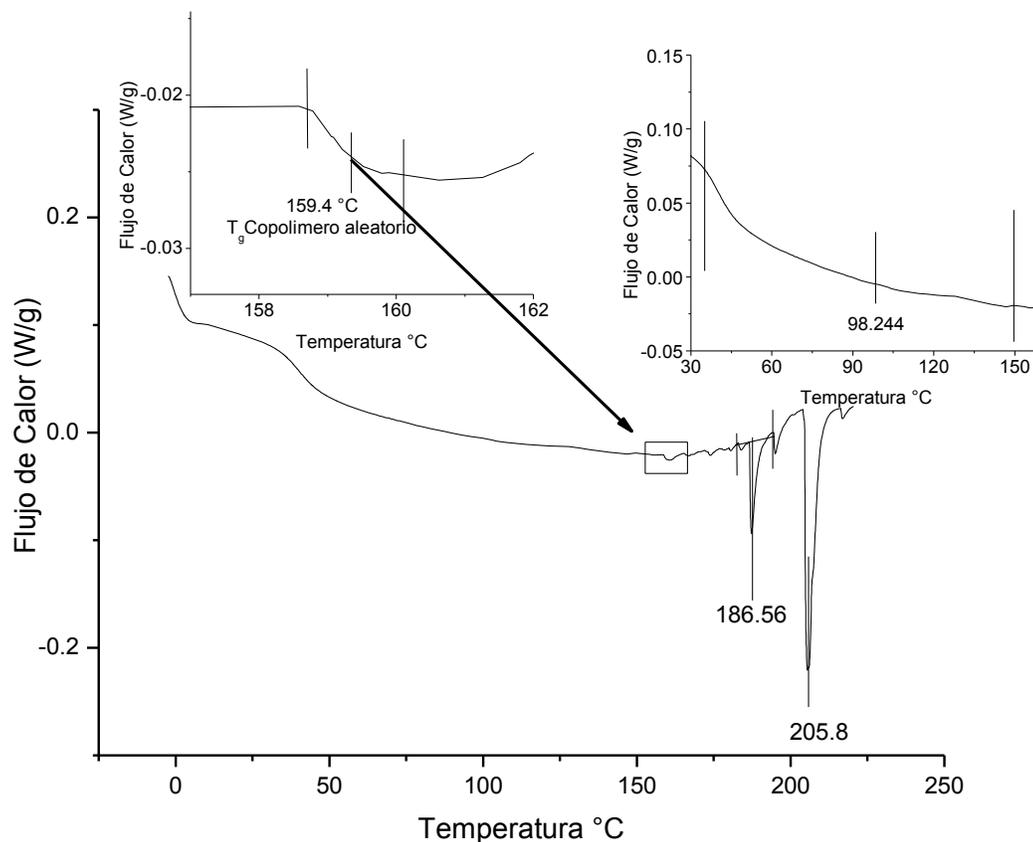


Figura 49. DSC copolímero de PAM-co-PS controlada por TEIOSNa.

A través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se pueden observar ambos polímeros. Como se comentó al inicio de esta sección el empleo de un macroiniciador anfifílico ayudaría a mejorar la estabilidad de una polimerización en emulsión por nitróxidos para monómero hidrófobos como el estireno. La forma en la que estabilizaría el polímero creciendo desde el macroiniciador sería formando una especie de partícula estructura núcleo-coraza como se puede apreciar mediante las micrografías; es decir, mediante el efecto de auto-ensamblaje se provocaría que la nueva cadena de estireno se uniera a la cadena de poliacrilamida previamente sintetizada, haciendo que la parte hidrofílica quede expuesta hacia la fase acuosa y la parte hidrófoba quede protegida por la parte polar del copolímero como fue propuesto por Charleux *et al* [49] Figura 50.

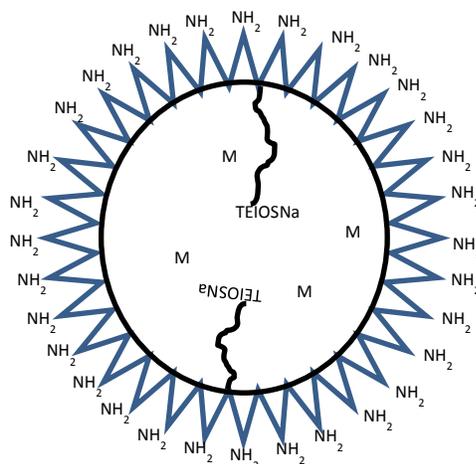


Figura 50. Representación esquemática de la conformación del copolímero.

Como se puede observar (Figura 51) en algunos casos se distinguen dos fases en las partículas, la más clara corresponde al polímero de acrilamida mientras que la más oscura correspondería a la cadena de poliestireno, también se puede apreciar una geometría muy homogénea de las partículas obtenidas. La distribución de tamaños de partícula (Figura 52) obtenida directamente de las imágenes de TEM muestra una estrecha distribución, lo que indica el buen control que se tiene sobre la dispersión y estabilidad de las partículas en el medio de polimerización.

Desafortunadamente no fue posible determinar las distribuciones de los pesos moleculares para el copolímero obtenido ya que estos resultados nos revelarían la calidad de control que se tuvo en la síntesis del copolímero, la falta de medición se debió a factores técnicos del mismo equipo, sin embargo mediante los resultados obtenidos del espectro de ^1H -RMN se estimó el peso molecular de la cadena de poliestireno sintetizado dando un M_n de 40000 g/mol.

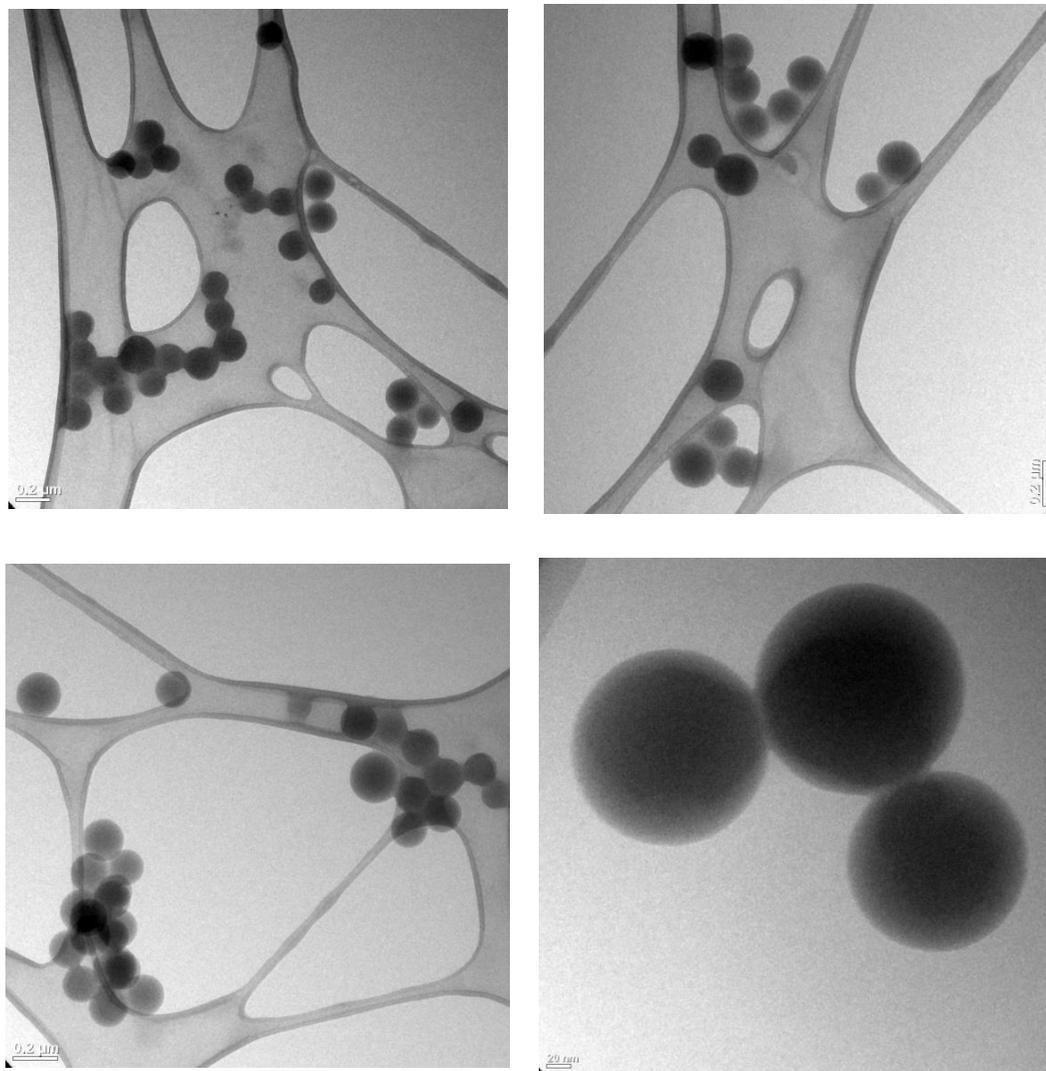


Figura 51. Micrografías de TEM del copolímero anfifílico sobre rejilla soportada de lacey de carbono, a 300kV y 3800 X.

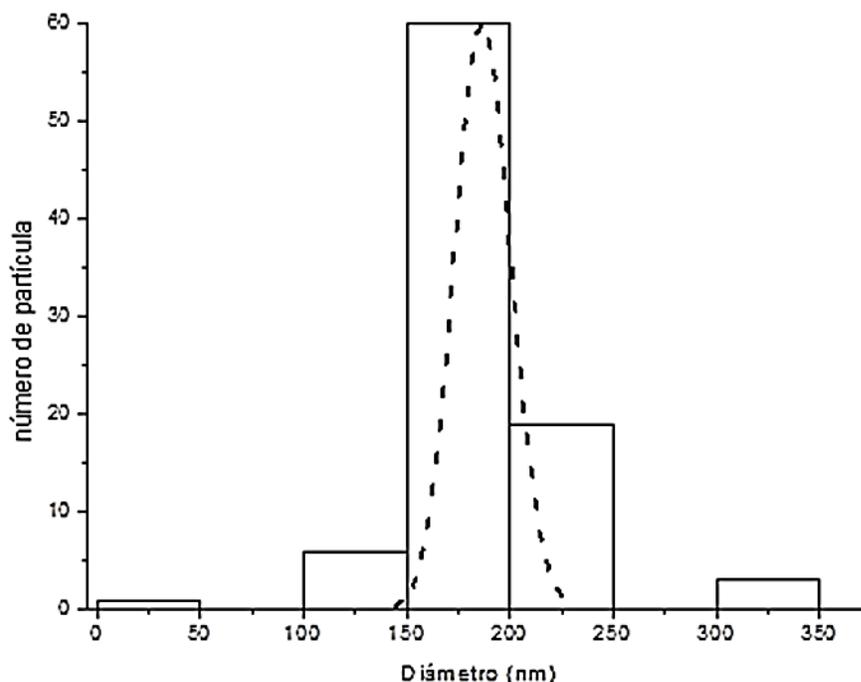


Figura 52. Distribución de tamaños de partícula para el copolímero PAM-co-PS en presencia de TEIOSNa.

Aunque el látex obtenido al final de la copolimerización se mostraba muy estable, se observaban algunos grumos, muy probablemente debido a la presencia de una nucleación homogénea (Figura 53). La composición molar del copolímero se determinó a partir de la resonancia de hidrógeno tomando como señal característica la del anillo aromático y designándosela principalmente al estireno; a partir de esta consideración se desarrolló el cálculo resultando en un 69% en mol de unidades de estireno y 31% en mol de unidades de acrilamida.



Figura 53. Látex de copolímero por auto-ensamblaje de PAM-co-PS.

5.4. Polimerización en masa-suspensión controlada para sistema bicomponente.

Como se mencionó en la sección anterior los sistemas de polimerización en medios heterogéneos han sido de gran interés científico e industrial.

También se ha podido observar a través de nuestros estudios preliminares para este tipo de sistemas, la existencia de diferentes efectos de inestabilidad para llevar a cabo la polimerización en emulsión *ab initio* y debido a estas inestabilidades no nos fue posible desarrollar de manera favorable una polimerización en emulsión por lo que se decidió realizar el estudio para sistemas de polimerización en masa-suspensión (**PMS**).

Este tipo de sistemas al igual que los sistemas de polimerización en suspensión comparte algunas características con la polimerización en emulsión como son:

- Fácil remoción de calor y control de temperatura.
- Baja viscosidad.

- Bajas impurezas en el polímero (comparadas con la de emulsión).
- Bajos costos de separación (comparados con emulsión).
- Producto final en forma de partícula.

Sin embargo, este tipo de sistemas de polimerización (PMS) ofrece una ventaja extra sobre la emulsión para sistemas de polimerización radicalica controlada y es la estabilidad coloidal que se tiene durante la formación de las partículas de polímero. Es decir durante las etapas de formación de las partículas en una polimerización en masa-suspensión los efectos de nucleación en las gotas, de superhinchamiento y de *Ostwald ripening* no están presentes en los sistemas PMS o bien no tienen un efecto tan importante como en los sistemas en emulsión.

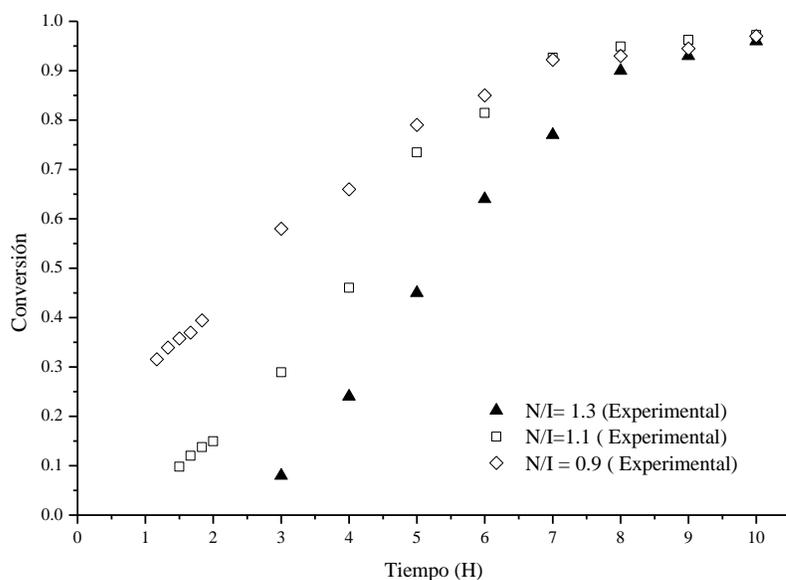
A continuación se discuten los resultados obtenidos mediante la polimerización en masa y estos resultados se comparan con los obtenidos en el sistema masa-suspensión mediada por nitróxidos para polimerizaciones usando un iniciador y dos iniciadores. Este conjunto de resultados permitirán plantear un modelo matemático el cual pueda predecir las condiciones de polimerización más adecuadas para este tipo de sistemas de polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos.

5.4.1 Análisis de resultados para polimerización en masa.

La Gráfica 3, compara los resultados obtenidos en las reacciones de polimerización en masa a diferentes razones molares de nitróxido/iniciador ($N/I = 0.9, 1.1$ y 1.3). La gráfica muestra un marcado periodo de inducción para la más alta relación N/I , esto se debe al exceso de especies controlantes con respecto a los radicales propagantes; al inicio el crecimiento de las cadenas poliméricas es muy lento o casi nulo y éste se incrementa cuando la concentración de radicales propagantes aumenta (debido a la

auto-iniciación térmica del estireno) una vez que se alcanza la concentración de equilibrio de las especies propagantes, se establece un equilibrio de activación/desactivación.

El sistema con mayor concentración de TEMPO ($N/I=1.3$), muestra el periodo de inducción más largo, mientras que para una menor concentración de TEMPO ($N/I=0.9$) el periodo de inducción no se observa. Es importante notar que la velocidad de polimerización durante el transcurso de la polimerización no es constante: a mayor conversión la viscosidad del medio de reacción aumenta y presumiblemente debido a efectos difusionales (efecto gel) se ve favorecida la reacción de terminación causando un aumento en la velocidad de polimerización, especialmente para la reacción a $N/I= 1.1$.

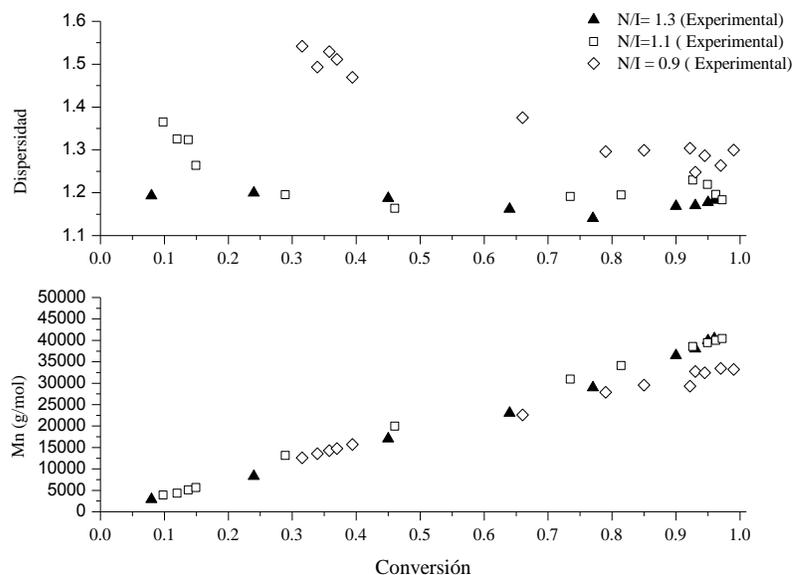


Gráfica 3. Conversión vs tiempo en una polimerización en masa a diferentes razones de nitróxido-iniciador a 130 °C.

El carácter controlado de estas polimerizaciones se puede apreciar en la Gráfica 4, donde se observa que el peso molecular promedio en número (M_n), muestra un crecimiento lineal mientras que la dispersidad (\bar{D}) disminuye con

respecto a la conversión, características típicas de sistemas controlados. Los sistemas con una relación de nitróxido a iniciador a 1.1 y 1.3 muestran un comportamiento controlado, mientras que la curva de conversión *versus* M_n para la razón N/I= 0.9 presenta un peso molecular menor al esperado.

Como se verá más adelante esto puede ser una consecuencia de una alta concentración de radicales propagantes en comparación a la de radicales persistentes, dando como resultado un aumento de la velocidad de polimerización y un relativo aumento en la concentración de cadenas en crecimiento que disminuirían el peso molecular e incrementarían la \bar{D} comparado con los sistemas controlados.



Gráfica 4. Variación de la dispersidad (arriba) y M_n con la conversión (abajo) para sistemas de polimerización en masa empleando diferentes razones de nitróxido/iniciador a 130 °C.

5.4.2 Comparación entre los sistemas de polimerización en masa y masa-suspensión.

Los estudios desarrollados para PMS solo se llevaron a cabo para las relaciones $N/I = 1.3$ y 0.9 porque, a través de los resultados obtenidos de las polimerizaciones en masa la relación $N/I = 1.1$, mostró un comportamiento muy similar en el peso molecular y dispersidad a la razón $N/I = 1.3$ a conversiones similares.

Como se comentó anteriormente la PMS consta de dos etapas, a continuación se menciona de forma muy breve el procedimiento empleado para la polimerización en masa-suspensión.

La primera etapa es una pre-polimerización la cual se llevó a cabo en un sistema en masa con una velocidad de mezclado de 80 rpm hasta alcanzar una conversión del 20%, una vez alcanzada esta conversión se adicionó el medio de suspensión el cual está formado por una solución de poli (alcohol vinílico) (1% con respecto al monómero) alcanzando una proporción de 60:40 (fase continua: fase dispersa) y se aumentó la velocidad de agitación a 250 rpm.

5.4.2a Polimerización a una razón de $N/I = 1.3$.

La Gráfica 5, compara las velocidades de polimerización de los sistemas de polimerización en masa y masa-suspensión. Se aprecia que en las primeras etapas de ambos sistemas se tiene el mismo comportamiento. Sin embargo al adicionarse el medio de suspensión (cambio de fase del 20% en masa-homogénea), el sistema sufre una disminución en la velocidad de polimerización con respecto a la polimerización en masa, esta desaceleración de la velocidad de polimerización se debe a una disminución temporal de la temperatura de reacción, aunque se alcanza una conversión por encima del

80%. La Gráfica 6 muestra el perfil de temperatura para el sistema de PMS.

Por otra parte, la PMS muestra un comportamiento más lineal de la velocidad de polimerización con respecto al sistema en masa. Una posible explicación a esta diferencia es que el sistema en masa presenta un ligero efecto de auto-aceleración alrededor del 40–60 % de conversión sin embargo en el proceso de PMS alrededor de esta conversión se agrega el medio de suspensión, provocando una disminución temporal de la temperatura que puede ser la causante de atenuar el efecto de auto-aceleración, resultando en una menor velocidad de polimerización en contraste con la polimerización en masa.

Adicionalmente, se lleva a cabo otro efecto térmico en la polimerización en viales; y es que ésta puede experimentar un aumento de la temperatura sobre el valor deseado, desde el inicio y durante el periodo de auto-aceleración. Este efecto puede ser menos notable en un sistema en suspensión debido a que se presenta una mejor disipación del calor de polimerización.

Para hacer una evaluación cuantitativa del posible aumento de la temperatura en los viales durante las etapas de reacción y del relativo aumento de la velocidad de polimerización en masa, se recurrió a cálculos reportados por Zhu y Hamielec [121].

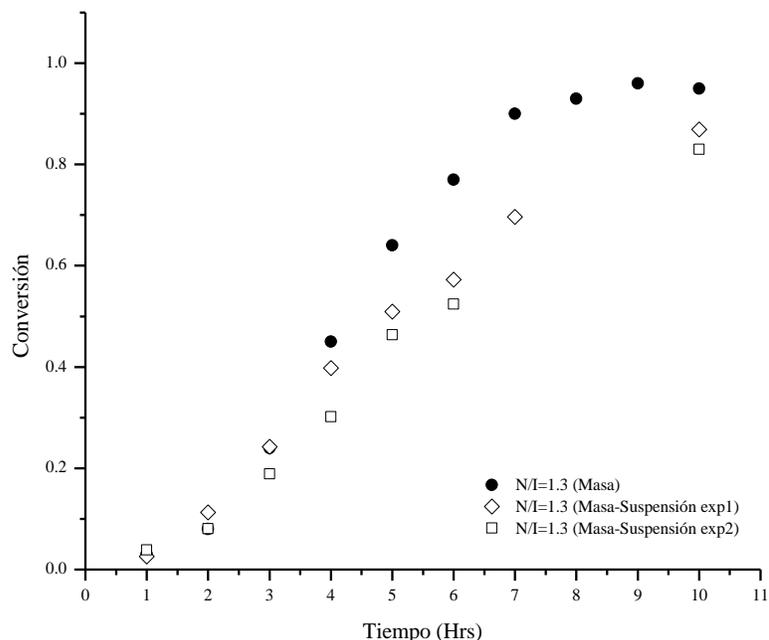
Estos autores reportaron un incremento significativo de la temperatura con respecto al valor deseado durante la etapa de auto-aceleración de la polimerización en masa del metacrilato de metilo (MMA) en ampollitas de vidrio. Observaron que la magnitud del incremento de temperatura dependía del diámetro de los viales usados y como lo esperaban, para un diámetro máximo (10 mm) observaron un incremento máximo en la temperatura. En nuestro caso los viales empleados tenían un diámetro de 22.7 mm, más del doble del diámetro máximo de las ampollitas usadas por Zhu y Hamielec.

Aunque existen varias diferencias entre el sistema de polimerización de estos autores y el nuestro, basándonos en sus observaciones experimentales, obtuvimos una estimación gruesa del aumento de la temperatura para nuestro sistema, tomando en consideración la diferencia del calor de reacción (ΔH) del MMA y del estireno, así como la diferencia en la velocidad de polimerización (R_p) entre su sistema y el nuestro. Para estimar el aumento de la temperatura ΔT nosotros usamos la siguiente ecuación: $\Delta T = k R_p \Delta H$, en donde k se asume como una constante que depende solamente del diámetro del vial o ampolla.

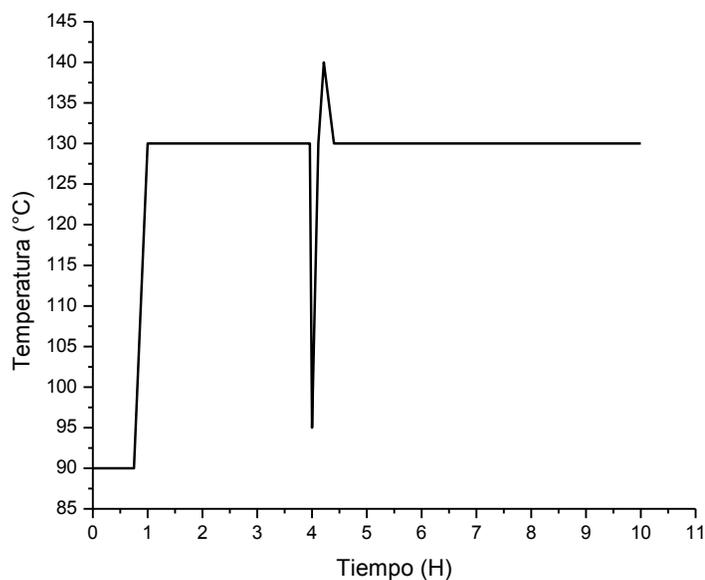
A través de este procedimiento se obtuvo una estimación conservadora del incremento de la temperatura ΔT de 6 °C para nuestro sistema en regiones donde se tenían velocidades de polimerización (R_p) relativamente altas. Esta estimación de la temperatura puede ser razonablemente aceptable en los viales ya que se pueden tener unos cuantos grados por encima de la temperatura fijada del baño, pero provocando una aparente desviación de la cinética de los sistemas de polimerización en masa y masa-suspensión.

Estos efectos térmicos en las cinéticas serán discutidos adicionalmente en la sección de simulación usando el modelo cinético propuesto para el sistema.

A través de la Gráfica 7 se puede apreciar un crecimiento lineal del M_n (a) y al mismo tiempo una disminución progresiva de la dispersidad (b) con respecto a la conversión, ambas son características propias de los sistemas vivientes/controlados por radicalica. Se puede apreciar que es posible, bajo condiciones de un sistema de polimerización en masa-suspensión sintetizar polímeros con un carácter controlado vía nitroxidos.



Gráfica 5. Tiempo vs Conversión. Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.



Gráfica 6. Representación de los perfiles de temperatura durante los experimentos de masa-suspensión

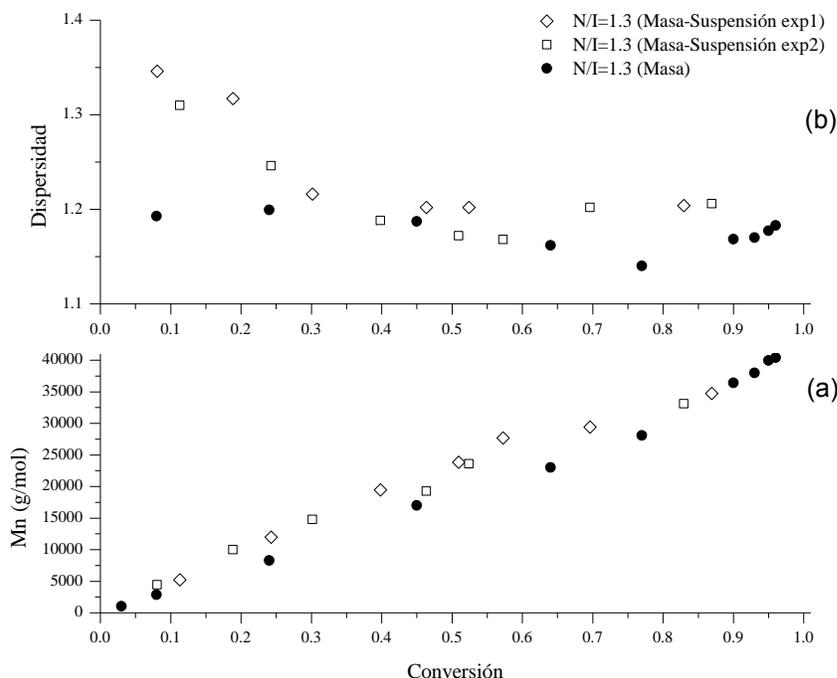
La parte superior de la Gráfica 7 muestra la dispersidad para ambos sistemas; se aprecia una alta dispersidad para bajas conversiones del sistema PMS. Un factor que puede contribuir a esto es una baja transferencia de calor y de masa (porque las relativamente altas viscosidades en el sistema en masa) que ocasionan heterogeneidad en la concentración y la temperatura, así como un mal mezclado desde la etapa inicial (pre-polimerización en masa). En la sección de simulación y modelado se discuten más afondo los fenómenos involucrados.

Aunque la polimerización desarrollada en medio heterogéneo es controlada, se tiene un valor superior de la dispersidad al obtenido en la polimerización en masa ($\bar{D} = 1.21$), como se muestra en la Gráfica 7. Por otra parte la evolución del M_n con respecto a la conversión es muy similar para ambos sistemas. Finalmente se tiene una buena reproducibilidad de los experimentos dada la cercanía de las curvas entre las corridas experimentales replicadas de la polimerización en masa-suspensión.

Se obtiene una conversión máxima entre el 90-95 % para el sistema en masa con una razón $N/I = 1.3$, así mismo se muestra un incremento en la dispersidad que puede atribuirse principalmente al efecto del radical persistente (acumulación del radical nitróxido) y/o a las reacciones de las alcoxiaminas. Varios autores han estudiado la descomposición del aducto monomérico y polimérico [122] [123] obteniendo la respectiva hidroxilamina y el polímero o monómero inactivo con terminación insaturada.

Greszta y Matyjaszewski [18], concluyeron que la descomposición de la alcoxiamina monomérica incrementa la dispersidad hacia altas conversiones. Por otra parte, la contribución de la alcoxiamina polimérica en la simulación de las cinéticas realizadas por estos autores es muy pequeña, por ello no se incluye en sus cálculos la descomposición de la alcoxiamina polimérica, ya

que ésta también puede contribuir a reducir la velocidad de polimerización y conducir a una conversión límite.



Gráfica 7. (a) Conversión vs M_n y (b) conversión vs dispersidad. Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.

El histograma (Figura 54) muestra los tamaños de partícula obtenidos para la polimerización en masa-suspensión. El tamaño de partícula se determinó de acuerdo con la norma ASTM E 2651-10 a pesar de observar diferentes familias de partículas, el histograma muestra que a través de la técnica usada se puede obtener cierta homogeneidad en el tamaño de partícula, la geometría de las partículas obtenidas se muestra en la Figura 55.

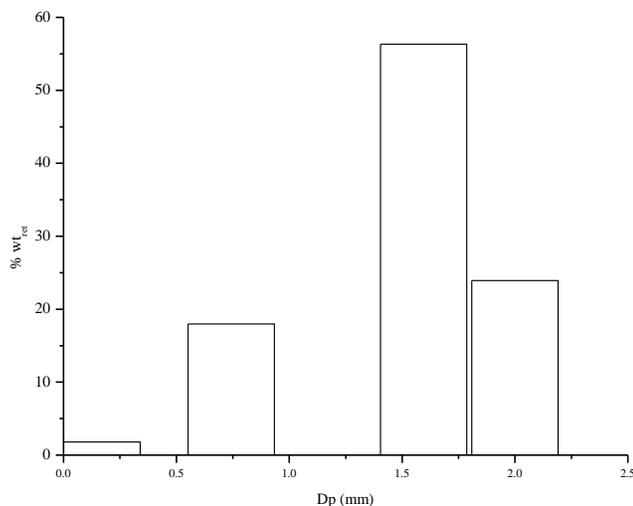


Figura 54. Histograma de tamaños de partícula de la polimerización masa-suspensión.



Figura 55. Partículas de poli(estireno) obtenidas a través de la polimerización masa-suspensión (40x). Imagen obtenida de un microscopio estereoscópico.

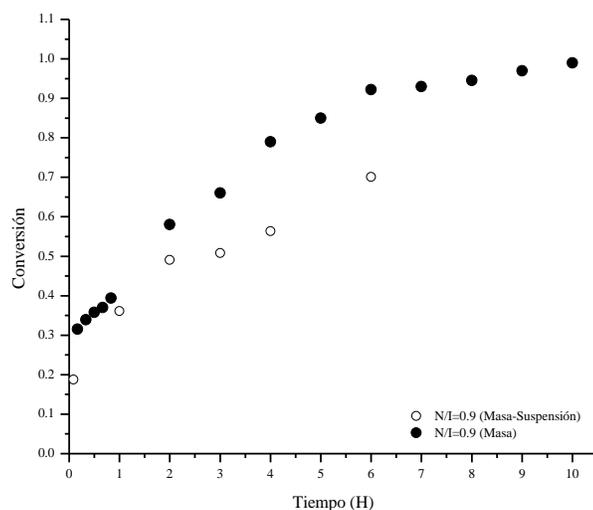
5.4.2b Caso N/I masa-suspensión= 0.9.

Como se puede apreciar para este caso, al adicionar el medio de suspensión (cambio de fase) a un 20% de conversión en masa, la velocidad de polimerización decae bruscamente (Gráfica 8) comparada con los experimentos previos. La reacción continua por 6 horas y una conversión

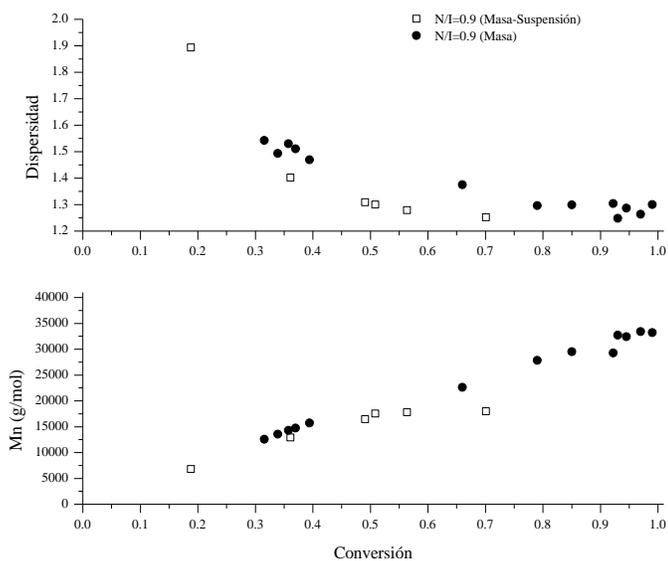
relativamente baja es obtenida. El hecho de la disminución en la velocidad de polimerización a una conversión intermedia del (40-50 %) es más pronunciado en estos experimentos que en los anteriores, estos resultados proporcionan un mayor apoyo a la idea de que esto puede deberse a un efecto térmico (un decremento en la temperatura en la PMS después de la adición del medio de suspensión) donde una velocidad de reacción mayor se hace más evidente para esta razón $N/I = 0.9$.

El efecto de las reacciones de la alcoxiamina sobre la dispersidad a altas conversiones y en la velocidad de reacción se hace menos evidente con una menor relación de N/I (0.9), que para aquellas con una mayor razón N/I , esto se debe a que se tiene una menor concentración de alcoxiamina en el sistema.

En este caso se observa un crecimiento lineal del peso molecular con respecto a la conversión (Gráfica 9), así como una disminución de la dispersidad, obteniéndose valores muy parecidos a los obtenidos en masa ($\bar{D} = 1.21$), esto puede ser relacionado probablemente con un mejor control de la temperatura debido a una mejora en la transferencia de calor en la etapa de suspensión PMS, pero con estos datos es difícil evaluar la significancia estadística de estos efectos.



Gráfica 8. Tiempo vs Conversión. Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.



Gráfica 9. Conversión vs Dispersidad, Conversión vs M_n . Comparación entre polimerización en masa y polimerización en masa-suspensión a 130 °C.

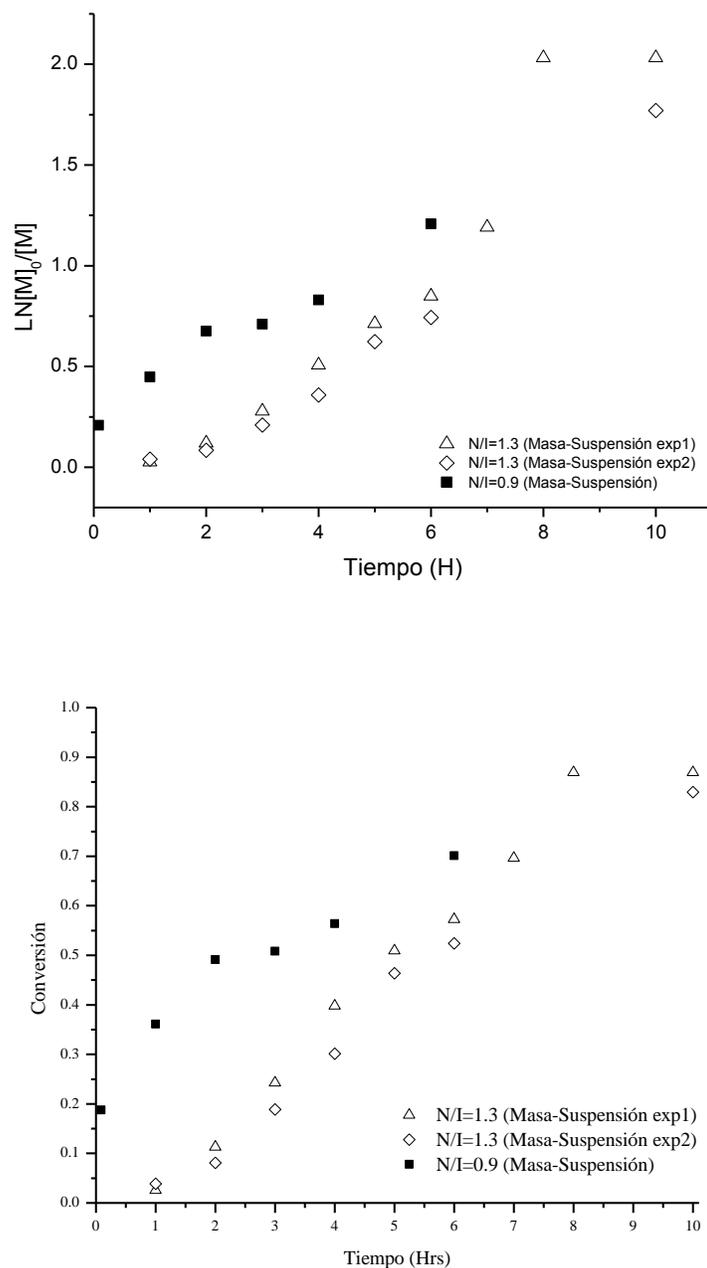
5.4.2c Comparación entre $N/I= 0.9$ y $N/I= 1.3$ para masa-suspensión.

Es evidente que una menor razón de nitróxido a iniciador repercute sobre el control en el crecimiento de las cadenas, haciendo que la velocidad de polimerización aumente y produciendo una disminución del peso molecular, tal y como se muestra en las gráficas 10 y 11. Un ligero aumento en la dispersidad para el caso con una menor relación N/I indicaría la generación de un mayor número de cadenas en crecimiento.

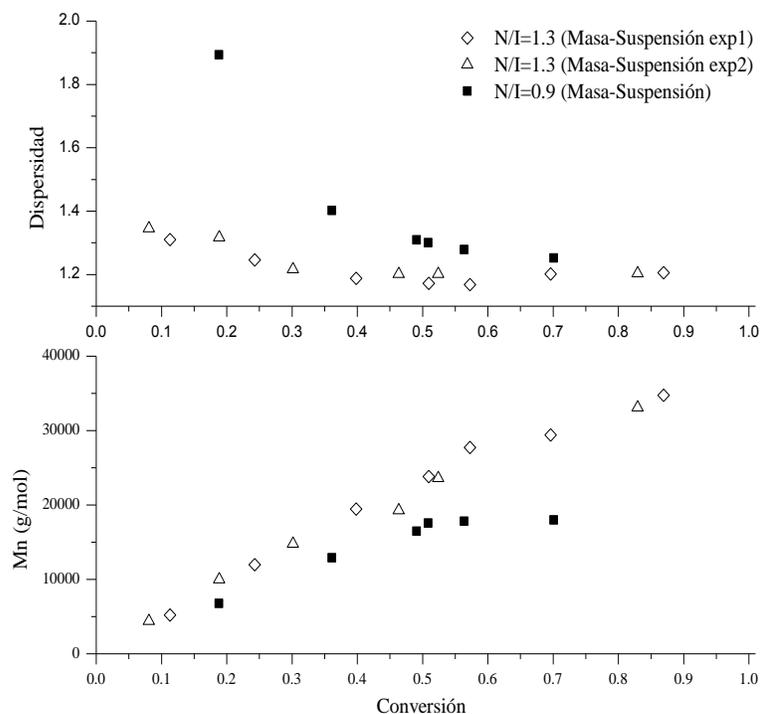
La Gráfica 10 muestra el comportamiento de la conversión vs tiempo de la polimerización controlada para las razones $N/I= 1.3$ y 0.9 en un sistema masa-suspensión. Aunque este muestra un comportamiento casi lineal en escala natural, no se puede tomar como un indicativo de que se trate de una polimerización controlada ya que no es lineal en el caso logarítmico.

Por otro lado, como se ha demostrado anteriormente el comportamiento de M_n y la dispersidad con respecto a la conversión corroborarían el hecho de que se trata de un sistema de polimerización controlado satisfaciendo las condicionantes antes mencionadas. Aunque ambos casos cumplen con algunas de las características de un sistema controlado por NMP la razón de 1.3 de nitróxido a iniciador al igual que en el caso de polimerización en masa presenta el mejor comportamiento.

Aunque al disminuir la relación de N/I no se aprecian mejoras significativas sobre las conversiones finales ni se obtiene un peso molecular experimental más cercano al teórico, se propone el continuar estudiando este tipo de sistemas variando la relación N/I para su mejora y para poderlos emplear en la obtención de polímeros con alto peso molecular, a tiempos de polimerización más bajos y con un mayor carácter controlado.



Gráfica 10. Tiempo vs Conversión. Grafica comparativa de la velocidad de polimerización para $N/I= 1.3$ y $N/I= 0.9$ a $130\text{ }^\circ\text{C}$.



Gráfica 11. Conversión vs Dispersidad, Conversión vs M_n . Gráfica comparativa entre $N/I=1.3$ y $N/I=0.9$ a $130\text{ }^\circ\text{C}$.

A través del espectro de $^1\text{H-NMR}$ (Figura. 56a) se puede confirmar la unión del TEMPO (agente controlador) sobre la cadena de estireno tal y como lo señalan los desplazamientos químicos del espectro de resonancia del polímero controlado. El desplazamiento a 0.9 ppm corresponde a los metilos del TEMPO (f), el de 1.5 ppm fue asignado a la absorción de los protones de los metilenos del polímero (b) y del anillo del TEMPO (g), el desplazamiento a 2.0 ppm fue asignado a los metinos de la cadena del polímero (c), el de 7.3 ppm se asignó a los protones del anillo aromático (d). En los desplazamientos de (δ) 3.96 a 4.3 ppm (expansión) se muestra la señal correspondiente a la absorción del hidrógeno adyacente al oxígeno del peróxido correspondiente al éster (e) y al nitróxido (a).

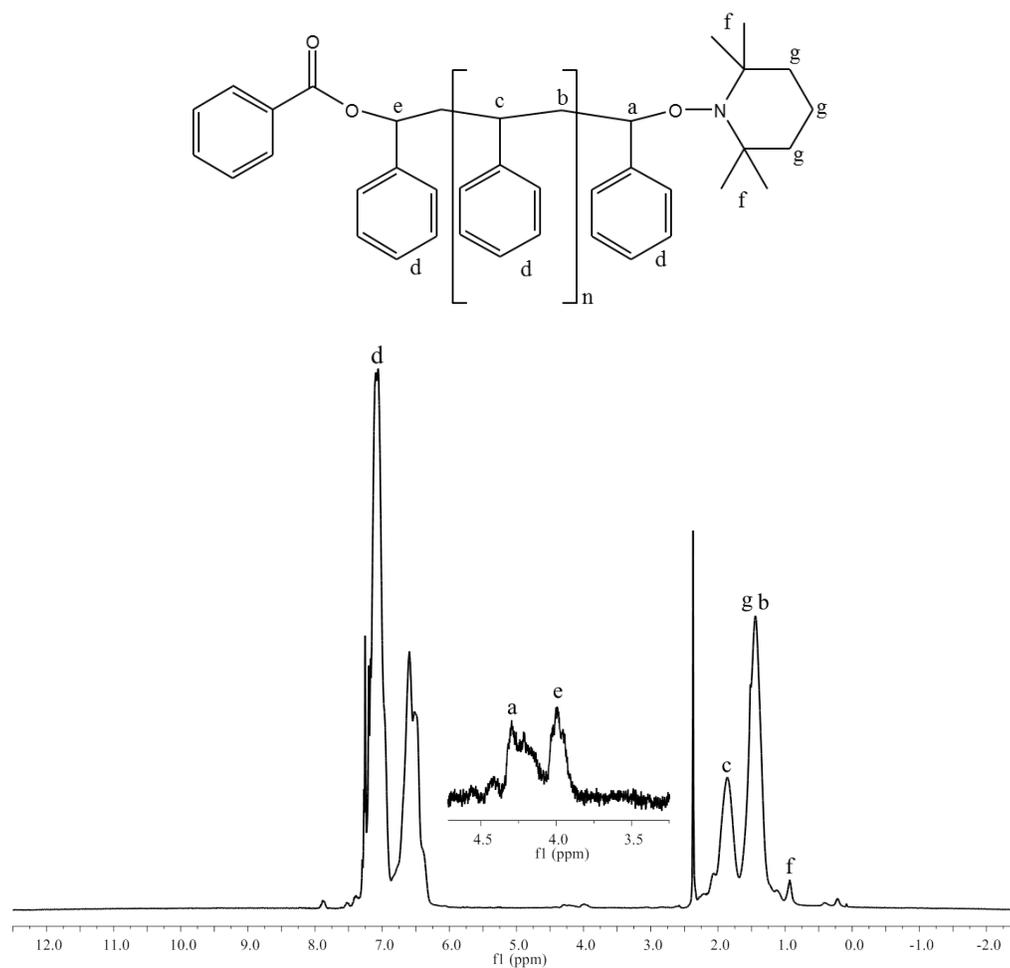


Figura 56a. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) de estireno-TEMPO.

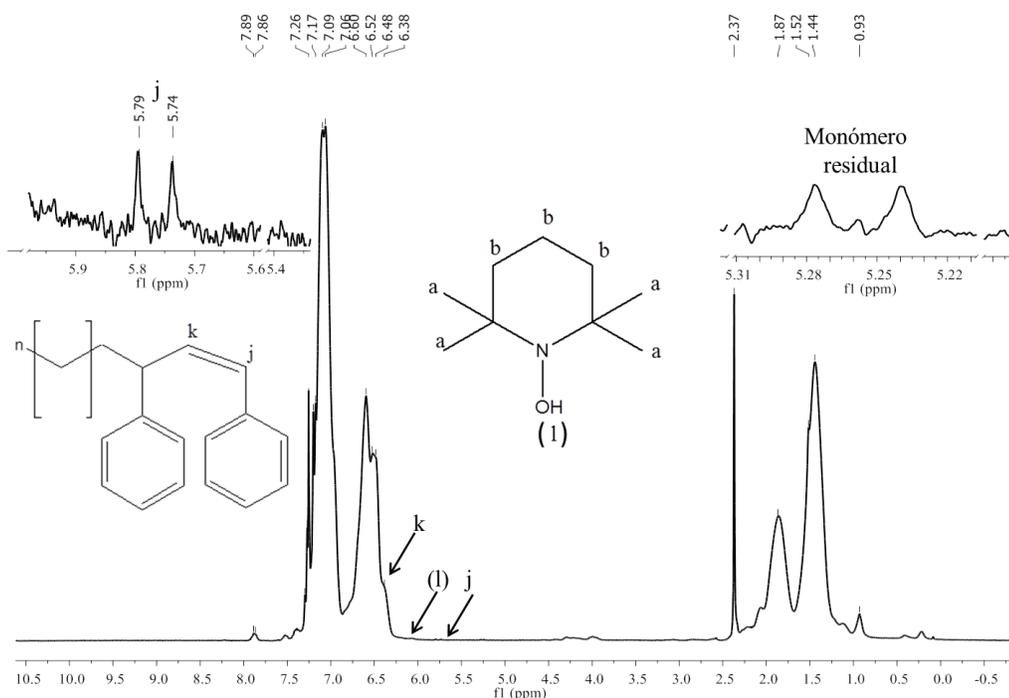


Figura 56b. Expansión del espectro de $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) de estireno-TEMPO.

Mediante las expansiones hechas al espectro en regiones claves de la Figura 56b se muestran pequeñas señales que corresponden a la hidroxilamina y a una terminación insaturada en la cadena de polímero, las cuales se encuentran en la región de (δ) 5.6 a 5.85 ppm donde se observan las señales de protones que indica la terminación insaturada de la cadena de polímero (j, k), tal y como lo demuestran los estudios desarrollado por Fukuda *et al.* [124].

Cabe señalar que el doble enlace en la cadena terminada de polímero presenta un ambiente químico diferente al de las señales que provienen del monómero residual de estireno tal y como se muestra en las expansiones del espectro de $^1\text{H-RMN}$ (δ) 5.20 a 5.33 ppm corresponden al monómero residual. Las asignaciones a los protones de la terminación insaturada (k) se encuentran en (δ) 6.38 ppm mientras que la hidroxilamina se localizaría en (δ) 6.2 ppm.

La débil intensidad de estas señales se debe a su baja abundancia dentro del sistema al ser comparadas con la concentración de las cadenas obtenidas de poli (estireno).

Se puede concluir que la descomposición del TEMPO en la correspondiente hidroxilamina y la terminación insaturada en la cadena de polímero se presenta durante la polimerización (ver Figura 57) y que ésta puede afectar la polimerización mediada por nitróxidos sobre todo cuando se manejan razones de N/I en relaciones casi estequiométricas como fue en el caso de N/I=0.9.

Estos resultados se compararon con simulaciones realizadas en el software acd-labs V.5.0 para una pequeña cadena del polímero de estireno con las dos diferentes posibilidades en la terminación de la cadena (funcionalizada con TEMPO e insaturada) (ver Apéndice C), como se podrá observar en los resultados simulados se obtiene una buena aproximación de los ambientes químicos para el polímero.

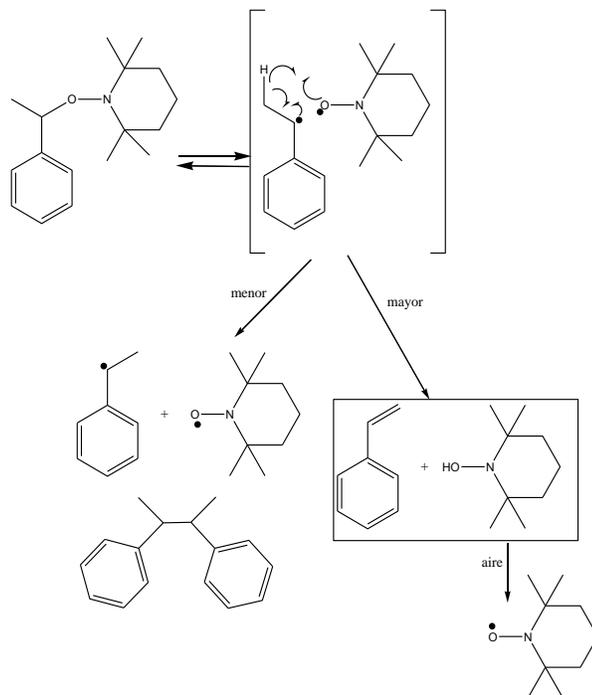


Figura 57. Mecanismo para la descomposición del aducto propuesto por Matyjaszewski [122].

5.4.3 Desarrollo del modelo matemático.

Para una polimerización en suspensión tradicional cada perla o partícula generada es considerada como un mini-reactor que polimeriza en un proceso en masa, por lo tanto, la cinética para cada partícula puede ser similar a la de una polimerización en masa [1]. Bajo esta suposición se generó en este trabajo un modelo cinético y matemático que fue comparado con los datos experimentales obtenidos en la sección anterior.

Se desarrolló un modelo matemático que permitiera reproducir las características de una polimerización radicalica mediada por nitróxidos. El mecanismo cinético se estableció con el uso de balances de materia definidos para cada especie involucrada en la reacción para un sistema en lotes. Se empleó un conjunto de constantes cinéticas para emular el comportamiento real del sistema. Los efectos de una ligera variación de las constantes cinéticas del modelo así como las condiciones de reacción también se evaluaron para observar su influencia en los resultados obtenidos.

5.4.3a. Mecanismo cinético.

Las reacciones consideradas para la descripción de la polimerización del estireno mediado por TEMPO se muestran en la Tabla 16. Se considera la iniciación química (promovida por un iniciador I) y térmica (dimerización del monómero propuesta por Mayo). Se asume que todos los radicales primarios: $R\bullet$, $MR\bullet$ y $DR\bullet$, del iniciador, del monómero y del dímero respectivamente tienen la misma reactividad hacia la primera reacción de propagación y que las reacciones de transferencia del monómero y del dímero (D_{im}) generan cadenas muertas así como radicales monoméricos y diméricos. El radical nitróxido NO_x puede, en principio, reaccionar reversiblemente con todos los radicales (primarios -del iniciador-, monoméricos, poliméricos, etc.), las reacciones llamadas generalmente de intercambio durmiente-

viviente, se asume que proceden con el mismo valor de la constante cinética de activación y desactivación. Diferentes autores [18], [125] consideran explícitamente solo alguna de estas reacciones, sin embargo en nuestra experiencia solo hay una reacción significativa y es la de la alcoxiamina polimérica con el radical nitróxido; las otras tres reacciones (del nitróxido con los radicales primarios, monoméricos y diméricos) pueden ser excluidas bajo la consideración de que ninguna de ellas aporta una significativa diferencia numérica (a no ser que una de ellas use una constante de activación-desactivación muy diferente para estas reacciones). Por estas razones es claro que los radicales primarios, monoméricos y diméricos (que mantienen su correspondiente concentración a la de un estado cuasi-estacionario) reaccionan rápidamente con monómero y son capturados como radicales poliméricos. En consecuencia, en este trabajo y en consistencia con trabajos previos [125], sólo se consideran las reacciones de intercambio durmiente-viviente de los radicales monoméricos y poliméricos con el nitróxido. Las reacciones de descomposición de alcoxiamina que producen hidroxilamina y monómero con terminal insaturada y la reacción de incremento o aumento de la velocidad de polimerización se tomaron en cuenta en el modelo. Otros símbolos usados son P_n , D_n y P_n-N , donde n denota longitud y los símbolos corresponden a polímero-vivo, polímero-muerto y polímero-durmiente, respectivamente; HNO_x es hidroxilamina.

El balance de las especies y el cálculo de los momentos se muestran en el Apéndice D. La solución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales obtenido fue resuelto usando un algoritmo en lenguaje de programación Fortran enlazado a una subrutina DDASSL que integra ecuaciones diferenciales rígidas por un método modificado de Gear.

5.4.3b. Parámetros cinéticos y ajuste a los datos experimentales de polimerización en masa.

Para resolver las ecuaciones del modelo matemático propuesto (Apéndice D), fue necesario establecer los valores para las constantes cinéticas (k_i) involucradas en el mecanismo cinético de tal manera que pudieran representar el comportamiento real de la polimerización de estireno controlada por TEMPO.

<i>Iniciación química</i>	$I \xrightarrow{k_{di}} 2 R \bullet$
<i>Dimerización de Mayo</i>	$M + M \xrightarrow{k_{dim}} D_{im}$
<i>Iniciación térmica</i>	$D_{im} + M \xrightarrow{k_{it}} MR \bullet + DR \bullet$
<i>Primera propagación</i>	
<i>Radical primario</i>	$R \bullet + M \xrightarrow{k_p} P_1$
<i>Radicales monoméricos</i>	$MR \bullet + M \xrightarrow{k_p} P_1$
<i>Radicales diméricos</i>	$DR \bullet + M \xrightarrow{k_p} P_1$
<i>Propagación</i>	$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_m$
<i>Intercambio durmiente-viviente</i>	
<i>Alcoxiamina monomérica</i>	$MR \bullet + NO_x \xrightarrow{k_c} M_N$ $MR \bullet + NO_x \xleftarrow{k_d} M_N$
<i>Alcoxiamina Polimérica</i>	$P_n + NO_x \xrightarrow{k_c} P_{n-N}$ $P_n + NO_x \xleftarrow{k_d} P_{n-N}$
<i>Terminación por combinación</i>	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m}$
<i>Terminación por desproporción</i>	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m$

Tabla 16. Cinética de reacción.

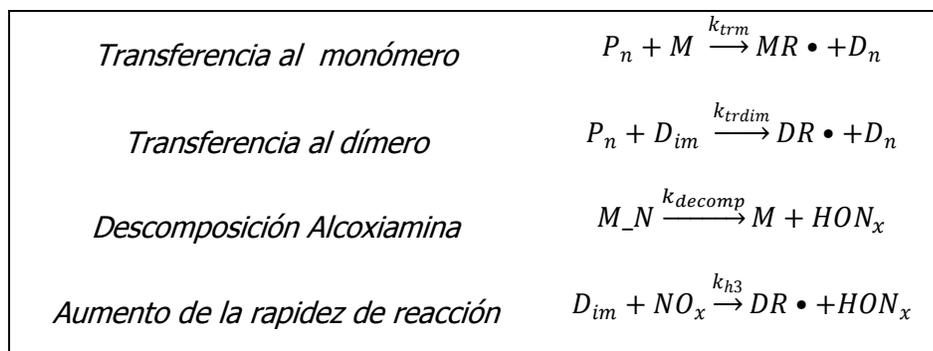


Tabla 16 (continuación). Cinética de reacción.

Como punto de partida, se tomó un conjunto de constantes cinéticas previamente reportadas (Tabla 17) aunque al final se hicieron algunas variaciones para el ajuste de los resultados de las simulaciones con los datos experimentales obtenidos. Los datos en la Tabla 17 provienen de varias fuentes y de ahí se seleccionaron algunos valores como punto de partida.

Mecanismo	Unidades	Lemoine (2006) [126] @ 130°C	Belicanta Ximenes (2007) [127] @ 130°C	Bonilla (2002) [125] @ 130°C	Bentein (2011) [128] @ 123°C	Roa-Luna (2007) [129] @130°C
Iniciación térmica (k_{it})	$\frac{L}{mol \cdot s}$	7×10^{-6}	8.88×10^{-8}	6.0×10^{-7}	2.20×10^{-7}	8.88×10^{-8}
Dimerización de Mayo (k_{dim})	$\frac{L}{mol \cdot s}$	1.93×10^{-8}	3.13×10^{-7}	3.50×10^{-7}	2.2×10^{-7}	3.13×10^{-7}
Propagación (k_p)	$\frac{L}{mol \cdot s}$	2.62×10^3	2.60×10^3	2×10^3	2.20×10^3	2.60×10^3
Transferencia de cadena al monómero (k_{trm})	$\frac{L}{mol \cdot s}$	0	0.0522	0	0.23	0.0522
Transferencia de cadena al dímero (k_{trdim})	$\frac{L}{mol \cdot s}$	0	50	0	150	0
Terminación por combinación (k_{tc})	$\frac{L}{mol \cdot s}$	2.10×10^8	1.94×10^{10}	8.0×10^8	3.40×10^8	4.28×10^8
Terminación por desproporción (k_{td})	$\frac{L}{mol \cdot s}$	0	0	0	0	0

Tabla 17. Constantes cinéticas reportadas para polimerización radicalica controlada por TEMPO para estireno a diferentes temperaturas.

Mecanismo	Unidades	Lemoine (2006) [126] @ 130°C	Belicanta Ximenes (2007) [127] @ 130°C	Bonilla (2002) [125] @ 130°C	Bentein (2011) [128] @ 123°C	Roa-Luna (2007) [129] @130°C
Descomposición de alcoxiamina (k_{decomp})	$\frac{1}{s}$	8.54×10^6	4.51×10^2	1.5×10^5	0	7.57×10^6
Incremento de la rapidez (k_{t3})	$\frac{L}{\text{mol s}}$	0.1	0.001	0.01	0	0.01
Desactivación de la especie durmiente (k_c)	$\frac{L}{\text{mol s}}$	2.66×10^8	4.81×10^7	1.0×10^8	3.4×10^8	4.81×10^7
Activación de la especie durmiente (k_d)	$\frac{1}{s}$	2.57×10^3	1.58×10^3	8×10^3	1.3×10^3	1.58×10^3
Constante de equilibrio ($k_{\text{eq}} = k_d/k_c$)	$\frac{\text{mol}}{L}$	9.68×10^{12}	3.28×10^{11}	8.0×10^{11}	3.82×10^{12}	3.28×10^{11}

Tabla 17 (continuación). Constantes cinéticas reportadas para polimerización radicalica controlada por TEMPO para estireno a diferentes temperaturas.

Para realizar el ajuste del modelo con los datos experimentales, se emplearon los datos de las polimerizaciones en masa para las 3 diferentes razones N/I (0.9, 1.1 y 1.3) y se eligió un conjunto de parámetros como valores base. Para ello se hicieron estudios de sensibilidad de algunos parámetros y estos estudios se complementaron con información tomada de trabajos previos de nuestro grupo [125] en la sensibilidad de los parámetros para un sistema similar de polimerización por NMP. Entonces, un número mínimo de parámetros (4) fue ajustado para representar todos los datos experimentales (la conversión, M_w , M_n y la dispersidad). El resultado final de los valores para los parámetros seleccionados se muestra en la Tabla 18.

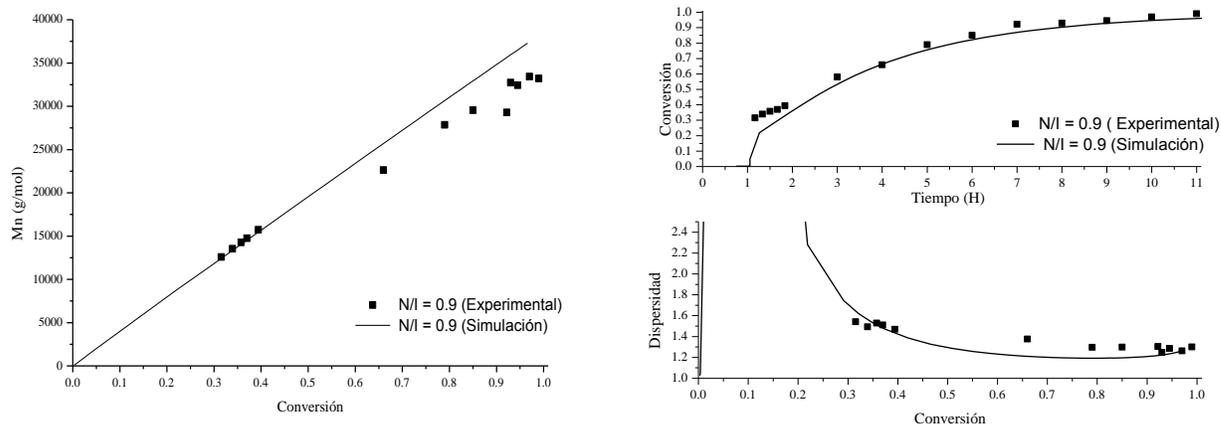
Mecanismo	Unidades	k_o (Ref., Variación del valor original)	E_a ($\frac{KJ}{mol}$)	Valor a 130°C
Eficiencia				0.5
Descomposición BPO (k_{di})	$\frac{1}{s}$	6.94×10^{13} [130]	122	9.74×10^3
Iniciación térmica (k_{it})	$\frac{L}{mol s}$	8.0×10^{12} ([126], 26%)	153	1.12×10^7
Dimerización de Mayo (k_{dim})	$\frac{L}{mol s}$	1.89×10^2 ([127])	68	3.13×10^7
Propagación (k_p)	$\frac{L}{mol s}$	7.0×10^7 ([126], 64%)	32	4.27×10^3
Transferencia de cadena al monómero (k_{trm})	$\frac{L}{mol s}$			No Considerado
Transferencia de cadena al dímero (k_{trdim})	$\frac{L}{mol s}$			No Considerado
Terminación por combinación (k_{tc})	$\frac{L}{mol s}$	2.0×10^{10} ([126])	13	4.26×10^8
Terminación por desproporción (k_{td})	$\frac{L}{mol s}$			No Considerado
Descomposición alcoxiamina (k_{decomp})	$\frac{1}{s}$			No Considerado
Incremento de la rapidez (k_{f3})	$\frac{L}{mol s}$			0.017
Desactivación de la especie durmiente (k_c)	$\frac{L}{mol s}$	5.0×10^9 ([126])	16	4.78×10^7
Activación de la especie durmiente (k_d)	$\frac{1}{s}$	4.0×10^{13} ([126], 100%)	124	3.16×10^3
Constante de equilibrio ($k_{eq} = k_d/k_c$)	$\frac{mol}{L}$			6.61×10^{-11}

Tabla 18. Constantes cinéticas usadas para la simulación en forma de ecuación de Arrhenius ($R = 0.00831 \frac{KJ}{mol-s}$)

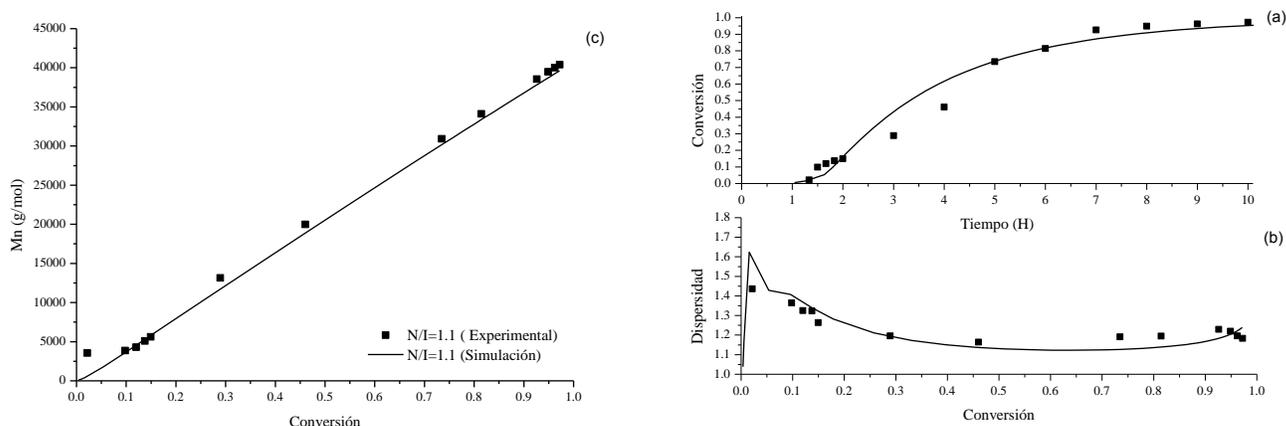
El resultado del ajuste de los parámetros se muestra en las Gráficas 12 a la 14. Se presenta una comparación de los datos experimentales y la simulación del modelo después del ajuste de los parámetros para la evolución de la conversión vs tiempo (Gráfica 12a, 13a y 14a), la dispersidad vs conversión (Gráfica 12b, 13b y 14b) y M_n vs conversión (Gráficas 12c, 13c

y 14c), para la polimerización en masa llevada en viales para las razones N/I de 0.9, 1.1 y 1.3, respectivamente.

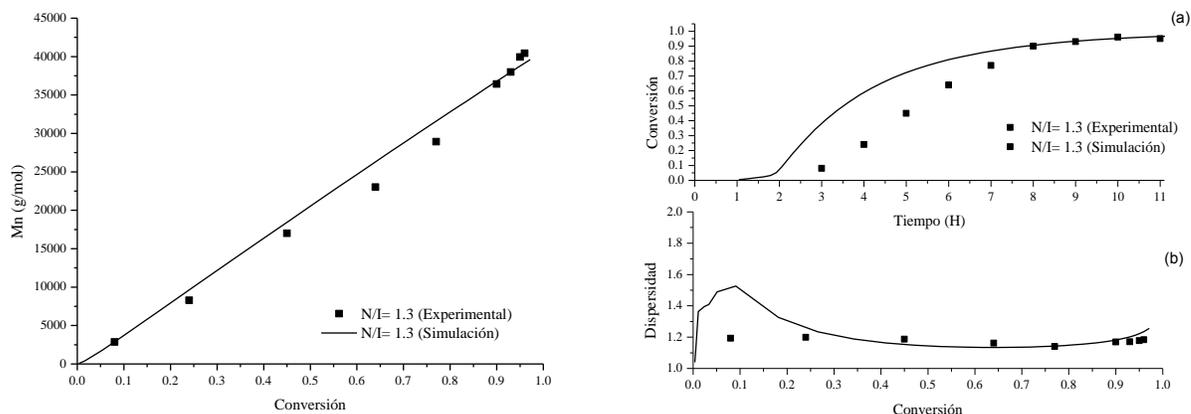
El ajuste es bueno para las primeras dos razones N/I y no tan bueno para la curva de tiempo vs conversión para la razón de N/I= 1.3, en donde el modelo no logra predecir la duración del periodo de inducción. Se sabe que la duración del periodo de inducción depende de un complejo mecanismo de diferentes parámetros cinéticos como son k_{it} , k_{dim} y k_{h3} (iniciación térmica, dimerización e incremento de la rapidez) y se decidió usar valores similares a los reportados en trabajos anteriores realizados por nuestro grupo y otros, aunque en un estudio experimental desarrollado por nuestro grupo [131] en ausencia de un iniciador de radicales (usando solamente monómero y TEMPO) los resultados sugieren que el valor de k_{h3} puede ser más grande que el usado en este trabajo (por encima de 1 L/(mol-s) a 125 °C) en lugar del pequeño valor de 0.017 L/(mol-s) usado aquí, aunque los valores de las constantes de dimerización y de iniciación térmica usados aquí también son pequeños. El estudio citado también encontró que la abstracción de un hidrogeno del dímero por el TEMPO puede dar lugar a una reacción significativa en concentraciones relativamente altas de TEMPO, pero esta reacción no fue considerada en nuestro modelo por simplicidad. La incertidumbre de los mecanismos y de los valores de los parámetros cinéticos durante el periodo de inducción, asociados a la complejidad de las interacciones entre el radical nitróxido y el dímero pueden explicar la falta de ajuste del modelo para el periodo de inducción con una razón de N/I= 1.3.



Gráfica 12. Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales para la variación de conversión vs tiempo (a), dispersidad vs conversión (b) y M_n vs conversión (c), para los experimentos en masa a 130 °C a una razón $N/I= 0.9$. El valor de los parámetros usados se muestra en la Tabla 18.



Gráfica 13. Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales para la variación de conversión vs tiempo (a), dispersidad vs conversión (b) y M_n vs conversión (c), para los experimentos en masa a 130 °C a una razón $N/I= 1.1$. El valor de los parámetros usados se muestra en la Tabla 18.



Gráfica 14. Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales para la variación de conversión vs tiempo (a), dispersidad vs conversión (b) y M_n vs conversión (c), para los experimentos en masa a 130 °C a una razón $N/I= 1.3$. El valor de los parámetros usados se muestra en la Tabla 18.

No se puede considerar que los valores reportados para los parámetros cinéticos aquí empleados son valores verdaderos para este sistema, ya que una valoración detallada de parámetros cae fuera del alcance de este trabajo y sería mejor evaluar por separado aquellos parámetros para los cuales hay incertidumbre. Nuestro objetivo es el demostrar que usando valores cercanos a los reportados en la literatura para los parámetros cinéticos, mínimamente modificados para representar las peculiaridades y las desviaciones del sistema ideal de las suposiciones hechas, el sistema puede ser representado razonablemente bien.

Estas estimaciones ayudarán eventualmente al escalamiento de procesos a través de la evaluación de parámetros cinéticos mediante los datos obtenidos de una polimerización en masa. Posiblemente algunos efectos no considerados explícitamente, tales como efectos térmicos o de un mezclado no ideal pueden ser incorporados en el ajuste de los parámetros cinéticos.

5.4.3c. Diferencias entre las cinéticas de polimerización en masa y masa-suspensión.

Para entender mejor las diferencias entre los sistemas de masa y masa-suspensión que se muestran en las Gráficas 5 y 7 (páginas 130 y 132) para la razón $N/I = 1.3$, se llevaron a cabo estudios de simulación para entender de forma más cuantitativa las diferencias observadas.

Para explicar de forma más satisfactoria los efectos térmicos, inicialmente asumimos que durante los periodos con una alta rapidez de polimerización, en particular durante las etapas iniciales de la polimerización (de 0% a 20% en conversión) y posteriormente durante la etapa en la que ocurre una terminación controlada por difusión (efecto gel, entre 60% a 85% de conversión aproximadamente), el sistema en masa opera a una temperatura de 6 °C sobre la temperatura deseada de 130 °C. Este efecto se asume que ocurre por una baja transferencia de calor debido a la presencia de una relativa alta velocidad de polimerización (especialmente al inicio de la reacción y durante el periodo del efecto gel). La estimación de esta diferencia de temperaturas está basada en las discusiones hechas en la sección anterior.

Una vez que se estimaron las variaciones de la temperatura éstas se introdujeron en las simulaciones y los parámetros del modelo fueron reajustados para así obtener el mejor modelo que representara el comportamiento cinético del sistema en masa para una razón $N/I = 1.3$. Aunque estos últimos ajustes puedan considerarse como un tanto artificiales, esta estrategia se justifica dado el hecho de que es parte de un estudio donde el objetivo es el de estimar la sensibilidad del modelo a los efectos de la temperatura y así poder explicar los efectos térmicos y extenderlo hacia las variaciones observadas entre los sistemas en masa y masa-suspensión;

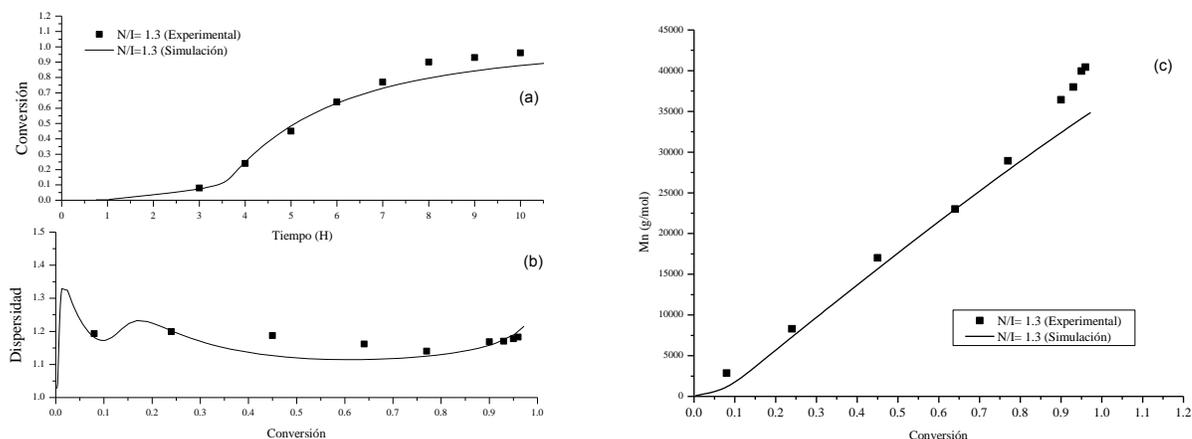
por ello es deseable partir de un caso de referencia que muestre un buen ajuste del modelo a los datos. El cambio en los parámetros utilizado para este caso en particular se encuentra reportado en la Tabla 19.

Mecanismo	Unidades	k_0 (Ref., Variación del valor de los datos originales)	E_a ($\frac{KJ}{mol}$)	Valor a $130^\circ C$
Iniciación térmica (k_{it})	$\frac{L}{mol s}$	2.5×10^{12} ([126], -61%)	153	3.49×10^8
Propagación (k_p)	$\frac{L}{mol s}$	8.0×10^7 ([126], 87%)	32	4.88×10^3
Terminación por combinación (k_{tc})	$\frac{L}{mol s}$	4.0×10^{10} ([126], 100%)	13	8.51×10^8
Activación de especies durmientes (k_d)	$\frac{1}{s}$	2.80×10^{13} ([126], 40%)	124	2.22×10^{-3}
Constante de equilibrio ($k_{eq} = k_d/k_c$)	$\frac{mol}{L}$			4.63×10^{-11}

Tabla 19. Reajuste de las constantes cinéticas para la razón N/I= 1.3 del sistema en masa, el resto de las constantes mantienen el mismo valor reportado en la Tabla 18.

Los ajustes obtenidos usando los parámetros mostrados en la tabla 19 y considerando un delta de temperatura constante de +6 °C para el caso masa se muestran en la Gráfica 15.

La Gráfica 16 muestra la evolución de la dispersidad con la conversión (Gráfica 16a) y la conversión con el tiempo (Gráfica 16 b) para el caso descrito arriba, es decir el sistema en masa con el delta de temperatura de +6°C y el proceso de PMS con el perfil de temperaturas de la gráfica 6. Para una mejor explicación, el análisis de la gráfica se dividió en dos partes: la primera parte corresponde a la región de baja conversión (0-20%) y la segunda parte corresponde a la región de alta conversión (50-85%).



Gráfica 15. Ajuste de la predicción del modelo con el cambio en el valor de los parámetros mostrados en la Tabla 19 y comparación con datos experimentales de la variación de la conversión vs tiempo (a), M_n vs conversión (b), y dispersidad vs conversión (c), para la polimerización en masa a 130 ± 6 °C usando una razón $N/I= 1.3$. El resto de los parámetros se encuentran reportados en la Tabla 18.

5.4.4. Baja conversión.

Los datos experimentales para el sistema PMS muestran una alta dispersidad a bajas conversiones en comparación al sistema en masa y se ha obtenido una buena representación a través de los cálculos hechos con el modelo basándose en la diferencia de temperaturas de 6 °C entre las dos etapas del proceso.

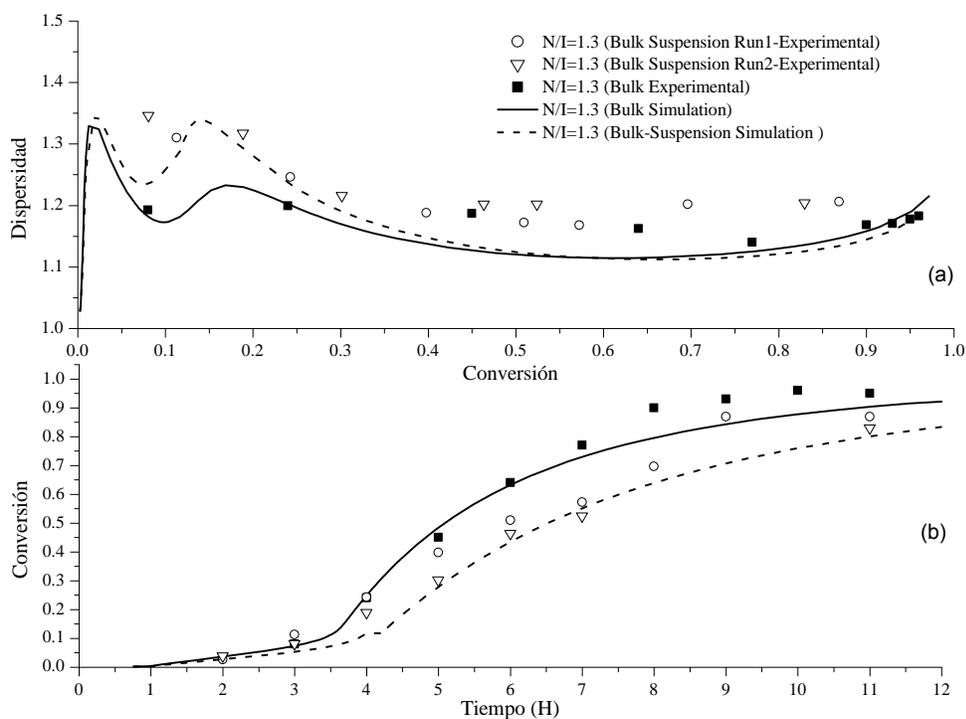
Una explicación para el comportamiento mostrado en el sistema de masa-suspensión es que el sistema en la etapa de masa se desarrolla a una relativamente baja temperatura, lo que ocasiona que la activación de las especies durmientes que muestran una relativa alta energía de activación (124 KJ/mol), se haga lenta y cause una alta dispersidad de las cadenas de polímero debido a la baja frecuencia del ciclo de activación/desactivación. El

ajuste del modelo para los datos de conversión del sistema en masa son buenos, mientras que para el sistema PMS está ligeramente por debajo de los datos experimentales reportados para este caso debido a que el modelo predice un tiempo de inducción un poco mayor al observado experimentalmente.

5.4.5. Alta conversión.

La dispersidad a altas conversiones, tanto la estimada por el modelo como la proveniente de los datos experimentales muestra ligeras diferencias entre ambos procesos. También en altas conversiones no parece haber ninguna diferencia significativa entre ambos sistemas, tanto en el caso experimental como en la simulación del modelo.

En el caso de la conversión, la introducción del delta de temperatura de 6 °C, junto con la disminución temporal de la temperatura en la polimerización en masa-suspensión (ver gráfica 6, página 130) generan una diferencia de la conversión entre el modelo y los datos experimentales, aunque muestran una semejanza cuantitativa. La falta de un ajuste más fino de la curva de conversión especialmente para el caso de masa, puede atribuirse a la ausencia de una expresión que considere el control difusional de la reacción de terminación dentro del modelo cinético.



Gráfica 16. Comparación entre datos experimentales y predicción del modelo a 130 °C con una razón N/I= 1.3. Muestra el comportamiento de: (a) la dispersidad vs conversión y (b) la conversión vs tiempo.

Para la polimerización en masa se consideró un aumento de la temperatura de +6 °C mientras que para el caso masa-suspensión se usó el perfil de temperaturas de la gráfica 6. El valor de los parámetros empleados se encuentran reportados en la tabla 18 (página 147), excepto para aquellos que se cambiaron de acuerdo con lo reportado en la tabla 19.

5.4.6 Caso N/I masa-suspensión= 1.3 a 140°C.

Estudios previos han demostrado que la polimerización de estireno por radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos, especialmente por TEMPO es más eficiente entre 110 °C–140 °C. [12] [132] [133] [134] [135]

Como se ha podido apreciar la razón de N/I=1.3 a 130 °C para el sistema masa-suspensión es la que mejores resultados reportó conservando el

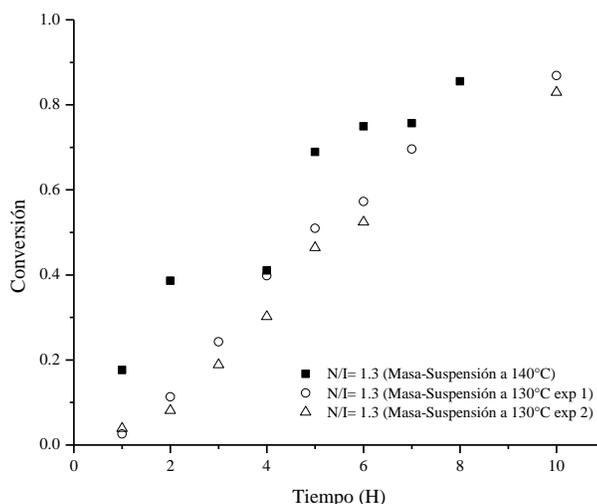
carácter controlado durante la polimerización. Sin embargo, para el caso a 130 °C se aprecia una marcada disminución en la velocidad de propagación debido a la adición del medio de suspensión, lo cual se refleja en una baja de la conversión y un tiempo de polimerización más largo al compararse con los resultados obtenidos para una polimerización en masa.

Por ello, al manejar una temperatura de 140 °C se tiene una ventaja respecto a la de 130 °C para la CLRP de un sistema masa-suspensión desde la primera etapa, ya que se espera una mayor concentración de centros activos obtenidos por el aumento de la auto-polimerización del estireno y una mayor velocidad de propagación.

Esto se puede observar mediante la Gráfica 17 de tiempo vs conversión donde se comparan los resultados obtenidos en la sección anterior con los obtenidos a 140 °C. En ellos se aprecia la desaparición del tiempo de inducción y un aumento de la velocidad de polimerización, lo que se puede atribuir a una mayor concentración de radicales propagantes así como un incremento en la velocidad de intercambio entre especies activas y durmientes.

Una vez realizado el cambio de fase se muestra una reducción apreciable de la velocidad de polimerización, que sin embargo conduce a una conversión ligeramente mayor que la obtenida para el sistema a 130 °C. Sin embargo, 1 hora después se recupera la velocidad de polimerización obtenida en la primera etapa de la polimerización, aunque los datos muestran variaciones en la conversión hacia el final de la polimerización.

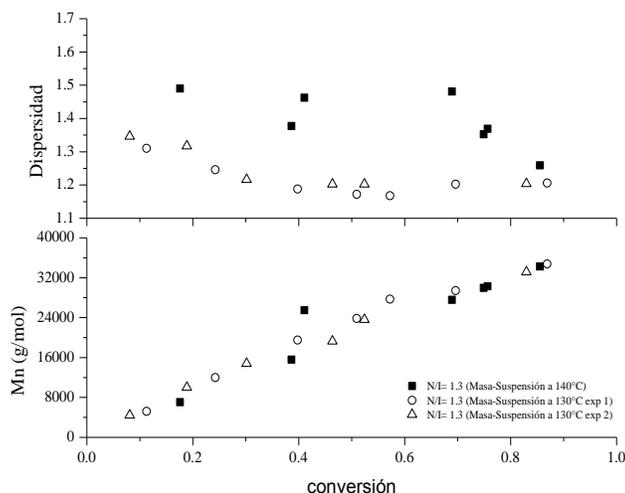
No obstante, en forma global a 140 °C se obtiene un incremento en la velocidad de polimerización y la ausencia del tiempo de inducción al inicio de la polimerización lo que conduce a cierta disminución del tiempo de polimerización.



Gráfica 17. Tiempo vs Conversión para una razón de $N/I= 1.3$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otra parte, la Gráfica 18 muestra cómo el M_n crece de forma lineal con respecto a la conversión, comportamiento típico de un sistema controlado. Aunque los datos de dispersidad muestran un comportamiento con mucha variabilidad, siguen la tendencia de disminución con respecto a la conversión.

Las variaciones mostradas en la dispersidad se pueden deber a que se presenta una marcada disminución en la concentración del radical persistente obteniendo la correspondiente hidroxilamina y por lo tanto para conseguir un nuevo equilibrio también ocurren reacciones de terminación como se comentó en la sección pasada. Pese a estas variaciones se obtuvo una dispersidad de $\bar{D}= 1.25$, ligeramente mayor a la reportada para $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Gráfica 18. M_n y dispersidad vs conversión para una razón $N/I=1.3$ a $140\text{ }^\circ\text{C}$ y $130\text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.7. Polimerización masa-suspensión controlada para dos iniciadores en forma intermitente.

El uso de un conjunto de iniciadores durante la polimerización es una práctica común en la síntesis de polímeros a nivel industrial.

Esta práctica ofrece algunas ventajas sobre el empleo de un solo iniciador durante la polimerización tales como: reducción en los tiempos de polimerización y una mayor conversión de monómero aunque esto se logra a expensas de un ensanchamiento en la distribución de los pesos moleculares lo cual tiene una gran influencia sobre las propiedades finales del polímero.

Matyjaszewski *et al* [18] y Fukuda *et al* [21], realizaron estudios previos sobre el efecto de dos iniciadores para sistemas de polimerización radicalica controlada empleando la técnica de polimerización en masa, con la intención

de disminuir los tiempos de polimerización sin sacrificar el control sobre las cadenas polimerizadas.

Con base en los resultados previos y en los reportados en la literatura se realizó una prueba exploratoria o preliminar para la técnica de polimerización de masa-suspensión empleando dos iniciadores con diferentes tiempos de vida media (peróxido de benzoilo (BPO) y tert-butil peroxibenzoato (TBPB)). El objetivo principal era reducir los tiempos de polimerización sin perder el carácter controlado de las cadenas polimerizadas y alcanzando altas conversiones.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para una polimerización en masa-suspensión usando los dos iniciadores antes mencionados.

5.4.7a Caso $N/(I_1+I_2)$ masa-suspensión a 0.87.

Como se mostró en la sección 5.3 la razón de $N/I=1.3$ fue la que presentó el mejor carácter controlado para el sistema de polimerización en masa-suspensión.

Por ello se parte de una relación inicial de $N/I= 1.3$ para finalizar en una razón de $N/I= 0.87$ en presencia de dos iniciadores.

El primer iniciador (I_{1BPO}) se empleó en la etapa de polimerización en masa usando una razón inicial de $N/I=1.3$, esta etapa al igual que en los casos anteriores se llevó a cabo hasta alcanzar una conversión del 20 %.

Alcanzada la conversión anterior se adicionó el segundo de los iniciadores (I_{2TBPB}) el cual tiene un $t_{1/2}= 7.6$ seg. a 140 °C, llegando a la razón final de $N/I= 0.87$ y posteriormente se agregó el medio de suspensión.

El objetivo de alcanzar esta razón final de $N/I=0.87$ se basa en estudios desarrollados previamente por Alexandrova *et al*, [136] quienes encontraron

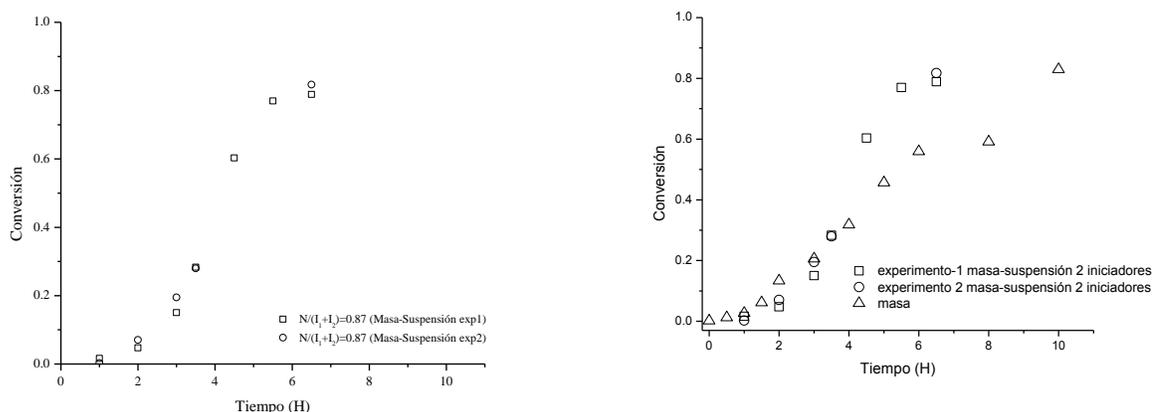
que con esta razón final en la concentración de radicales obtenían una alta conversión y una baja dispersidad para un polímero con un peso molecular moderado.

Además, la adición de un segundo iniciador crearía nuevos centros activos compensando posteriormente la pérdida de aquellas cadenas muertas durante el cambio de fase ya que, como se vio en la sección anterior, al realizar el cambio de fase, la concentración de cadenas propagantes disminuyó ocasionando un aumento en la concentración del TEMPO y provocando una disminución en la velocidad de polimerización. Estas nuevas cadenas propagantes evitan el tener una alta concentración de radicales estables y así permiten mantener casi la misma velocidad de propagación a la obtenida en la etapa en masa.

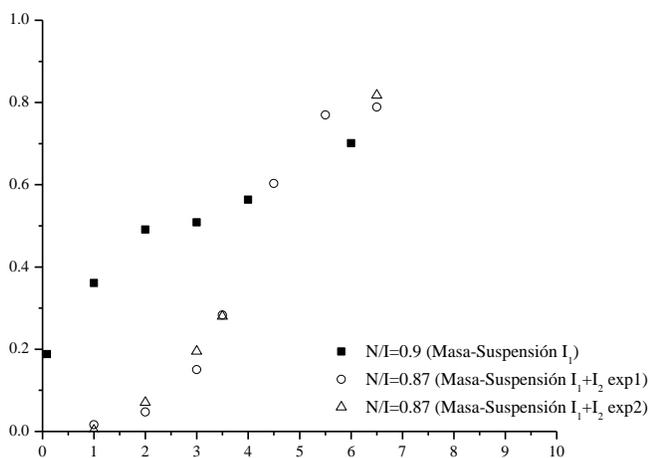
Al comparar las velocidades de polimerización (ver Gráfica 19b) por las técnicas de masa y masa-suspensión, se puede apreciar la semejanza entre ambos sistemas hasta la conversión del 20%, en este punto es donde se lleva a cabo la adición del segundo iniciador y del medio de suspensión, además se observa un marcado incremento de la velocidad de polimerización frente a la polimerización en masa. Este incremento se puede deber a dos factores principalmente: i) al aumento en la concentración de radicales propagantes frente a la de radicales estables y ii) al aumento de la temperatura, la cual incrementará ligeramente el efecto de auto-polimerización del estireno.

En la Gráfica 19 se comparan las velocidades de polimerización del sistema para uno y dos iniciadores con una razón de $N/I = 1.3$. Se aprecia claramente cómo la velocidad de polimerización aumenta significativamente para el caso de dos iniciadores. Además se alcanza una conversión aproximada a la obtenida por masa en un intervalo de tiempo menor.

En la Gráfica 20 se hace una comparación de las velocidades de polimerización para 0.9 con un iniciador y 0.87 para dos iniciadores, ambos en masa-suspensión, se hace evidente el efecto que tiene el uso de un segundo iniciador y del ligero incremento en la temperatura. También se puede notar que se alcanza una mayor conversión casi en el mismo intervalo de tiempo.



Gráfica 19. Tiempo vs conversión para 2 iniciadores (a), comparación entre sistemas masa y masa-suspensión para dos iniciadores (b).



Gráfica 20. Comparación entre las velocidades de polimerización para 1 iniciador y 2 iniciadores.

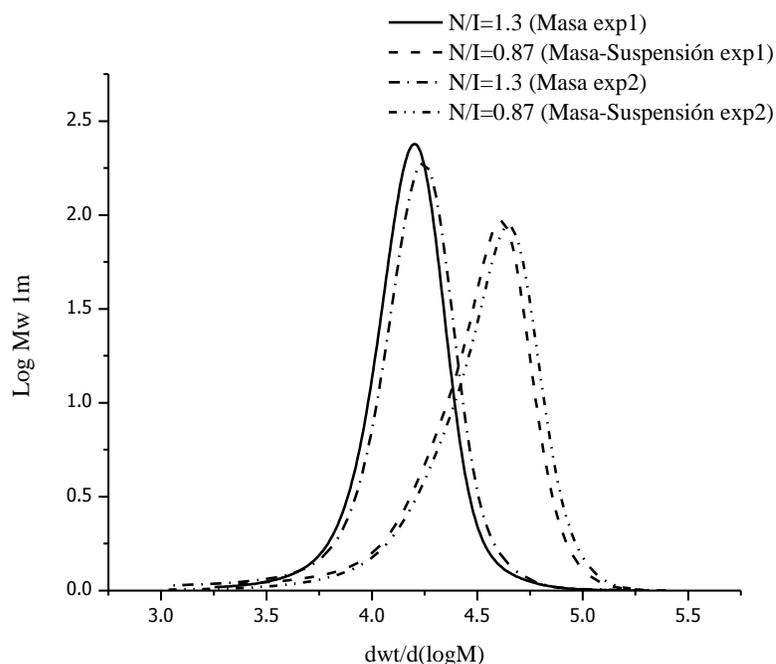
En la Gráfica 21 se puede apreciar que el control sobre la polimerización no se ve afectado mayormente al utilizar dos iniciadores, ya que la dispersidad del producto final de la polimerización fue de 1.3 (etapa en suspensión), esta dispersidad relativamente baja indica que la polimerización se encuentra dentro del intervalo en el que se considera una polimerización radicalica controlada, de acuerdo a lo descrito en la literatura.

La Gráfica 21 muestra también el comportamiento de la distribución del peso molecular para la etapa antes de la adición del segundo iniciador y sobre el producto final. Se puede ver un ensanchamiento de la distribución al final de la polimerización con un "coleo" hacia bajos pesos moleculares.

De acuerdo con Matyjaszewski [18] este ensanchamiento de la MWD (distribución de pesos moleculares) se debe a que la velocidad de propagación inicialmente generada por el BPO es más alta que la velocidad de captura del radical nitróxido y con la adición de una segunda fuente de radicales aumenta ligeramente la velocidad de propagación alejándola de la velocidad de captura, por lo tanto, una gran cantidad de polímero formado presenta una baja conversión y esto conduce a un ensanchamiento de la distribución de los pesos moleculares. Sin embargo este ensanchamiento en la distribución no tuvo un impacto sobre el control de la polimerización tal como se muestra en la Tabla 20, en la que se muestran los datos de dispersidad los cuales se encuentran dentro de los valores en los que se considera una polimerización como controlada ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.5$) y \bar{M}_n para la etapa antes de la adición del segundo iniciador y para el producto final.

Experimento	Dispersidad		M_n	
	Masa	Masa-Suspensión	Masa	Masa-Suspensión
1	1.24	1.32	13494.92	28473.83
2	1.24	1.33	14663.88	30521.4

Tabla 20. Resultados de dispersidades y M_n para cada etapa de la polimerización



Gráfica 21. Comparación de las distribuciones de M_n para 2 iniciadores.

5.4.8. Síntesis de copolímero estireno-co-acrilonitrilo por polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxidos por la técnica de masa-suspensión.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la copolimerización en masa-suspensión mediada por nitróxidos para estireno y acrilonitrilo.

A través de diferentes técnicas de caracterización fue posible confirmar la presencia de copolímero sintetizado.

Además se pudo determinar cierto carácter viviente del copolímero sintetizado por el método de polimerización radicalica viviente/controlada mediada por nitróxido, mediante el proceso de polimerización de masa-suspensión.

Las técnicas empleadas en la caracterización de este material fueron: cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), resonancia magnética nuclear ^1H , ^{13}C y HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence es la definición por sus siglas en inglés) además de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés).

A través de la técnica de espectroscopia de infrarrojo es posible observar señales características de los enlaces así como de los grupos funcionales que componen al copolímero Figura 58.

A continuación se indican en el espectro de infrarrojo (Figura 58) las señales representativas del copolímero obtenido:

Las señales de a $3003\text{-}3044\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración del enlace C-H del anillo aromático y los estiramientos alifáticos C-H se reportan en $2896\text{-}2825\text{ cm}^{-1}$; en 2199 cm^{-1} el espectro muestra la vibración de estiramiento del triple enlace perteneciente al grupo nitrilo $\text{C}\equiv\text{N}$, en el intervalo de $1901\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ se muestran señales de vibración características del anillo aromático mono-sustituido y en 680 cm^{-1} se presentan las vibraciones de flexión al enlace C-H del aromático.

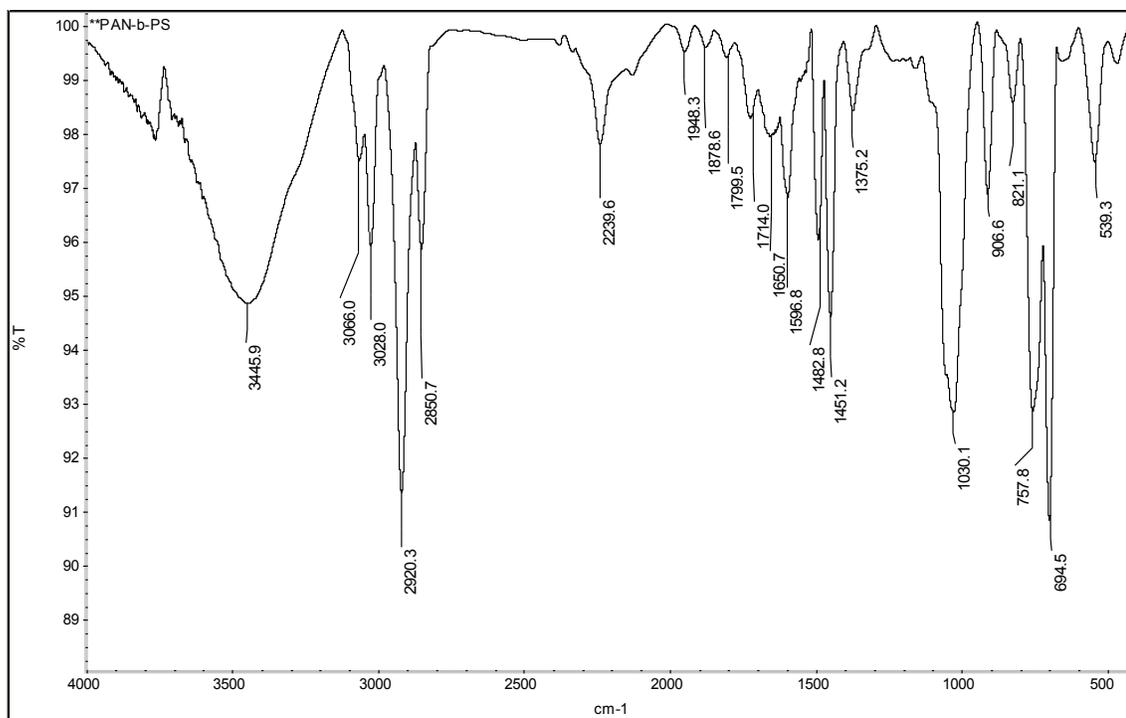


Figura 58. Espectro de infrarrojo para copolímero SAN por NMP por la técnica de polimerización masa-suspensión

Mediante la técnica de ^1H -RMN (Figura 59) se pudo demostrar la formación del copolímero. El espectro de ^1H -RMN, muestra la existencia del agente controlador de tipo nitróxido **N1** (TEMPO) en la cadena del copolímero, mostrando las señales correspondientes a los hidrógenos de los metilos del TEMPO (0.95), un segundo desplazamiento químico a 4.0-4.1 muestra la existencia del enlace HC-O-N.

Los desplazamientos químicos entre 1.55 a 3.0 ppm pertenecen a los metinos y metilenos de la cadena principal del copolímero, el desplazamiento a 5.71 ppm corresponde al metileno adyacente al grupo nitrilo del monómero de acrilonitrilo, el desplazamiento de 6.5 a 7.5 ppm representa las señales de los aromáticos del estireno, y el desplazamiento a 7.95 ppm la señal del iniciador (peróxido de benzoílo).

A pesar de mostrar los desplazamientos correspondientes a los diferentes ambientes químicos, no es fácil el determinar la existencia del copolímero del acrilonitrilo por esta técnica y menos el de indicar qué señal correspondería a los metinos y metilenos correspondientes al acrilonitrilo la única señal característica del acrilonitrilo es la localizada en 5.71 ppm del CH cercana al nitrilo. Para confirmar más precisamente la existencia y conformación de este copolímero se realizaron estudios en NMR de ^{13}C .

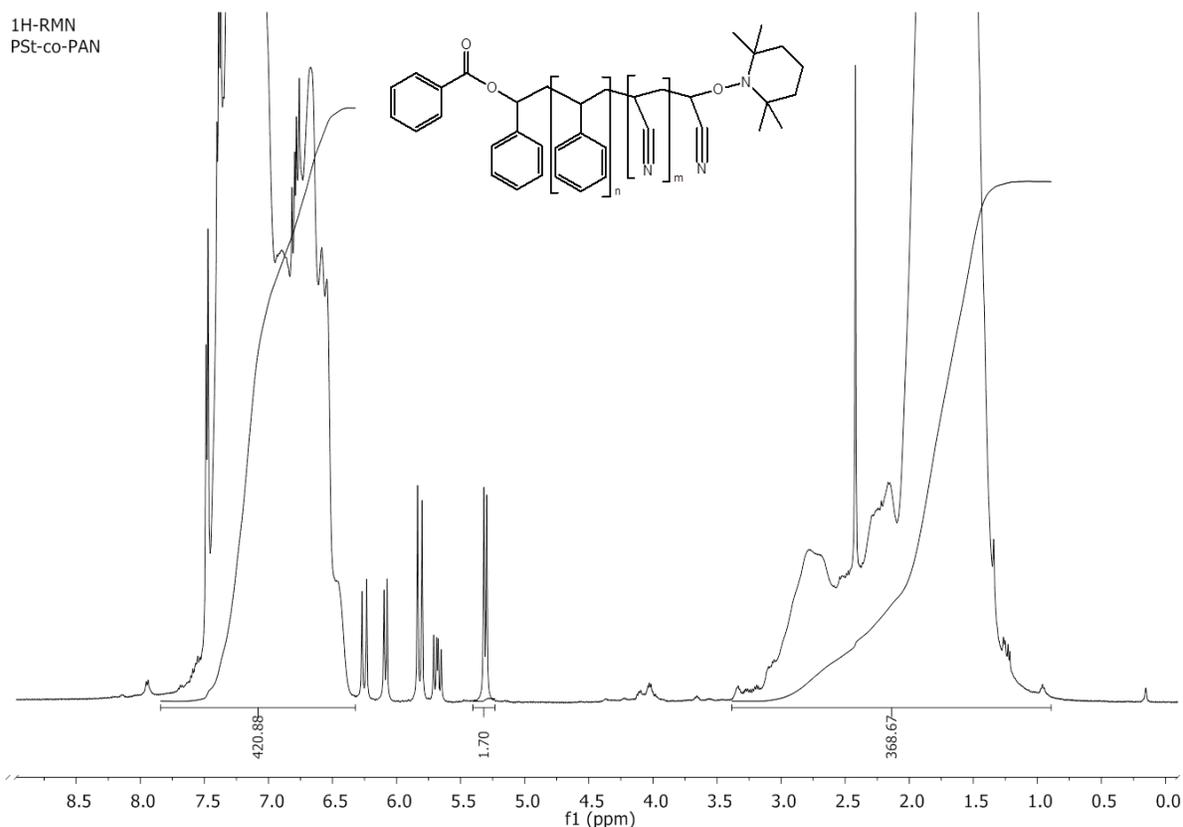


Figura 59. Espectro de ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) para el copolímero de SAN. El análisis del espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -RMN) (Figura 60) muestra las señales de los desplazamientos químicos descritos para los carbonos de la estructura del copolímero.

Las señales en 140 ppm y 146 ppm (a) corresponden al carbono del anillo aromático del estireno unido al metino de la cadena de polímero, la región

entre 127 ppm a 130 ppm (b) corresponden a los carbonos del anillo aromático. Las señales a 119 ppm y 121 ppm son del carbono al grupo nitrilo, la primera señal (119 ppm) corresponde a presencia de monómero residual de acrilonitrilo y la de 121 ppm pertenece al carbono del nitrilo que se encuentra en la cadena del copolímero, las señales en 108 ppm, 114 ppm y 137 ppm indican la presencia de monómero residual, la región de 80 a 70 ppm es una zona muy complicada de analizar debido a que en esta región se encuentran señales del disolvente (CDCl_3) así como la funcionalidad de $-\text{H-C-O}-$ (d). Entre 41.3 a 38.7 ppm se hallan los metilenos de la cadena de polímero; pero en esta región también se localizan los carbonos de los metilenos del TEMPO y la señal a 21.5 ppm corresponde a los metilos del TEMPO.

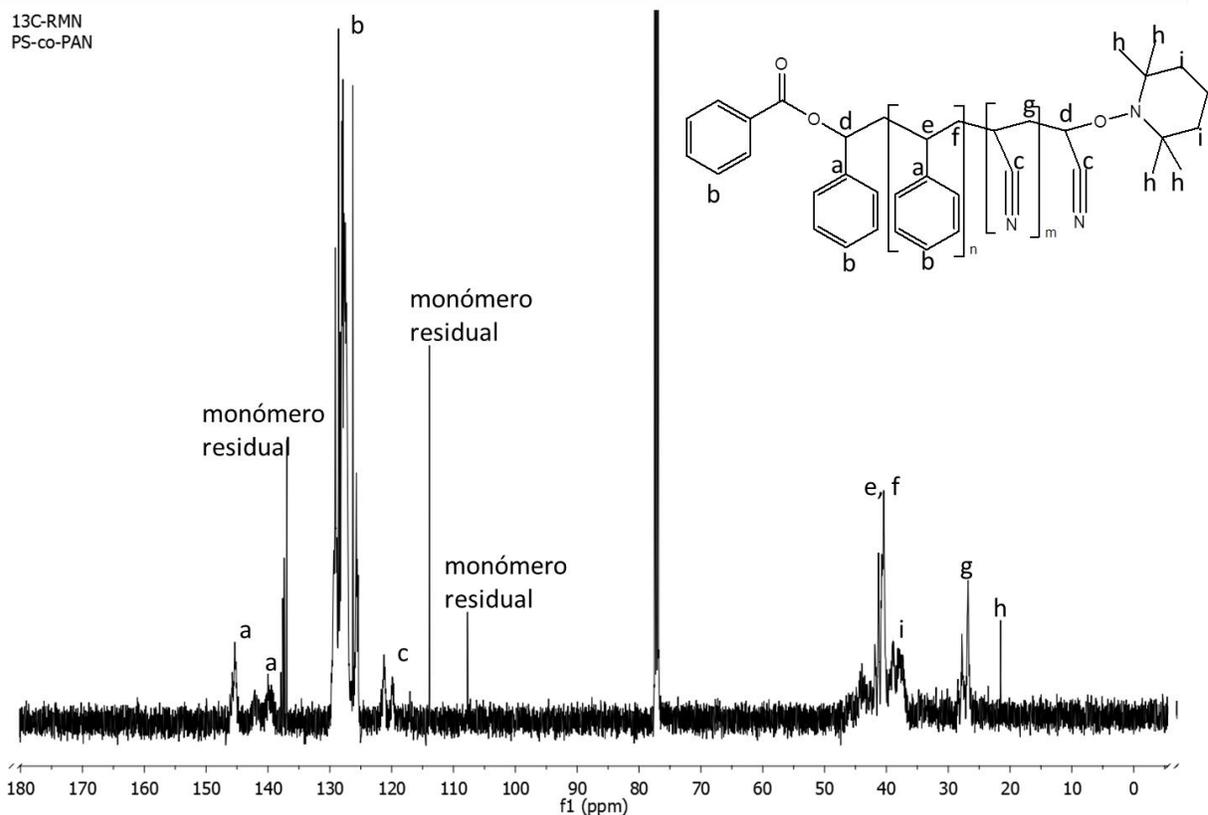


Figura 60. Espectro de ^{13}C -NMR (500 MHz, CDCl_3) para el copolímero de SAN.

Se puede apreciar la obtención de un copolímero alternado de estireno y acrilonitrilo. Cabe destacar que la mayoría de los sistemas de copolimerización de estireno con monómeros que presentan grupos nitrilos debido a fuerzas electrostáticas presentes en el grupo nitrilo afectan la adición de secuencias de dos unidades monomérica con nitrilos. La copolimerización del sistema estireno y acrilonitrilo generalmente forma copolímero alternado. [137]

Para poder definir de mejor manera los metilenos y metinos presentes en el copolímero se llevó a cabo un experimento denominado HMQC o resonancia magnética nuclear de 2 dimensiones (2D) este experimento correlaciona los protones de los grupos funcionales con sus respectivos carbonos como se muestra a continuación.

Gracias a este estudio es posible definir o asignar las señales características a cada entorno químico, además se puede demostrar la presencia del nitróxido o agente de control la cual se puede ver en las Figuras 61a y 61b.

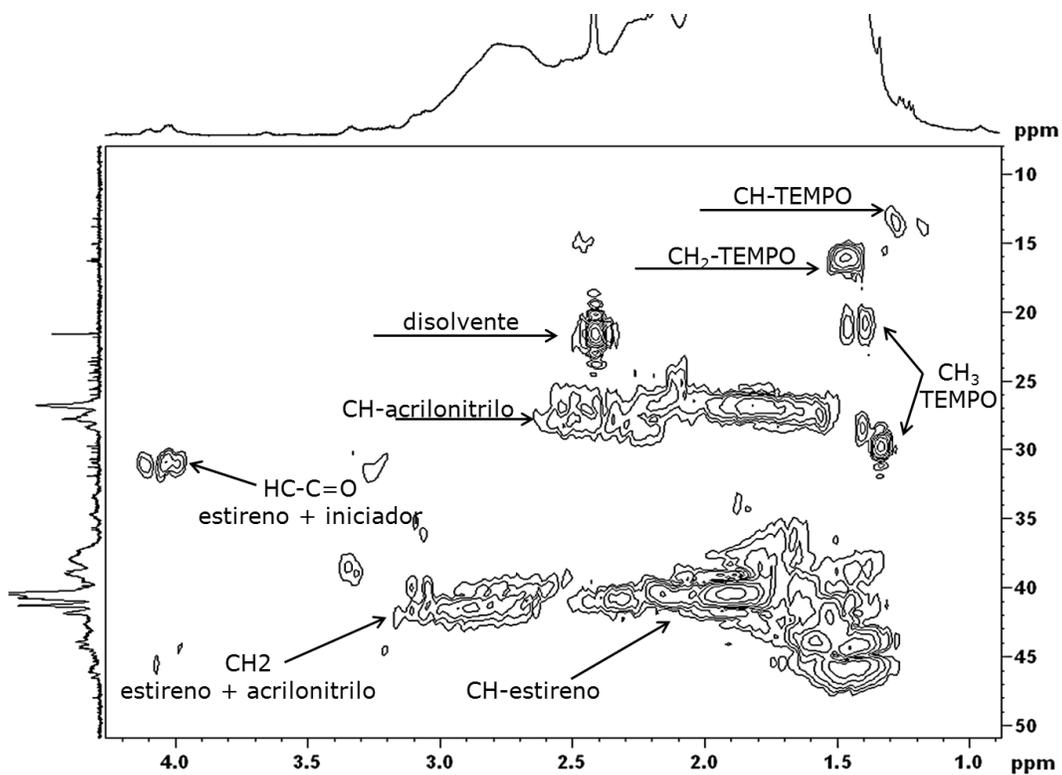


Figura 61 a. Espectro de RMN-HMQC (CDCl₃) para el copolímero de SAN.

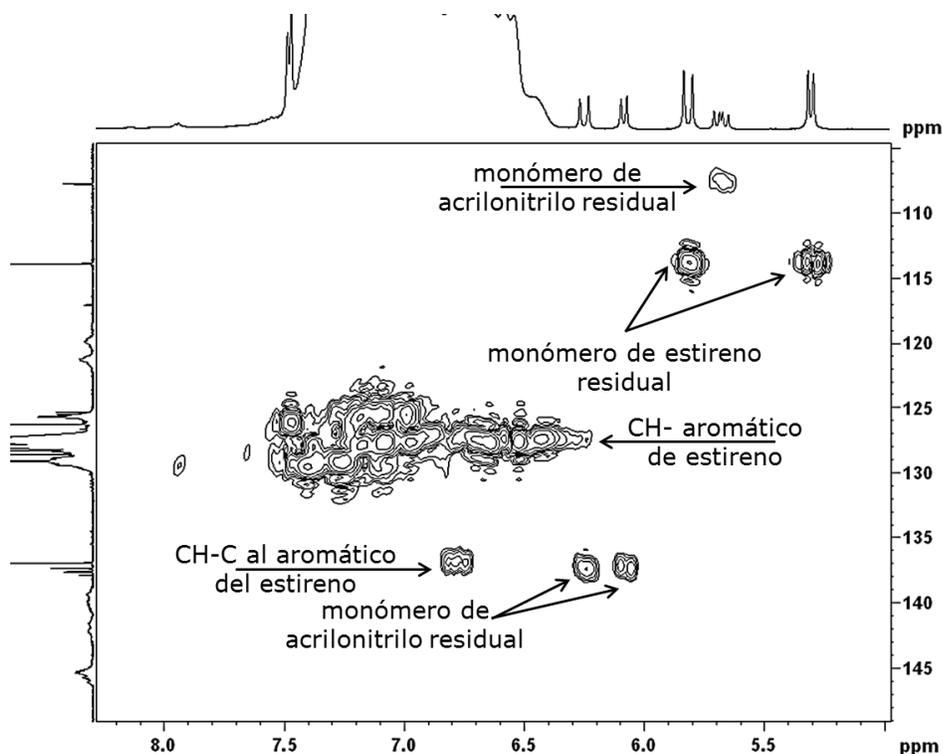


Figura 61 b. Espectro de RMN-HMQC (CDCl₃) para el copolímero de SAN.

La relación % en mol que se empleó en la obtención del copolímero es la siguiente: 67% mol de estireno y un 33% mol de acrilonitrilo.

La composición % en mol del copolímero se verificó a través de los datos obtenidos de ¹H-RMN del copolímero sintetizado de la siguiente manera (Figura 62):

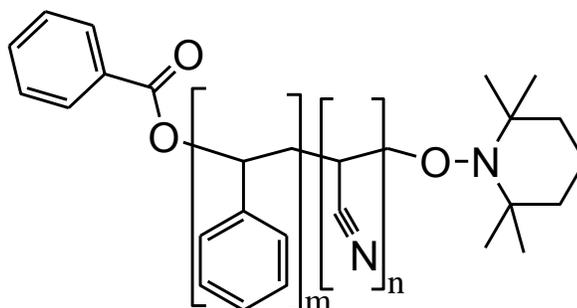


Figura 62. Esquema representativo del copolímero SAN.

Debido a que la única señal característica del copolímero es la correspondiente a los aromáticos pertenecientes en su mayoría a los del estireno se hace el cálculo del valor de cada protón del anillo aromático.

El valor de la integral para los aromáticos es de 420.31 por lo tanto el valor para cada protón es de 84.062 correspondiente al aromático.

Para poder obtener la parte proporcional del acrilonitrilo es necesario saber a cuántos metinos y metilos corresponden al estireno del valor integrado de la región donde aparecen ambos monómeros.

Sabiendo el valor del protón correspondiente al aromático este valor se multiplica por 3 que son los protones de los metinos y metilos de la parte alifática al monómero de estireno $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ con lo cual se tienen 252.186 moles relativas de estireno.

La diferencia del valor total reportado para los metinos y metilos con el calculado para el estireno permite conocer las moles relativas del acrilonitrilo.

Moles relativas de acrilonitrilo: $368.67 - 252.186 = 116.484$.

La composición molar porcentual fue:

% moles de estireno = $(252.186/368.67) \cdot 100 = 68.404\%$

% moles de acrilonitrilo = $(116.484/368.67) \cdot 100 = 31.596\%$

Mediante esta composición es posible observar que se alcanzaron conversiones altas de alrededor del 90% de conversión.

Por medio de la técnica de DSC también es posible determinar el tipo de copolímero que se obtuvo.

En el termograma (Figura 63) se puede notar la existencia de una sola transición vítrea localizada a los 89.85 °C, esto indica que el material obtenido fue un copolímero del tipo alternado o aleatorio.

Esto se puede concluir ya que solo se presenta una sola transición vítrea y no dos como sería el caso para un copolímero en bloque, además esta única transición aparece en un punto medio de las correspondientes transiciones vítreas de los respectivos homopolímeros.

Empleando la ecuación de Fox (ecuación 11) para estimar la transición vítrea de un copolímero alternado, donde w_1 y w_2 representan las fracciones peso de los monómeros, la T_g calculada fue de 83.33 °C, con ello se demuestra que la transición vítrea corresponde a la de un copolímero aleatorio porque se encuentra entre ambas transiciones como se mencionó anteriormente.

Para el caso de nuestro copolímero se tiene una relación de 60% en peso de estireno con una T_g del homopolímero reportada a 100 °C y la composición de a crilonitrilo es del 40% en peso, considerando una T_g a 60°C. [138]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (11)$$

A través de la Gráfica 22 (tiempo vs conversión) se observa un aumento en la velocidad de polimerización a partir de la 3a hora de reacción. El incremento en este punto se atribuye a la adición del monómero de acrilonitrilo, treinta minutos antes de realizar el cambio de fase hacia una polimerización en suspensión.

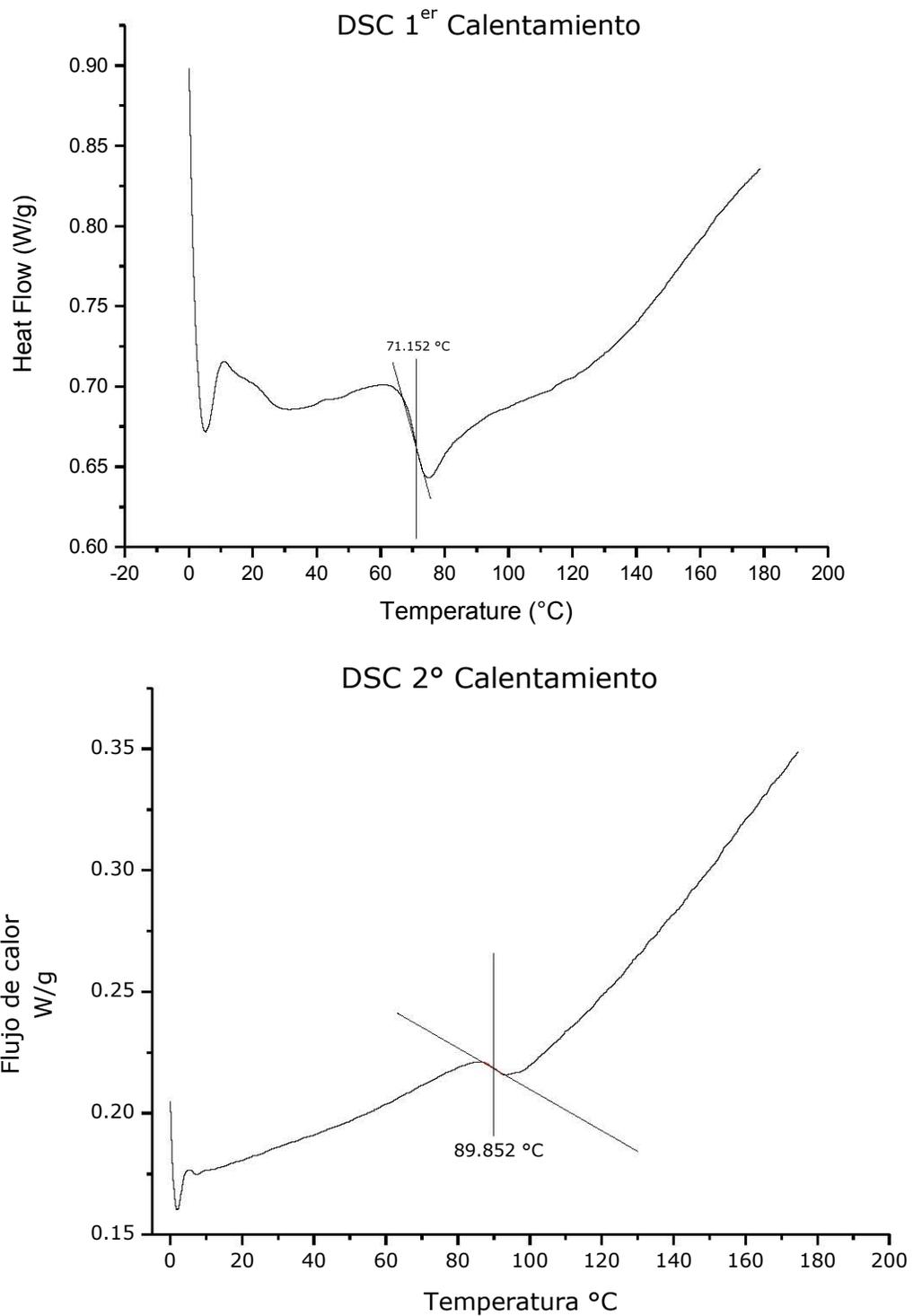


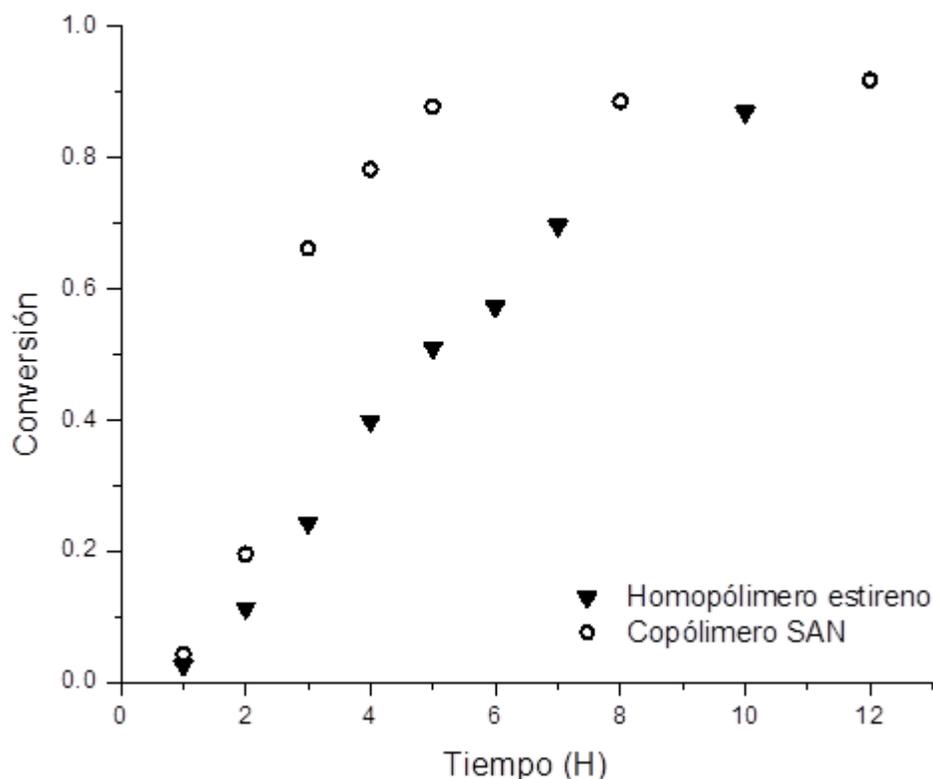
Figura 63. Determinación de la temperatura de transición vítrea del copolímero de SAN

Este aumento en la velocidad de polimerización ha sido ampliamente estudiado y se ha reportado que se debe a las interacciones de donador-aceptor de electrones del par de monómeros de estireno-acrilonitrilo; sin embargo, en estudios realizados por Busfield *et al* , concluyeron que este incremento en la velocidad de polimerización no solo se debía a las interacciones aceptor-donador entre el estireno y el acrilonitrilo sino también a las diferentes reactividades de los radicales debido al comportamiento del electrón π en el doble enlace del C=C. [139] [140] Una cadena de polímero activo con un radical estireno terminal reacciona con una molécula de acrilonitrilo cuatro veces más rápido que con una molécula de estireno. [137]:

Por esta misma razón se ve favorecida la formación de copolímeros al azar sobre la formación de bloques, tal y como lo explica Hill J. T. D. *et al*; ellos mencionan que este efecto lo presentan la mayoría de los sistemas de copolimerización de monómeros con grupos nitrilo con estireno, y que además presentan desviaciones respecto al modelo terminal. Este efecto se basa en las fuerzas de repulsión electrostática que se dan entre el grupo nitrilo altamente polar que afecta la adición de un monómero nitrilo hacia la cadena de polímero que tenga una unidad nitrilo terminal [137].

Recientemente Zaremski *et al* y Hua F. J. *et al* demostraron también que en este tipo de copolímeros de estireno-acrilonitrilo se presentan ambos aductos, siendo el aducto de estireno el único con una mayor actividad a la desproporción, mientras que el aducto nitrilo-TEMPO genera una fuerte unión. [141] [142] En el efecto de la penúltima unidad (también llamado reacción de abstracción de hidrógeno [21]), dando como resultado un equilibrio dinámico de iniciación-terminación más largo como lo describió Gridnev [143]. Esto ocasiona una marcada disminución en la concentración de radicales controladores dando como resultado un incremento en la

velocidad de polimerización, una amplia distribución de los pesos moleculares y una alta dispersidad como se verá a continuación.



Gráfica 22. Comparación entre las velocidades de polimerización para el homopolímero de estireno y el copolímero de SAN.

Mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) se muestra que hubo cierto control, si bien modesto, en el desarrollo del copolímero SAN (Figura 64).

Este modesto control en la formación del copolímero puede atribuirse como ya se ha mencionado a la disminución de radicales persistentes, aunado a la creación de nuevos sitios de polimerización derivados de la iniciación-térmica del monómero de estireno, ocasionando un aumento considerable en la concentración de radicales propagantes lo cual se ve reflejado en la marcada disminución del control sobre las cadenas del copolímero.

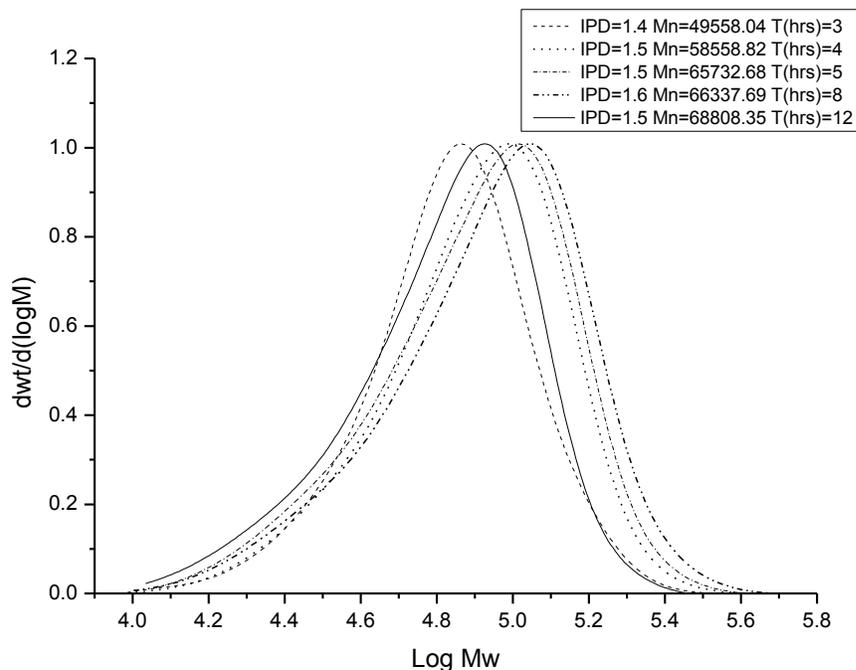
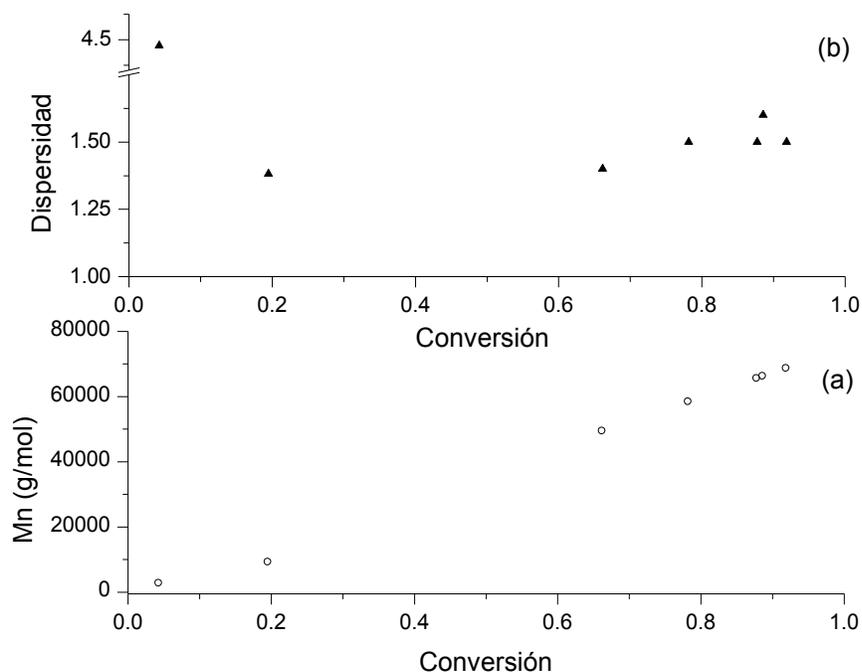


Figura 64. Distribución de pesos moleculares correspondiente al copolímero.

La Gráfica 23 muestra el comportamiento de conversión vs M_n (a) y de dispersidad vs conversión (b), donde es posible notar el pobre control que se tuvo durante la polimerización obteniendo una dispersidad final de 1.5 para este copolímero. Igualmente se puede observar el marcado incremento del peso molecular debido a los factores antes expuestos.



Gráfica 23. (a) Conversión vs M_n y (b) dispersidad vs conversión, del copolímero de SAN.

Schmidt-Nakke *et al* [57] fueron los primeros en reportar la obtención de copolímeros de estireno-acrilonitrilo mediante la técnica de polimerización en suspensión en presencia de dos diferentes macroiniciadores; en su caso reportan dispersidades más bajas a las aquí reportadas.

Lo novedoso en el desarrollo del presente trabajo es que es posible obtener copolímero de estireno-acrilonitrilo mediante una polimerización en masa-suspensión empleando una mezcla azeotrópica de ambos monómeros y que a pesar del notorio aumento en la velocidad de polimerización, el manejo de altas conversiones y el ensanchamiento en el peso molecular fue posible obtener un copolímero con cierto carácter viviente/controlado evidenciado por el incremento del peso molecular con la conversión. Y por la disminución de la dispersidad en etapas intermedias de reacción.

Conclusiones

Conclusiones polimerización en emulsión por radicalica viviente/controlada y uso de macroiniciador anfifílico

Los resultados obtenidos de las polimerizaciones en emulsión *ab initio* por radicalica viviente/controlada no fueron nada satisfactorios debido a que se presentaban inestabilidades coloidales, ocasionadas por dos efectos principalmente; el superhinchamiento y el *Ostwald ripening* por lo que se propuso una alternativa para el desarrollo de polimerizaciones en emulsión por radicalica viviente/controlada.

Debido a lo anterior se evaluó el uso de la poliacrilamida funcionalizada con el TEIOSNa como macroiniciador y estabilizador coloidal en la polimerización radicalica controlada/viviente para estireno en polimerizaciones en emulsión *ab initio* como una alternativa para estos sistemas. Aunque no fue posible demostrar la calidad del control sobre las cadenas del copolímero sintetizado, se pudo demostrar que el empleo de este macroiniciador desarrollado con una doble función cumplió de forma adecuada su misión de estabilizador coloidal e iniciador-controlador, ya que ofreció una mejor estabilidad en la polimerización por emulsión a las reportadas al inicio de este trabajo bajo las mismas condiciones de polimerización al no presentar separación de fases e incrustación de material en partes internas del reactor (impulsor, termopozo, flecha y vaso de reactor) y permitió la iniciación de la polimerización del estireno. Por otra parte también se pudo demostrar la conformación del copolímero obteniendo una partícula del tipo núcleo-coraza tal y como se muestra en las imágenes de TEM.

Conclusión de polimerización en masa-suspensión por radicalica viviente/controlada.

Se ha demostrado que la polimerización radicalica controlada mediada por TEMPO para estireno puede llevarse a cabo en sistemas heterogéneos tales como en polimerizaciones en masa-suspensión. Mediante este proceso fue posible el sintetizar polímeros controlados con características similares a las obtenidas en experimentos llevados en lotes obtenidos a través de sistemas de polimerización en masa (sistemas homogéneos). La relación más baja de nitróxido/iniciador empleada para el desarrollo del modelo cinético en este trabajo fue de 0.9.

Se logró exitosamente el desarrollo de un modelo cinético y matemático que correlacionara los datos experimentales obtenidos de las polimerizaciones en masa y masa-suspensión. El ajuste de los parámetros cinéticos del modelo se hizo tomando los datos experimentales de las polimerizaciones en masa, para poder predecir el comportamiento de las polimerizaciones en masa-suspensión. En general el modelo propuesto predice razonablemente bien los datos para ambos procesos. Pequeñas diferencias entre los rendimientos para ambos sistemas masa y masa-suspensión pueden ser explicadas mediante el uso del modelo matemático, estas diferencias pueden ser atribuibles a efectos térmicos.

Este modelo puede reproducir características claves de la polimerización y el polímero obtenido experimentalmente sugiere que el modelo puede ser empleado para escalamiento a nivel industrial de procesos de polimerización de masa-suspensión usando datos cinéticos obtenidos de polimerizaciones en masa a nivel laboratorio.

Se comprobó también que el empleo de una razón de nitróxido/iniciador a 1.3 con un aumento en la temperatura de polimerización para sistemas masa-suspensión por radicalica controlada favorece los rendimientos de polimerización y se disminuyen los tiempos de reacción sin sacrificar el control sobre la cadena de polímero.

Además se demostró que el uso de dos iniciadores en presencia de TEMPO para sistemas de polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos por la técnica de masa-suspensión ofrece una ruta alternativa en la síntesis de polímeros que llegan a ofrecer un buen control de estructura.

Copolímero estireno-acrilonitrilo por radicalica viviente controlada

De acuerdo con lo expuesto en los resultados es posible observar cierta pérdida de control y del carácter viviente de la polimerización en las etapas intermedias de reacción ya que se puede apreciar cómo durante las primeras etapas se obtiene un sistema viviente/controlado por la disminución en la dispersidad, mientras que después de la adición del acrilonitrilo se nota un incremento en la dispersidad, lo que indica cierta pérdida en el control de la polimerización. El pequeño incremento que se presenta en la dispersidad puede atribuirse a un incremento en la velocidad de polimerización debido a la presencia del acrilonitrilo (autoiniciación más pronunciada e incremento de la velocidad de propagación) y el descenso es indicio de que se mantiene cierto carácter controlado.

No obstante, a pesar de los diferentes mecanismos que intervienen en el desarrollo de este copolímero los cuales se reflejan en el súbito incremento de la velocidad de polimerización y en el aumento del peso molecular se obtuvo un copolímero con una dispersidad máxima de 1.5

lo que demuestra que es posible obtener copolímeros de estireno-acrilonitrilo con cierto control en una relación azeotrópica sin presencia de un macroiniciador y a través de un sistema de polimerización de masa-suspensión.

Aunque no fue posible obtener un copolímero en bloques debido a la alta tendencia que muestra la mezcla de monómeros a generar copolímeros al azar o aleatorios, se ha podido demostrar que es posible conseguir un copolímero alternado controlado en presencia de TEMPO mediante un sistema bifuncional (iniciador-controlador).

Bibliografía.

- [1] G. Odian , Principles of Polymerization, Fourth ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2004.
- [2] P. C. Hiemenz, Polymer Chemistry, New York, New York : Marcel Dekker, Inc., 1984.
- [3] K. Matyjaszewski and T. P. Davis , Handbook of Radical Polymerization, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. , 2002.
- [4] K. Matyjaszewski, «Controlled Radical Polymerization,» *Current Opinion in Solid State and Materials*, vol. 1, nº 6, pp. 769-776, 1996.
- [5] K. Matyjaszewski, «Controlled/Living Radical Polymerization:State of the Art in 2002,» de *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, vol. 854, K. Matyjaszewski, Ed., Washington, D.C., American Chemical Society, 2003, pp. 2-9.
- [6] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, «Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives Review Article,» *Progress in Polymer Science*, vol. 32, nº 1, pp. 93-146, 2007.
- [7] J. Qiu, . B. Charleux and K. Matyjaszewsk, «Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Media: Homogeneous and Heterogeneous Systems Review Article,» *Progress in Polymer Science*, vol. 26, nº 10, pp. 2083-2134 , 2001.
- [8] K. P. R. S. Penczek S., «On the Diagnostic Criteria of the Livingness of Polymerizations,» *Macromolecular Rapid Communication*, vol. 12, nº 2, pp. 77-80, 1991.
- [9] G. Litvinenko and A. H. E. Müller, «General Kinetic Analysis and Comparison of Molecular Weight Distributions for Various Mechanisms of Activity Exchange in Living Polymerizations,» *Macromolecules*, vol. 30, nº 5, pp. 1253-1266, 1997.

- [10] L. Tebben and A. Studer, «Nitroxides: Applications in Synthesis and in Polymer Chemistry,» *Angewandte Chemie International Edition* , vol. 50, nº 22, pp. 5034-5068, 2011.
- [11] D. H. Solomon, E. Rizzardo and P. Cacioli, «Polymerization Process and Polymers Produced Thereby». Australian Patente 4,581,429, 8 April 1986.
- [12] M. K. Georges , R. P. Veregin , P. M. Kazmaier and G. K. Hamer, «Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process,» *Macromolecules*, vol. 26, nº 11, pp. 2987-2988, 1993.
- [13] C. J. Hawker, A. W. Bosman and E. Harth, «New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations,» *Chemical Reviews*, vol. 101, nº 12, pp. 3661-3688, 2001.
- [14] C. J. Hawker , «Molecular weight control by a "living" free-radical polymerization process,» *Journal of the American Chemical Society* , vol. 116, nº 24, pp. 11185-11186, 1999.
- [15] D. Benoit , V. Chaplinski , R. Braslau and C. J. Hawker , «Development of a universal alkoxyamine for "living" free radical polymerization,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, nº 16, pp. 3904-3920, 1999.
- [16] D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R. M. Waymouth and C. J. Hawker, «Accurate structural control and block formation in the living polymerization of 1,3-Diene by nitroxide-mediated procedure,» *Macromolecules* , vol. 33, nº 2, pp. 363-370, 2000.
- [17] J. M. Catala , F. Bubel and S. O. Hammouch, «Living radical polymerization: kinetic results,» *Macromolecules* , vol. 28, nº 24, pp. 8441-8443, 1995.
- [18] D. Greszta and K. Matyjaszewski, «TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 35, nº 9, pp. 1857-1861, 1997.

- [19] H. Fischer, «The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations,» *Chemical Reviews* , vol. 101, nº 12, pp. 3581-3610, 2001.
- [20] H. Fischer , «The Persistent Radical Effect in “Living” Radical Polymerization,» *Macromolecules*, vol. 30, nº 19, pp. 5666-5672, 1997.
- [21] T. Fukuda , T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, S. Kobatake and B. Yamada, «Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization,» *Macromolecules*, vol. 29, nº 20, pp. 6393-6398, 1996.
- [22] A. Goto and T. Fukuda, «Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate,» *Macromolecules* , vol. 32, nº 3, pp. 618-623, 1999.
- [23] D. A. Shipp, «Living Radical Polymerization: Controlling Molecular Size and Chemical Functionality in Vinyl Polymers,» *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 45, nº 2, pp. 171-194, 2005.
- [24] G. Delaittre, *Polymerisation Radicalaire Controlle en Emulsion et Dispersion sans Tensioactif, Synthese de Nanoparticules. Thermo et/ou pH Sensible*, Paris, 2008.
- [25] H. Fischer , «The Persitent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations,» *Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 37, nº 13, pp. 1885-1901, 1999.
- [26] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa and . M. Okubo, «Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems,» *Chemical Reviews* , vol. 108, nº 9, pp. 3747-3749, 2008.
- [27] R. Arshady, «Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey,» *Colloid and Polymer Science*, vol. 270, nº 8, pp. 717-732, 1992.

- [28] H. F. Mark, «Heterophase Polymerization,» de *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Third ed., vol. 6, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 410-527.
- [29] M. Nomura, H. Tobita and K. Suzuki, «Emulsion Polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects,» de *Polymer Particle; Advances in Polymer Science*, vol. 175, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2005, pp. 1-128.
- [30] E. Vivaldo Lima , *Development of an Effective Model for Particles Size Distribution in Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene*, Ontario, Hamilton, 1998, pp. xiv, 221.
- [31] A. E. Hamielec and H. Tobita, «Polymerization Processes,» de *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth ed., vol. 28, Federal Republic German, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, pp. 195-327.
- [32] D.-W. Zhui, «Perfluorocarbon Fluids: Universal Suspension Polymerization Media,» *Macromolecules*, vol. 29, nº 8, pp. 2813-2817, 1996.
- [33] H. G. Yuan , G. Kalfas and W. H. Ray , «Suspension Polymerization,» *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 31, nº 2-3, pp. 215-299, 1991.
- [34] E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A. E. Hamielec and A. Penlidis, «An Updated Review on Suspension Polymerization,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, nº 4, pp. 939-965, 1997.
- [35] H. K. Mahabadi and D. Wright, «Semi-Suspension Polymerization Process,» *Macromolecular Symposia*, vol. 111, nº 1, pp. 133-146, 1996.
- [36] D. S. Nunes and F. M. B. Coutinho, «Acrylonitrile–Divinylbenzene Copolymer Beads: Influence of Pre-Polymerization Step, Stirring Conditions and Polymerization Initiator Type on the Polymer Particle Characteristics,» *European Polymer Journal*, vol. 38, nº 6, pp. 1159-1165, 2002.

- [37] F. Jahanzad, S. Sajjadi, M. Yianneskis and B. W. Brooks, «In Situ Mass-Suspension Polymerisation,» *Chemical Engineering Science*, vol. 63, nº 17, pp. 4412-4417, 2008.
- [38] P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Baffins Lane, Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1997.
- [39] R. G. Gilbert , *Emulsion Polymerization: a Mechanistic Approach*, London: Academic Press, 1995.
- [40] M. Save, Y. Guillaneuf and R. G. Gilbert, «Controlled Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Media,» *Australian Journal of Chemistry*, vol. 59, nº 10, pp. 693-711, 2006.
- [41] S. A. F. Bon, M. Bosveld, B. Klumperman and A. L. German, «Controlled Radical Polymerization in Emulsion,» *Macromolecules*, vol. 30, nº 2, pp. 324-326, 1997.
- [42] C. Maresti, C. Noël, A. Guyot and J. Claverie, «Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Emulsion,» *Macromolecules*, vol. 31, nº 12, pp. 4041-4044, 1998.
- [43] J. Cao, J. He, C. Li and Y. Yang, «Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in Emulsion,» *Polymer Journal*, vol. 33, nº 1, pp. 75-80, 2001.
- [44] A. R. Szkurhan and M. K. Georges, «Stable Free-Radical Emulsion Polymerization,» *Macromolecules*, vol. 37, nº 13, pp. 4776-4782, 2004.
- [45] M. Lansalot , B. Charleux, J.-P. Vairon , R. Pirri and P. Tordo , «Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization of Styrene,» *Polymer Preprints*, vol. 40, nº 2, pp. 317-318, 1999.
- [46] M. Lansalot , C. Farcet , B. Charleux , J.-P. Vairon , R. Pirri and Tordo, «Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion and Miniemulsion Polymerizations of Styrene,» de *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, vol. 768, K. Matyjaszewski, Ed., Washington D.C., American Chemical Society, 2000, pp. 138-151.

- [47] A. Goto, T. Terauchi, F. Takeshi and T. Miyamoto, «Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constants in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization, 1. Direct Analysis by Peak Resolution,» *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 18, nº 8, pp. 673-681, 2003.
- [48] J. Nicolas, B. Charleux and S. Magnet, «Multistep and Semibatch Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization: A Significant Step Toward Conceivable Industrial Processes,» *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, vol. 44, nº 13, pp. 4142-4153, 2006.
- [49] B. Charleux and J. Nicolas, «Water-Soluble SG1-Based Alkoxyamines: A Breakthrough in Controlled/Living Free-Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Media,» *Polymer*, vol. 48, nº 20, pp. 5813-5833, 2007.
- [50] G. Delaittre, J. Nicolas, C. Lefay, M. Save and B. Charleux, «Surfactant-Free Synthesis of Amphiphilic Diblock Copolymer Nanoparticles Via Nitroxide-Mediated Emulsion Polymerization,» *Chemical Communications*, nº 5, pp. 614-616, 2005.
- [51] G. Delaittre, J. Nicolas, C. Lefay, M. Save and B. Charleux, «Aqueous Suspension of Amphiphilic Diblock Copolymer Nanoparticles Prepared In Situ from a Water-Soluble Poly(Sodium Acrylate) Alkoxyamine Macroinitiator,» *Soft Matter*, vol. 2, nº 3, pp. 223-231, 2006.
- [52] H. Maehata, X. Liu, M. Cunningham and B. Keoshkerian, «TEMPO-Mediated Emulsion Polymerization,» *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 29, nº 6, pp. 479-484, 2008.
- [53] J. Ugelstad, K. Herder Kaggerud, F. K. Hansen and A. Berge , «Absorption of low molecular weight compounds in aqueous dispersions of polymer-oligomer particles, 2. A two step swelling process of polymer particles giving an enormous increase in absorption capacity,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 180, nº 3, pp. 737-744, 1979.

- [54] J. Ugelstad , P. C. Mórk , K. Herder Kaggerud, T. Ellingsen and A. Berge, «Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 13, nº 1-2, pp. 101-140, 1980.
- [55] C. Barner-Kowollik, Handbook of RAFT Polymerization, Betz Druck GmbH, Darmstadt: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008.
- [56] G. Schmidt-Naake, M. Drache and C. Taube, «TEMPO-Controlled Free Radical Suspension Polymerization,» *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 265, nº 1, pp. 62-68, 1999.
- [57] G. Schmidt-Naake and C. Taube, «TEMPO-Controlled Radical Suspension Polymerization of Poly(Styrene)-block-Poly(Styrene-co-Acrylonitrile) and Poly(Styrene)-block-Poly(Styrene-co-Butyl Methacrylate),» *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 279, nº 1, pp. 26-33, 2000.
- [58] T. Wannemacher, D. Braun and R. Pfaendner, «Novel Copolymers Via Nitroxide Mediated Controlled Free Radical Polymerization of Vinyl Chloride,» *Macromolecular Symposia*, vol. 202, nº 1, pp. 11-24, 2003.
- [59] M. K. Lenzi, M. F. Cunningham, E. L. Lima and J. C. Pinto, «Producing Bimodal Molecular Weight Distribution Polymer Resins Using Living and Conventional Free-Radical Polymerization,» *Industrial & engineering Chemistry Research*, vol. 44, nº 8, pp. 2568-2578, 2005.
- [60] P. O'connor, P. B. Zetterlund and F. Aldabbagh, «Nitroxide-Mediated Stabilizer-Free Inverse Suspension Polymerization of N-Isopropylacrylamide in Supercritical Carbon Dioxide,» *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, nº 7, pp. 1719-1723, 2011.
- [61] H. Zimmer, D. Lankin and S. W. Horgan , «Oxidation with Potassium Nitrosodisulfonate (Fremy ´s radical). The Teuber Reaction,» *Chemical Reviews*, vol. 71, nº 2, pp. 229-246, 1971.

- [62] M. E. Fremy, «Sur une Nouvelle Série d'Acides Formés d'Oxigène, de Soufre, d'Hydrogène et d'Azote,» *Annales de Chimie et Physique*, vol. 15, nº 3, pp. 408-488, 1845.
- [63] J. F. W. Keane, «Newer Aspects of the Synthesis and Chemistry of Nitroxide Spin Labels,» *Chemical Review*, vol. 78, nº 1, pp. 37-64, 1978.
- [64] G. Moad and E. Rizzardo, «Alkoxyamine-Initiated Living Radical Polymerization: Factors Affecting Alkoxyamine Homolysis Rates,» *Macromolecules*, vol. 28, nº 26, pp. 8722-8728, 1995.
- [65] D. F. Bowman, T. Gillan and K. U. Ingold, «Kinetic Applications of Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. III. Self-Reactions of Dialkyl Nitroxide Radicals,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 93, nº 24, pp. 6555-6561, 1971.
- [66] H. Karoui, F. Le Moigne, O. Ouari and P. Tordo, «Nitroxide Radical: Properties, Synthesis and Applications,» de *Stable Radicals: Fundamental and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, U.K., John Wiley & Sons Ltd, 2010, pp. 173-229.
- [67] W. Huang , B. Charleux, R. Chiarelli, L. Marx, A. Rassat and J. P. Vairon, «Synthesis of Water-Soluble Nitroxides and Their Use as Mediators in Aqueous-Phase Controlled Radical Polymerization,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 203, nº 10-11, pp. 1715-1723, 2002.
- [68] J. McMurry, *Organic Chemistry*, 7a Edition, United States of America: Thomson Brooks/Cole, 2008.
- [69] L. G. Wade, *Organic Chemistry 5th Edition*, España: Pearson Education, 2004.
- [70] M. Gaborieau and P. Castignolles, «Size-Exclusion Chromatography (SEC) of Branched Polymers and Polysaccharides,» *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 399, nº 4, pp. 1413-1423, 2011.

- [71] D. Harvey , *Modern Analytical Chemistry*, United States of America: Mc Graw Hill, 2000.
- [72] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2006.
- [73] N. P. Cheremisinoff, *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*, United States of America: Novey Publications, 1996.
- [74] W. L. McCabe , J. C. Smith and P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, Fifth, Ed., Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1993.
- [75] L. O. Smith Jr and S. J. Cristol, *Quimica Organica*, Barcelona: Reverte, 1970, p. 694.
- [76] A. A. Entezamil and M. Abbasian, «Recent Advances in Synthesis of New Polymers by Living Free Radical Polymerization,» *Iranian Polymer Journal (English)*, vol. 15, nº 7(73), pp. 583-611, 2006.
- [77] V. Sciannamea, R. Jérôme and C. Detrembleur, «In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization,» *Chemical Reviews*, vol. 108, nº 3, pp. 1104-1126, 2008.
- [78] M. F. Cunningham, «Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems,» *Progress in Polymer Science*, vol. 33, nº 4, pp. 365-398, 2008.
- [79] J. K. Oh, «Recent Advances in Controlled/Living Radical Polymerization in Emulsion and Dispersion,» *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 46, nº 21, pp. 6983-7001, 2008.
- [80] J. Nicolas , Y. Guillaneul, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes and B. Charleux, «Nitroxide-Mediated Polymerization,» *Progress in Polymers Science*, vol. 38, nº 1, pp. 63-235, 2013.
- [81] A. L. Vogel, «Benzylamine,» de *Practical Organic Chemistry* , London, Spottiswoode, Ballantyne and Co. LTD., 1961, p. 569.

- [82] R. Hekmatshoar, M. M. Heravi, B. Baghernejad and K. Asadolah, «Microwave-Assisted N-alkylation of Potassium Phtalimide and Potassium Succinimide onto Silica Gel in Dry Media,» *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 179, nº 8, pp. 1611-1614, 2004.
- [83] T. Vidal, A. Petit, A. Loupy and R. N. Gedye, «Re-Examination of Microwave-Induced Synthesis of Phtalimides,» *Tetrahedron*, vol. 56, nº 30, pp. 5473-5478, 2000.
- [84] R. C. Foitzik, S. E. Bottle, J. M. White and P. J. Scammells, «Synthesis of 1,1,3,3-Tetraalkylisoindolines Using a Microwave-Assisted Grignard Reaction,» *Australian Journal of Chemistry*, vol. 61, nº 3, pp. 168-171, 2008.
- [85] V. K. Heidenbluth and R. Scheffler, «Isoindoline I: Synthese 1,1,2,3,3-pentasubstituierter isoindoline,» *Journal für Praktische Chemie*, vol. 23, nº 1-2, pp. 59-70, 1964.
- [86] V. K. Heidenbluth , H. Tönjes and R. Scheffler, «Isoindoline III: Zur grignard-reaktion mit phtlaimiden,» *Journal für Praktische Chemie* , vol. 30, nº 3-4, pp. 204-217, 1965.
- [87] M. Caldararo, R. Po, M. Ricci, G. Schimperna and N. Cardi, «Process for the Preparation of 1,1,3,3-Tetraalkylisoindoline Starting from n-Benzylphtalimide». United States Patente US2007/0015922 A1, 18 January 2007.
- [88] P. S. Belton , L. H. Sutcliffe, D. G. Gillies, X. Wu and A. I. Smirnov, «A New Water-Soluble and Lipid-Insoluble Spin Probe: Application to the Study of Aqueous Sucrose Solutions,» *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 37, nº 1, pp. 36-42, 1999.
- [89] Bruker, «Bruker,» September 2013. [En línea]. Available: <http://www.bruker.com/products/mr/nmr/magnets/magnets.html>. [Último acceso: 26/09/13 September 2013].
- [90] CYTEC, *Aerosol MA-80 surfactant*, United States of America: Cytec Industries inc. All right reserved, 2012.

- [91] P. A. Clay, D. I. Christie and R. G. Gilbert, «Termination Rate Coefficients from Molecular Weight Distribution,» de *Controlled Radical Polymerization: ACS Symposium Series*, vol. 685, K. Matyjaszewski, Ed., United States of America , United States of America: American Chemical Society, 1998, pp. 104-119.
- [92] B. S. Hawkett, D. H. Napper and R. G. Gilbert , «Seeded Emulsion Polymerization of Styrene,» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 76, nº 1, pp. 1323-1343, 1980.
- [93] D. I. Christie , R. G. Gilbert , J. P. Congalidis , J. R. Richards and J. H. McMinn, «Spontaneous Polymerization in the Emulsion Polymerization of Styrene and Chlorobutadiene,» *Macromolecules*, vol. 34, nº 15, pp. 5158-5168, 2001.
- [94] J. C. Ramirez, J. Herrera-Ordoñez and V. A. Gonzalez , «Kinetics of Styrene Minisuspension Polymerization Using a Mixture PVA-SDS as Stabilizer,» *Polymer*, vol. 47, nº 10, pp. 3336-3343, 2006.
- [95] J. Philip , G. Gnanaprakash, T. Jayakumar , P. Kalyanasundaram and B. Raj, «Three Distinct Scenarios Under Polymer, Surfactan, and Colloidal Interaction,» *Macromolecules*, vol. 36, nº 24, pp. 9230-9236, 2003.
- [96] K. S. Khuong, W. H. Jones , W. A. Pryor and K. N. Houk, «The mechanism of the self-initiated thermal polymerization styrene. Theoretical solution of a classic problem,» *Journal of the American Chemical Society* , vol. 127, nº 4, pp. 1265-1277, 2005.
- [97] Y. Luo , J. Tsavalas and J. Schork, «Theoretical Aspects of Particles Swelling in Living Free Radical Miniemulsion Polymerization,» *Macromolecules*, vol. 34, nº 16, pp. 5501-5507, 2001.
- [98] K. E. Fairfull-Smith, F. Brackmann and S. E. Bottle, «The Synthesis of Novel Isoindoline Nitroxide Bearing Water-Solubilising Functionality,» *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 12, pp. 1902-1915, 2009.

- [99] C. Morat and A. Rassat, «Nitrydes-XLV: Determination de la Frequence D'elongation no dans des Radicaux Libres Nitroxydes Piperidiniques,» *Tetrahedron*, vol. 28, n° 3, pp. 735-740, 1972.
- [100] B. Keoshkerian , M. K. Georges and D. Boils-Boissier, «Living Free-Radical Aqueous Polymerization,» *Macromolecules* , vol. 28, n° 18, pp. 6381-6382, 1995.
- [101] L. I. Gabaston , S. A. Furlong, R. A. Jackson and S. P. Armes , «Direct Synthesis of Novel Acidic and Zwitterionic Block Copolymers Via TEMPO-Mediated Living Free-Radical Polymerization,» *Polymer*, vol. 40, n° 16, pp. 4505-4514, 1999.
- [102] M. Nowakowska , S. Zapotoczny and A. Karewicz, «Synthesis of Poly(Sodium Styrenesulfonate-block-Vinylnaphthalene) by Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization,» *Macromolecules*, vol. 33, n° 20, pp. 7345-7348, 2000.
- [103] M. Bouix , J. Gouzi, B. Charleux, J.-P. Vairon and P. Guinot , «Synthesis of Amphiphilic Polyelectrolyte Block Copolymers Using "Living" Radical Polymerization. Application as Stabilizers in Emulsion Polymerization,» *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 19, n° 4, pp. 209-213, 1998.
- [104] S. Coca, C. B. Jasieczek, K. L. Beers and K. Matyjaszewski, «Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate,» *Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, n° 9, pp. 1417-1424, 1998.
- [105] X. Zhang , J. Xia and K. Matyjaszewski , «Controlled/"Living" Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate,» *Macromolecules* , vol. 31, n° 15, pp. 5167-5169, 1998.
- [106] X. Zhang and K. Matyjaszewski, «Synthesis of Well-Defined Amphiphilic Block Copolymers with 2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate by Controlled Radical Polymerization,» *Macromolecules*, vol. 32, n° 6, pp. 1763-1766, 1999.

- [107] J. Xia , X. Zhang and K. Matyjaszewski , «Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine,» *Macromolecules* , vol. 32, nº 10, pp. 3531-3533, 1999.
- [108] A. E. J., V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham and S. P. Armes, «First Example of the Atom Transfer Radical Polymerisation of an Acidic Monomer: Direct Synthesis of Methacrylic Acid Copolymers in Aqueous Media,» *Chemical Communications*, nº 14, pp. 1285-1286, 1999.
- [109] X.-. S. Wang , S. F. Lascelles, R. A. Jackson and S. P. Armes , «Facile Synthesis of Well-Defined Water-Soluble Polymers Via Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Media at Ambient Temperature,» *Chemical Communications*, nº 18, pp. 1817-1818, 1999.
- [110] X.-. S. Wang and S. P. Armes, «Facile Atom Transfer Radical Polymerization of Methoxy-Capped Oligo(ethylene glycol) Methacrylate in Aqueous Media at Ambient Temperature,» *Macromolecules*, vol. 33, nº 18, pp. 6640-6647, 2000.
- [111] J. Nicolas , B. Charleux, O. Guerret and S. Magnet, «Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate with a Water-Soluble Alkoxyamine as Initiator,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, nº 45, pp. 6186-6189, 2004.
- [112] J. Nicolas , B. Charleux, O. Guerret and S. Magnet, «Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization Using a Difunctional Water-Soluble Alkoxyamine Initiator. Toward the Control of Particle Size, Particle Size Distribution, and the Synthesis of Triblock Copolymer,» *Macromolecules*, vol. 38, nº 24, pp. 9963-9973, 2005.
- [113] W.-M. Kulicke , R. Kniewske and J. Klein , «Preparation, Characterization, Solution Properties and Rheological Behaviour of Polyacrylamide,» *Progress in Polymer Science*, vol. 8, nº 4, pp. 373-468, 1982.

- [114] C. Burguière, M.-A. Dourges, B. Charleux and J.-P. Vairon, «Synthesis and characterization of w-unsaturated poly(styrene-b-n-butylmethacrylate) block copolymers using TEMPO-mediated controlled radical polymerization,» *Macromolecules*, vol. 32, n° 12, pp. 3883-3890, 1999.
- [115] M. Appelt and G. Schmidt-Naake, «Stable free-radical copolymerization of styrene with acrylates using OH-TEMPO,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 205, n° 5, pp. 637-644, 2004.
- [116] Z. Ge and Y. Luo, «Synthesis, Characterization, and Properties of Amphiphilic Block Copolymer of Acrylamide-Styrene by Self-Emulsifying Microemulsion Method,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, n° 3, pp. 1457-1463, 2009.
- [117] R. Y. Suckeveriene, R. Rahman , I. Shtein, N. Kharlamova and M. Narkis , «Synthesis of Styrene-Acrylamide Copolymer by Surfactant-Free Sonicated Dynamic Interfacial Polymerization,» *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 23, n° 12, pp. 1536-1542, 2012.
- [118] L. Yan, J. Ji, D. Xie, W. Li and G. Zhang , «Surfactant-Free Synthesis of Amphiphilic Copolymer of Poly(Styrene-co-Acrylamide) in Aqueous Emulsion with the Assistance of Ultrasound,» *Polymers for Advanced Technologie*, vol. 19, n° 3, pp. 221-228, 2008.
- [119] M. Sowwan, S. Makharza, W. Sultan , J. Ghabboun , M. A. Teir and H. Dweik , «Analysis, Characterization and Some Properties of Polyacrylamide-Ni (II) Complexes,» *International Journal of the Physical Sciences*, vol. 6, n° 27, pp. 6280-6285, 2011.
- [120] Sigma-Aldrich, Reference: Polymer Properties: Thermal Transition of Homopolymers: Glass Transition & Melting Point.
- [121] S. Zhu and A. E. Hamielec , «Heat Effects for Free-Radical Polymerization in Glass Ampoule Reactors,» *Polymer*, vol. 32, n° 16, pp. 3021-3025, 1991.

- [122] I. Li, B. A. Howell, K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, P. B. Smith and D. B. Priddy, «Kinetic of Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)piperidine and its Implications on Nitroxyl-Mediated Styrene Polymerization,» *Macromolecules*, vol. 28, nº 19, pp. 6692-6693, 1995.
- [123] G. S. Ananchenko and H. Fischer, «Decomposition of Model Alkoxyamine in Simple and Polymerizing Systems. I. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-N-oxyl-based Compound,» *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 39, nº 20, pp. 3604-3621, 2001.
- [124] A. Goto, Y. Kwak, C. Yoshikawa, Y. Tsujii, Y. Sugiura and T. Fukuda , «Comparative Study on Decomposition Rate Constants for Some Alkoxyamines,» *Macromolecules*, vol. 35, nº 9, pp. 3520-3525, 2002.
- [125] J. Bonilla , E. Saldívar, A. Flores-Tlacuahuac, E. Vivaldo-Lima, R. Pfaendner and F. Tiscareño-Lechuga , «Detailed Modeling, Simulation, and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene,» *Polymer Reaction Engineering*, vol. 10, nº 4, pp. 227-263, 2002.
- [126] R. Lemoine Nava, A. Flores Tlacuahuac and E. Saldivar-Guerra, «Optimal Operating Policies for the Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in a Semibatch Reactor,» *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 45, nº 13, pp. 4637-4652, 2006.
- [127] J. Belicanta-Ximenes, P. V. R. Mesa, L. M. F. Lona, E. Vivaldo-Lima, N. T. McManus and A. Penlidis, «Simulation of Styrene Polymerization by Monomolecular and Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Processes over a Range of Reaction Conditions,» *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 16, nº 2, pp. 194-208, 2007.
- [128] L. Bentein, D. R. D'hooge, M. F. Reyniers and G. B. Marin , «Kinetic Modeling as a Tool to Understand and Improve the Nitroxide Mediated Polymerization of Styrene,» *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 20, nº 4, pp. 238-265, 2011.

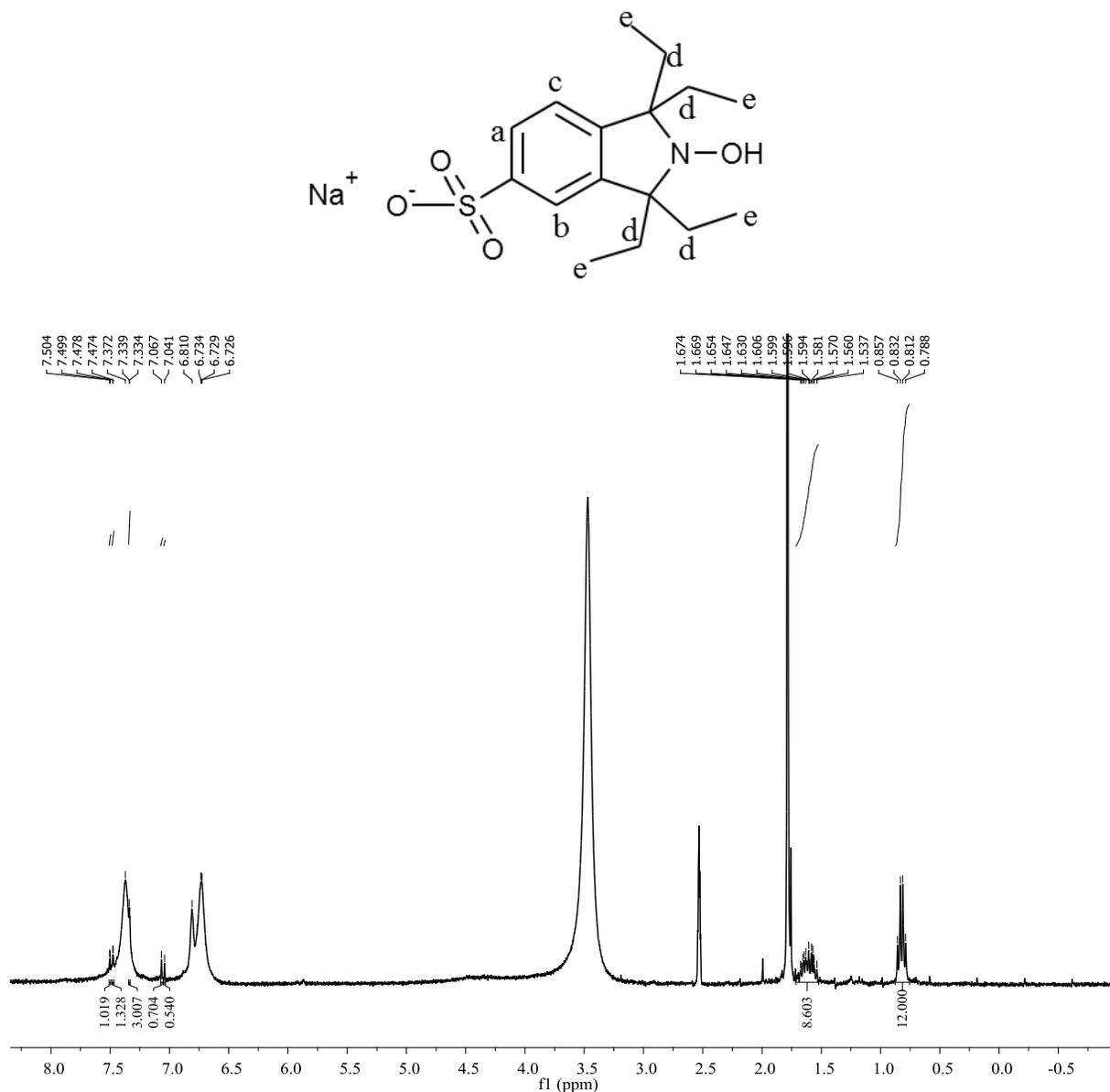
- [129] M. Roa Luna, A. Nabifar, M. P. Diaz Barber, N. T. McManus, E. Vivaldo Lima, L. M. Lona and A. Penlidis, «Another Perspective on the Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene Using 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide (BPO),» *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 44, nº 3, pp. 337-349, 2007.
- [130] A. Nobel, *Initiator and Reactor Additives for Thermoplastics*, www.akzonobel.com, Akzon Novel Functional Chemical, 2010.
- [131] E. Saldívar-Guerra, J. Bonilla , G. Zacahua and M. Albores-Velasco, «Incubation Period in the 2,2,4,4-Tetramethyl-1-piperidinyloxy-Mediated Thermal Autopolymerization of Styrene: Kinetics and Simulations,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, nº 24, pp. 6962-6979, 2006.
- [132] W. Devonport , L. Michalak, E. Malmström , M. Mate , B. Kurdi, C. J. Hawker, G. G. Barclay and R. Sinta, «Living Free-Radical Polymerization in the Absence of Initiators: Controlled Autopolymerization,» *Macromolecules*, vol. 30, nº 7, pp. 1929-1934, 1997.
- [133] P. J. MacLeod, R. P.-N. Veregin , P. G. Odell and M. K. Georges , «Electron Spin Resonance Studies of the Stable Free-Radical Polymerization of Styrene,» *Macromolecules*, vol. 31, nº 2, pp. 530-531, 1998.
- [134] M. V. Ciriano, H. Korth, W. B. van Scheppingen and P. Mulder, «Thermal Stability of 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) and Related N-alkoxyamines,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, nº 27, pp. 6375-6381, 1999.
- [135] M. Stenzel and G. Schmidt-Naake, «High Conversion Study of "Living" Radical Polymerization of Styrene Using DSC,» *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 265, nº 1, pp. 42-46, 1999.

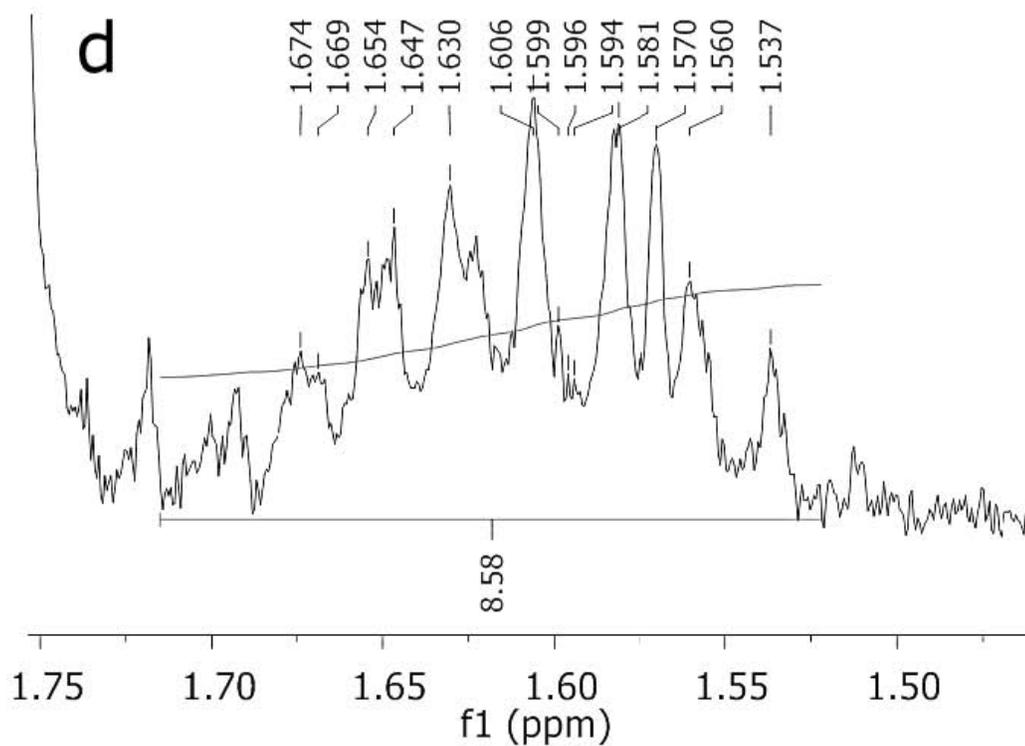
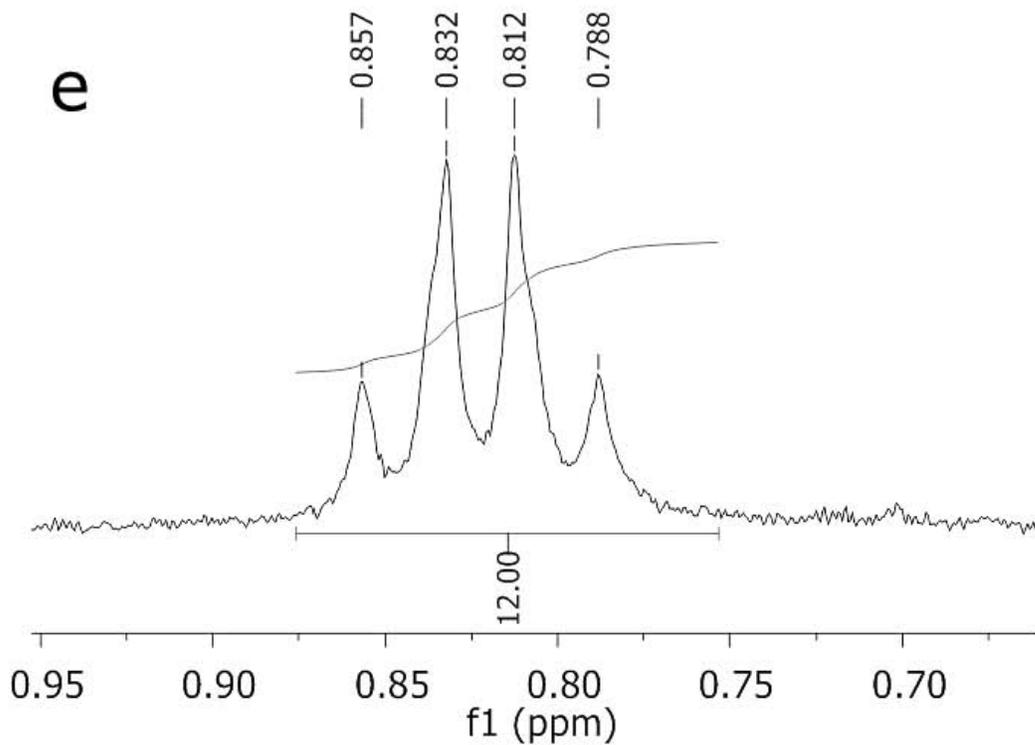
- [136] F. Díaz-Camacho, S. López-Morales, E. Vivaldo-Lima, E. Saldivar-Guerra, R. Vera-Graziano and L. Alexandrova , «Effect of Regimen of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene,» *Polymer Bulletin*, vol. 52, nº 5, pp. 339-347, 2004.
- [137] D. J. T. Hill, J. H. O'Donnel and P. W. O'Sullivan, «Analysis of the Mechanism of Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile,» *Macromolecule*, vol. 15, nº 4, pp. 960-966, 1982.
- [138] J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, Fourth ed., New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [139] W. K. Busfield, D. I. Jenkins and M. J. Monteiro, «Initiation in Free Radical Copolymerization Studied by the Nitroxide Trapping Method: Styrene and Acrylonitrile,» *Polymer*, vol. 38, nº 1, pp. 165-171, 1997.
- [140] W. K. Busfield, I. D. Jenkins and P. VanLe, «Initiation Mechanisms in Free Radical Polymerization: Competitive Reaction of Cyanoisopropyl Radicals with Styrene and Acrylonitrile,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, nº 13, pp. 2169-2176, 1998.
- [141] M. Y. Zaremski, E. S. Garina, A. V. Plutalova and V. B. Golubev, «Mechanism of Free-Radical Copolymerization of Styrene with Acrylonitrile and Methacrylonitrile Mediated by 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy,» *Polymer Science Serie A: Chemistry, Physics/Russian Academic of Science*, vol. 50, nº 4, pp. 365-373, 2008.
- [142] F. J. Hua, S. M. Chen, D. S. Lee and Y. L. Yang , «Nitroxide-controlled free radical copolymerization of styrene and acrylonitrile monitored by electron spin resonance and fourier transform infrared technique in situ,» *Applied Magnetic Resonance* , vol. 21, nº 1, pp. 49-62, 2001.
- [143] A. A. Gridnev , «Hydrogen transfer reactions of nitroxides in free radical polymerizations,» *Macromolecules* , vol. 30, nº 25, pp. 7651-7654, 1997.

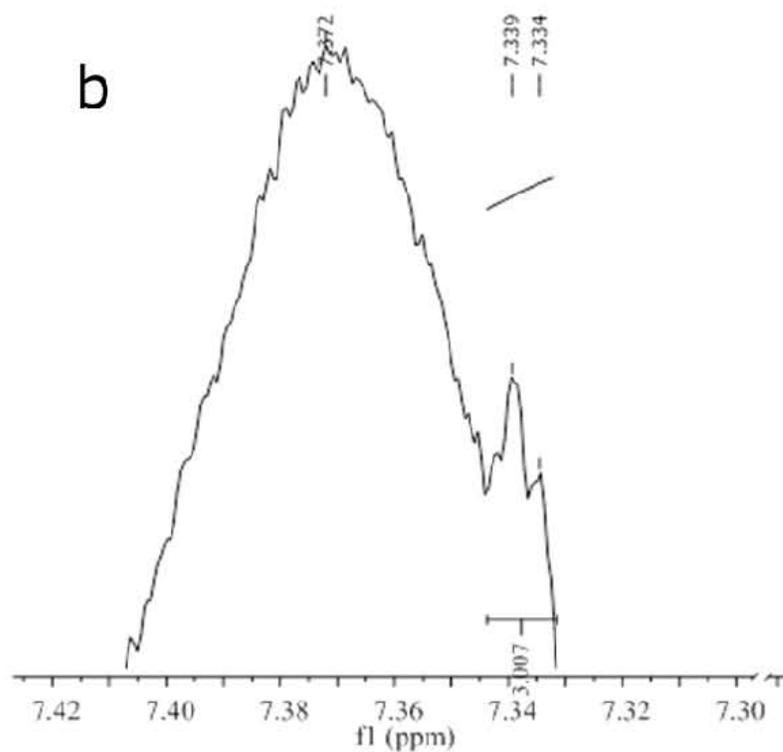
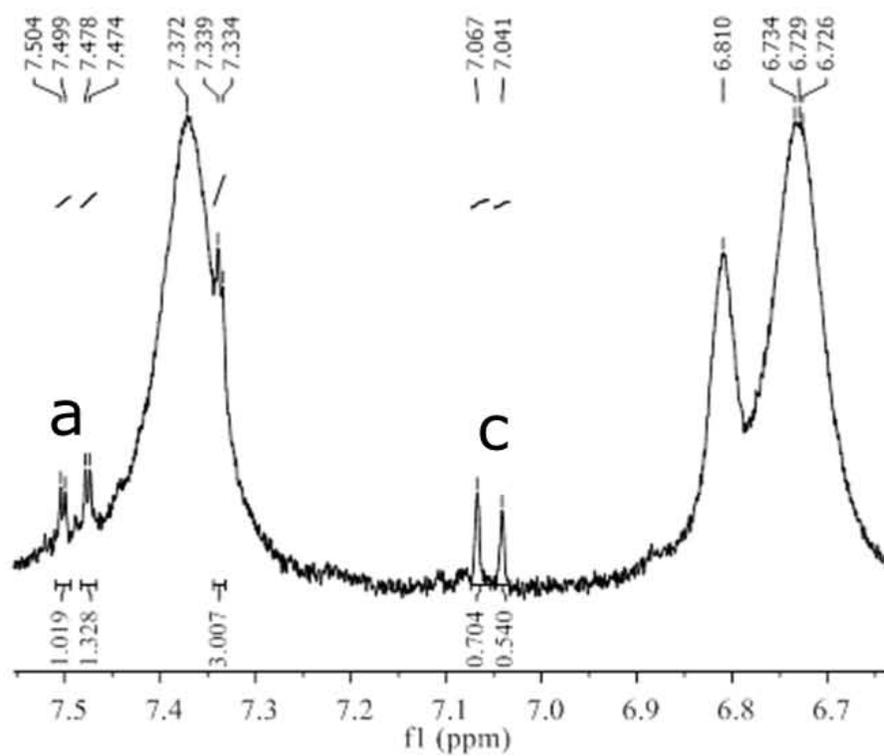
- [144] M. F. Cunningham , K. Tortosa , M. Lin, B. Keoshkerian and G. M. Georges, «Influence of camphorsulfonic acid in nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 40, nº 16, pp. 2828-2841, 2002.

Apéndices

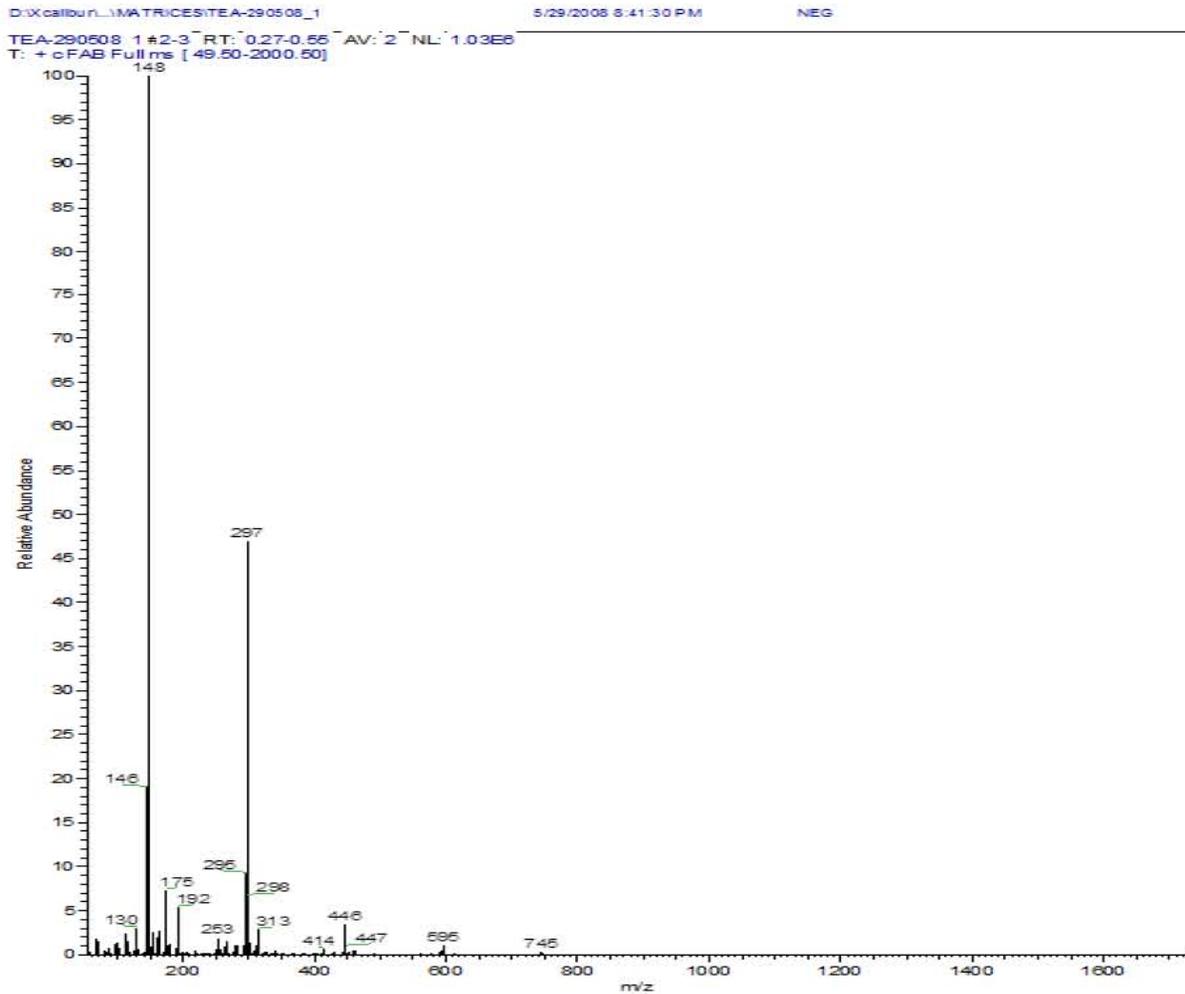
Apéndice A. Expansión $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO- D_6) 1, 1, 3, 3-tetraetilisoindolin-2-oxi-5-sulfonato de sodio.







Apéndice B. Espectrometría de Masas por Ionización en Electrospray (ESI-MS) para Poliacrilamida(PAM)-TEIOSNA.



Apéndice B: Espectro ESI-MS PAM-TEIOSNa

D:\Xcalibur\data\USA\ANB_070427153910

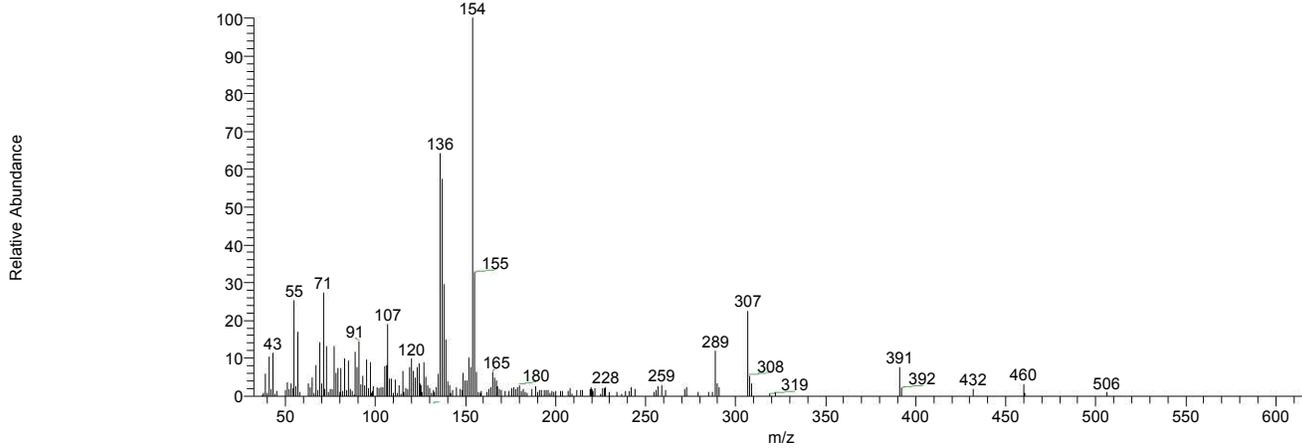
4/27/2007 3:39:10 PM

szSample

szComment

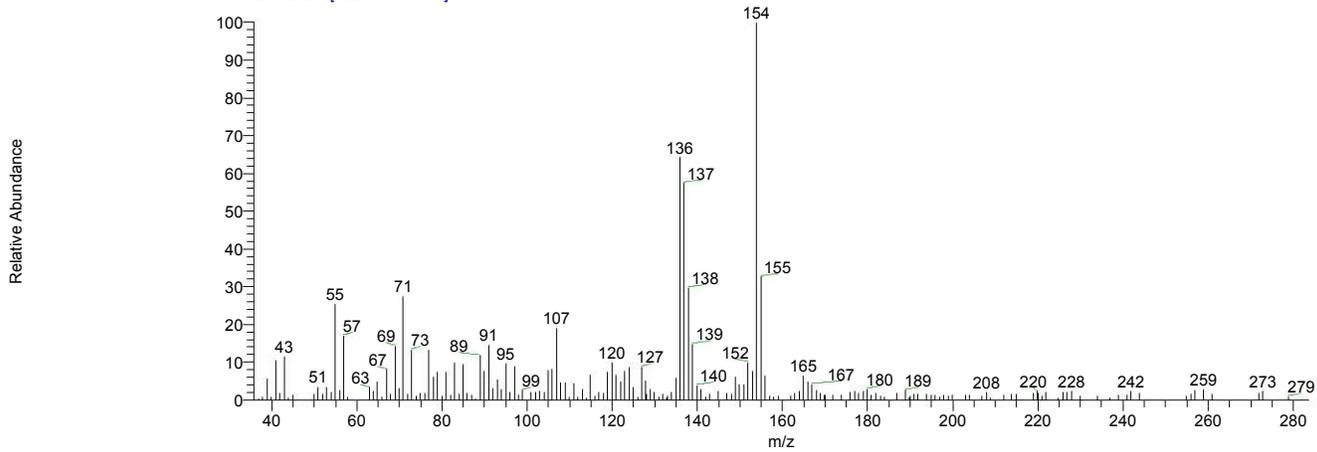
ANB_070427153910 #1 RT: 0.00 AV: 1 NL: 2.26E5

T: + c FAB Full ms [32.50-1000.50]



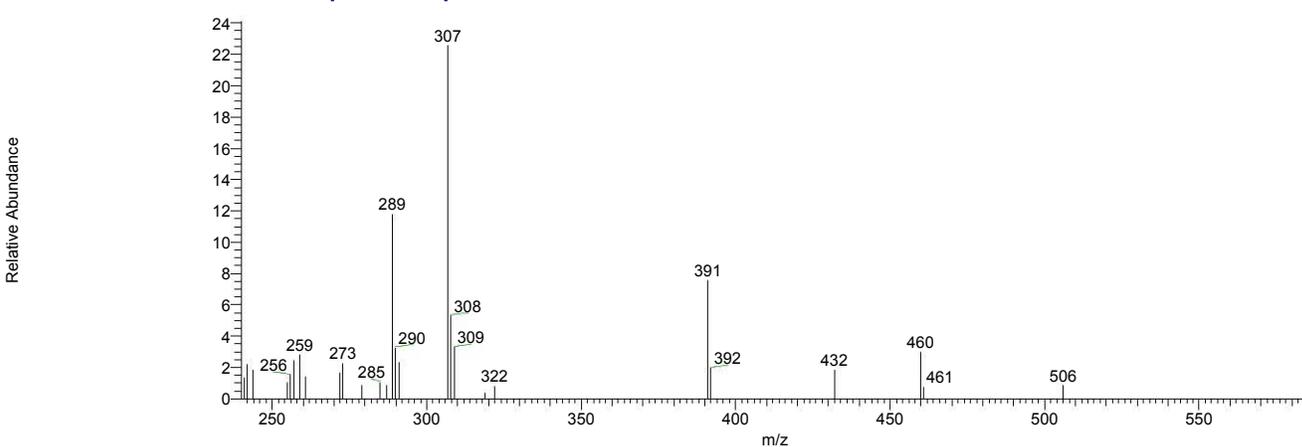
ANB_070427153910 #1 RT: 0.00 AV: 1 NL: 2.26E5

T: + c FAB Full ms [32.50-1000.50]

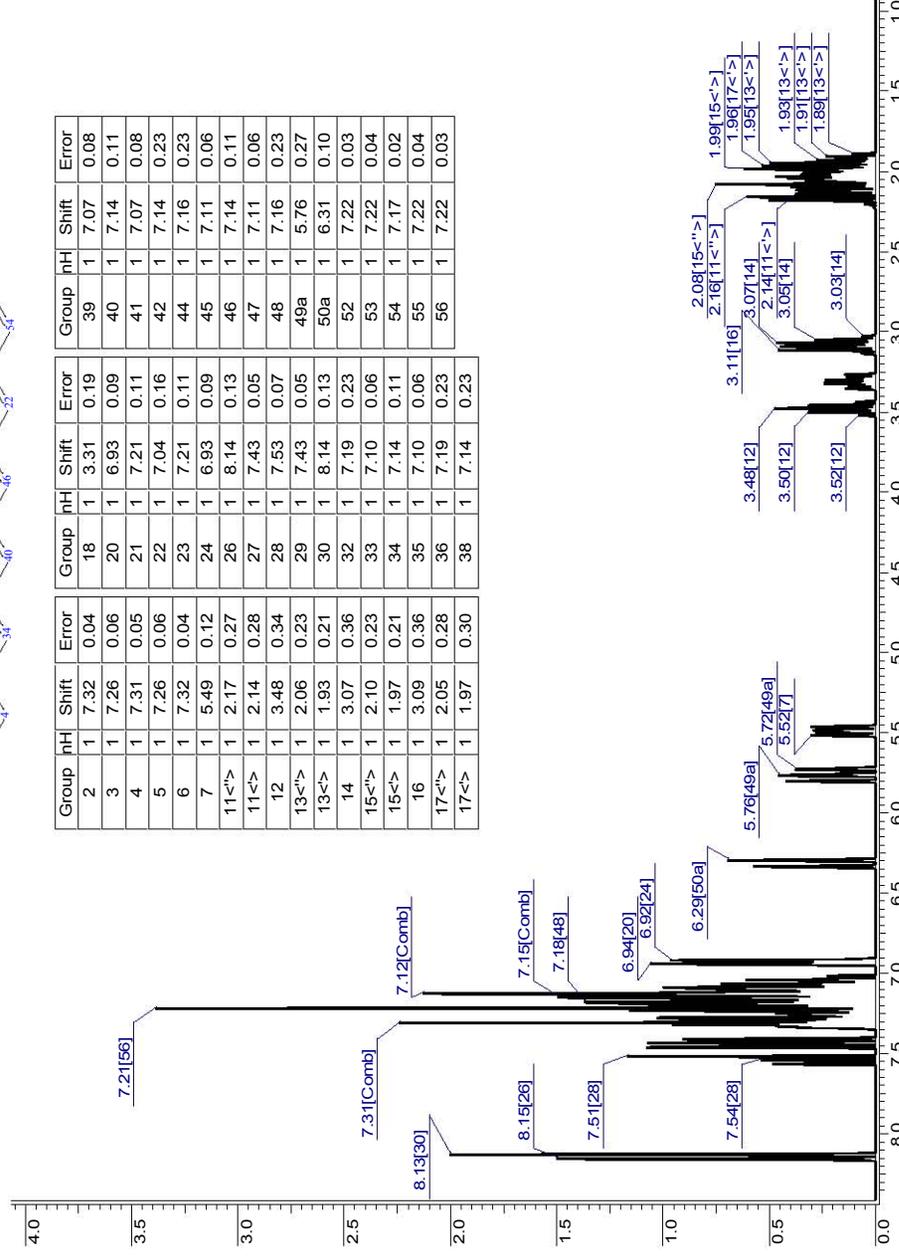
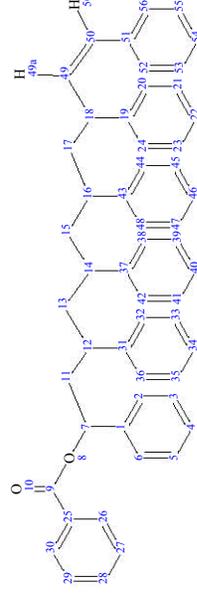


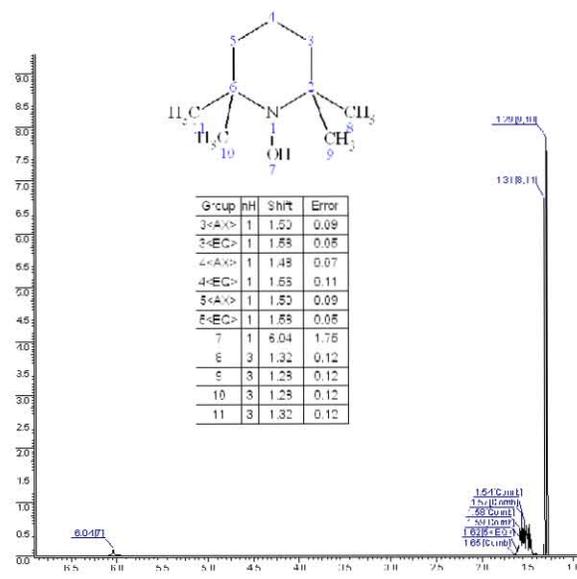
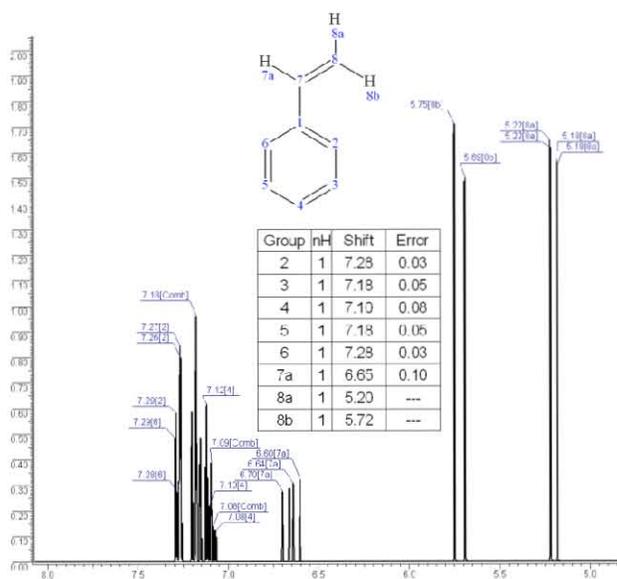
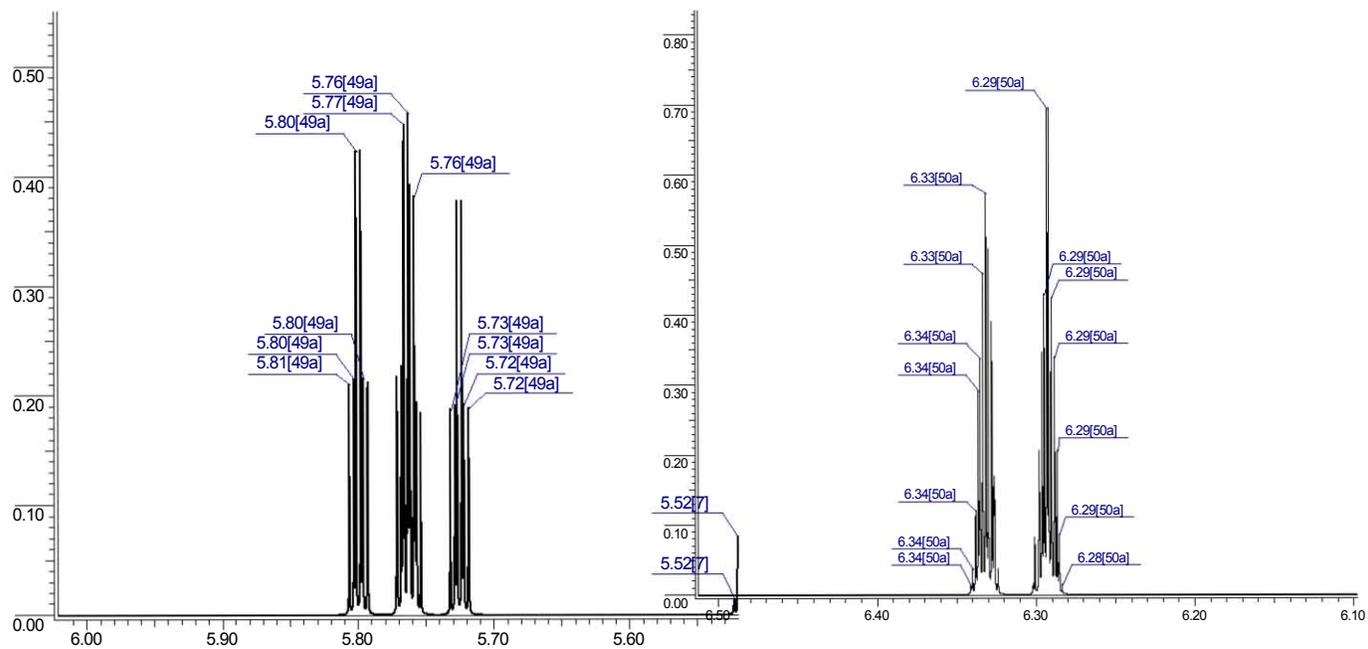
ANB_070427153910 #1 RT: 0.00 AV: 1 NL: 2.26E5

T: + c FAB Full ms [32.50-1000.50]

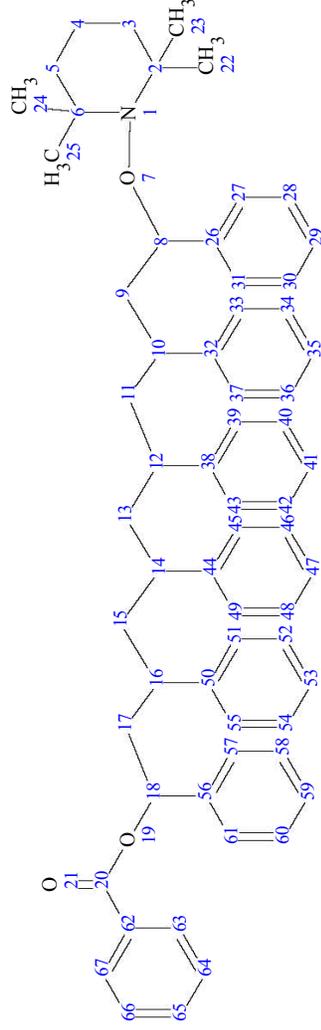


Apéndice C. Simulación de ¹H-RMN para la descomposición del TEMPO y terminación insaturada de la cadena de polímero.

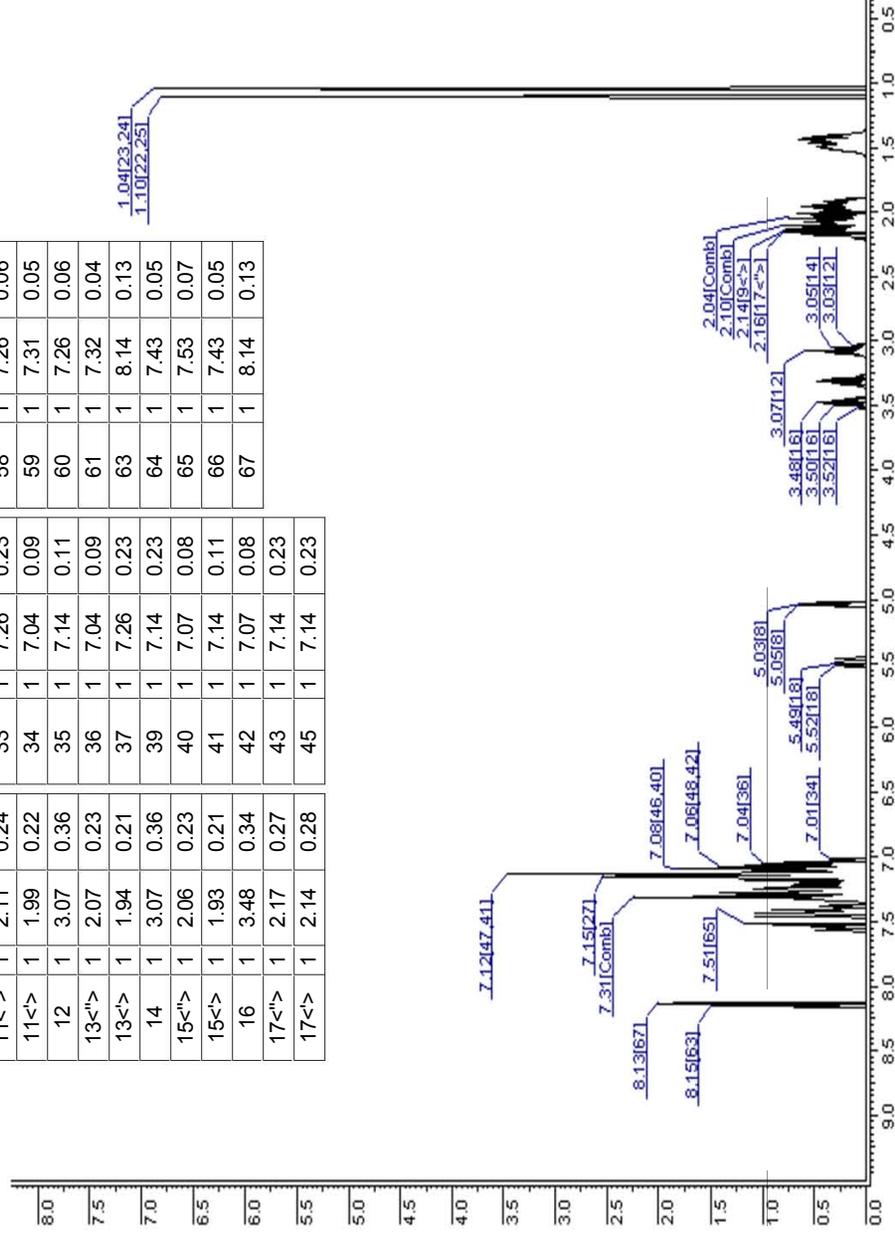


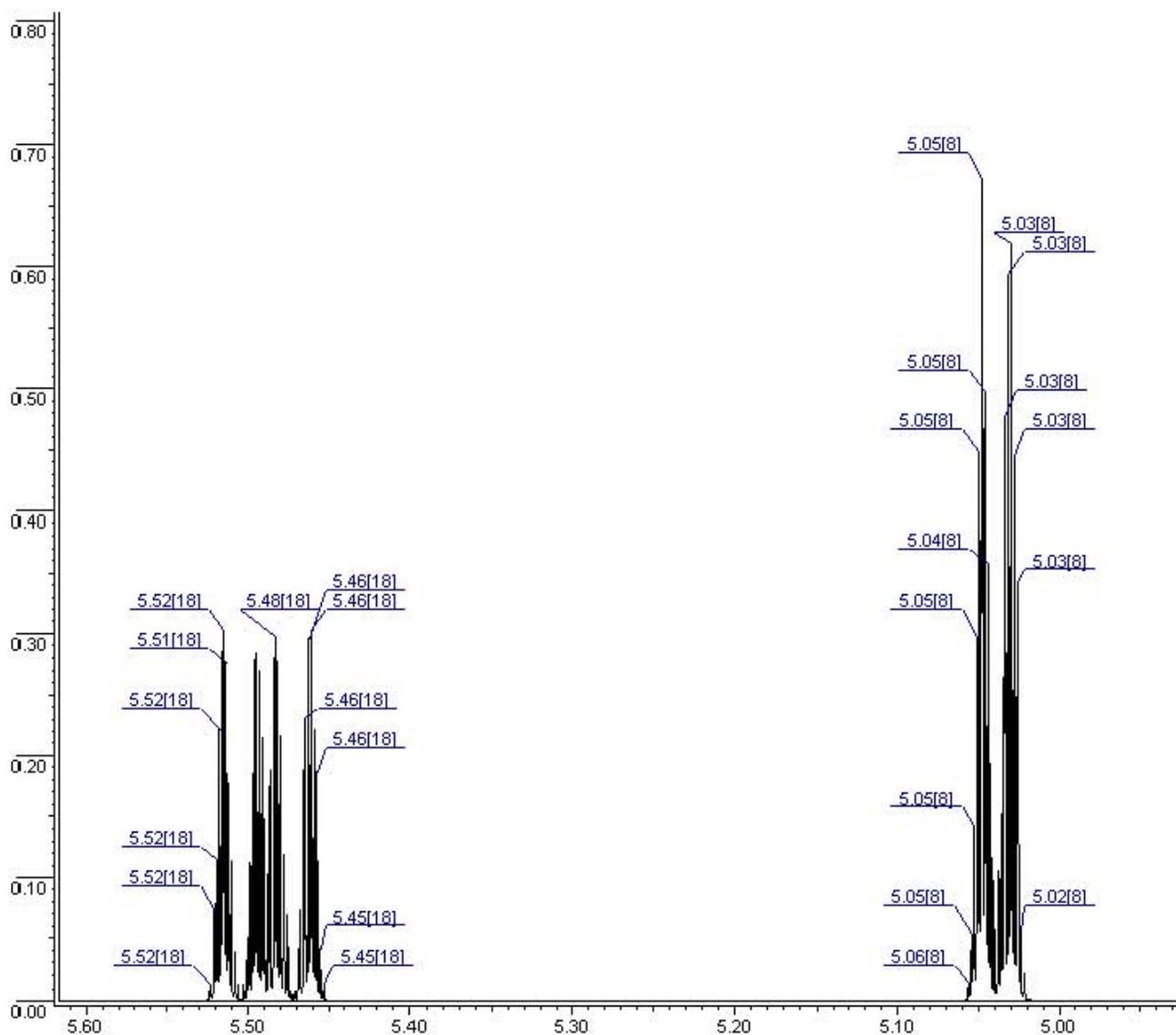


Apéndice C: Simulación de ¹H-RMN.



Group	nH	Shift	Error	Group	nH	Shift	Error	Group	nH	Shift	Error
3<AX>	1	1.42	0.06	18	1	5.49	0.12	46	1	7.07	0.08
3<EQ>	1	1.50	0.03	22	3	1.10	0.03	47	1	7.14	0.11
4<AX>	1	1.42	0.11	23	3	1.04	0.01	48	1	7.07	0.08
4<EQ>	1	1.50	0.15	24	3	1.04	0.01	49	1	7.14	0.23
5<AX>	1	1.42	0.06	25	3	1.10	0.03	51	1	7.19	0.23
5<EQ>	1	1.50	0.03	27	1	7.14	0.17	52	1	7.10	0.06
8	1	5.04	0.41	28	1	7.24	0.11	53	1	7.14	0.11
9<^>	1	2.16	0.26	29	1	7.39	0.05	54	1	7.10	0.06
9<v>	1	2.10	0.28	30	1	7.24	0.11	55	1	7.19	0.23
10	1	3.31	0.35	31	1	7.14	0.17	57	1	7.32	0.04
11<^>	1	2.11	0.24	33	1	7.26	0.23	58	1	7.26	0.06
11<v>	1	1.99	0.22	34	1	7.04	0.09	59	1	7.31	0.05
12	1	3.07	0.36	35	1	7.14	0.11	60	1	7.26	0.06
13<^>	1	2.07	0.23	36	1	7.04	0.09	61	1	7.32	0.04
13<v>	1	1.94	0.21	37	1	7.26	0.23	63	1	8.14	0.13
14	1	3.07	0.36	39	1	7.14	0.23	64	1	7.43	0.05
15<^>	1	2.06	0.23	40	1	7.07	0.08	65	1	7.53	0.07
15<v>	1	1.93	0.21	41	1	7.14	0.11	66	1	7.43	0.05
16	1	3.48	0.34	42	1	7.07	0.08	67	1	8.14	0.13
17<^>	1	2.17	0.27	43	1	7.14	0.23				
17<v>	1	2.14	0.28	45	1	7.14	0.23				





Apéndice D. Balance de especies y cálculo de momentos.

Usando el esquema de las reacciones de la Tabla 15, el balance de materia para cada una de las especies no-indexadas para un sistema en lotes teniendo en cuenta un volumen de reacción V , están dadas por las ecuaciones (A.1) a la (A.9). Nótese que en las ecuaciones los radicales nitróxidos son representados por N en lugar de NO_x para simplificar la notación. También se simplifica la notación en las ecuaciones para los radicales $R\bullet$, $MR\bullet$ y $DR\bullet$, es escribieron como R , MR y DR , respectivamente.

$$\frac{1}{V} \frac{dI}{dt} = -k_{di}[I] \quad (D.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dM}{dt} = & -2 k_{dim}[M]^2 - k_{it}[M][D_{im}] - k_p[M][R + MR + DR] - k_p[M][Y_0] - k_{trm}[M][Y_0] + \\ & k_{decomp}[M_N] \end{aligned} \quad (D.2)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dMR}{dt} = k_{it}[D_{im}][M] - k_p[M][MR] - k_c[MR][N] + k_d[M_N] + k_{trm}[M][Y_0] \quad (D.3)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dM_N}{dt} = k_c[MR][N] - k_d[M_N] - k_{decomp}[M_N] \quad (D.4)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dR}{dt} = 2fk_{ai}[I] - k_p[M][R] - k_c[R][N] + k_d[R_N] \quad (D.5)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dD_{im}}{dt} = k_{dim}[M][M] - k_{it}[D_{im}][M] - k_{trdim}[D_{im}][Y_0] - k_{h3}[D_{im}][N] \quad (D.6)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dDR}{dt} = k_{it}[D_{im}][M] - k_p[DR][M] + k_{trdim}[D_{im}][Y_0] + k_{h3}[D_{im}][N] \quad (D.7)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dHON_x}{dt} = k_{h3}[D_{im}][N] + k_{decomp}[M_N] \quad (D.8)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = -k_c[NO_x] ([Y_0] + [MR]) + k_d([Y_0] + [M_N]) - k_{h3}[D_{im}][N] \quad (D.9)$$

El método de momentos se usó para integrar los balances de todas las especies para determinar la evolución del peso molecular promedio en número (M_n) y la dispersidad durante el curso de la reacción. Los momentos de población de los radicales poliméricos, alcoxiamina polimérica y especies muertas están definidas por las ecuaciones (D.10), (D.11) y (D.12) respectivamente, y el desarrollo de los momentos cero, uno y dos son descritos por las ecuaciones (D.13) a la (D.21).

$$Y_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i P_n \quad (D.10)$$

$$Z_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i P_{n-N} \quad (D.11)$$

$$Q_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i D_n \quad (D.12)$$

$$\frac{dY_0}{dt} = k_p[M]([R] + [MR] + [DR]) - (k_{tc} + k_{td})[Y_0]^2 - k_{trm}[M][Y_0] - k_{trdim}[D_{im}][Y_0] - k_c[N][Y_0] + k_d[Z_0] \quad (D.13)$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p[M]([R] + [MR] + [DR]) + k_p[M][Y_0] - (k_{tc} + k_{td})[Y_0][Y_1] - k_{trm}[M][Y_1] - k_{trdim}[D_{im}][Y_1] - k_c[N][Y_1] + k_d[Z_1] \quad (D.14)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_p[M]([R] + [MR] + [DR]) + k_p[M](2[Y_1] + [Y_0]) - (k_{tc} + k_{td})[Y_0][Y_2] - k_{trm}[M][Y_2] - k_{trdim}[D_{im}][Y_2] - k_c[N][Y_2] + k_d[Z_2] \quad (D.15)$$

$$\frac{dZ_0}{dt} = k_c[N][Y_0] - k_d[Z_0] \quad (D.16)$$

$$\frac{dZ_1}{dt} = k_c[N][Y_1] - k_d[Z_1] \quad (D.17)$$

$$\frac{dZ_2}{dt} = k_c[N][Y_2] - k_d[Z_2] \quad (D.18)$$

$$\frac{dQ_0}{dt} = (0.5 k_{tc} + k_{td})[Y_0]^2 + (k_{trm}[M] + k_{trdim}[D_{im}])[Y_0] \quad (D.19)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = (k_{tc} + k_{td})[Y_0][Y_1] + (k_{trm}[M] + k_{trdim}[D_{im}])[Y_1] \quad (D.20)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = (k_{tc} + k_{td})[Y_0][Y_2] + k_{tc}[Y_1]^2 + (k_{trm}[M] + k_{trdim}[D_{im}])[Y_2] \quad (D.21)$$

El cálculo del peso molecular promedio en número (M_n), del peso molecular promedio en peso (M_w) y de la dispersidad fueron hechos empleando las ecuaciones D.22, D.23 y D.24

$$M_n = \frac{Z_1 + Q_1 + Y_1}{Z_0 + Q_0 + Y_0} * MW_{mon} \quad (D.22)$$

$$M_w = \frac{Z_2 + Q_2 + Y_2}{Z_1 + Q_1 + Y_1} * MW_{mon} \quad (D.23)$$

$$Dispersity = \frac{M_w}{M_n} \quad (D.24)$$