

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS,
S.C.**



MAESTRÍA EN NANOTECNOLOGÍA

**“SÍNTESIS Y SIMULACIÓN QUÍMICA COMPUTACIONAL DE LA
POLIMERIZACIÓN DE COPOLIMEROS VÍA RAFT UTILIZANDO UN AGENTE
DE TRANSFERENCIA NANO-ESTRUCTURADO”**

Tesis que para obtener el grado en Maestría en Nanotecnología

Presenta

I.Q. Esmeralda Arellano Lara

Asesor de Tesis: Dr. Erasto Armando Zaragoza Contreras

Co-Asesor de Tesis: Dra. Isis Rodríguez Sánchez

Chihuahua, Chihuahua a Abril del 2016.

AGRADECIMIENTOS

Dedico esta tesis:

A mi familia.

A Dios.

A IRS.

A CIMAV.

RESUMEN

En años recientes, las técnicas de polimerización radicalica controlada (CRP) han permitido desarrollar procesos para la síntesis de polímeros con estructuras complejas debido a la tolerancia a grupos funcionales e impurezas. Estos métodos [polimerización mediada por nitróxidos (NMP), polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), y polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT)] presentan diferentes mecanismos de polimerización para obtener copolímeros en bloque. Con el fin de extender la vida útil de las cadenas en propagación, cada una de estas técnicas se basa en el establecimiento de un equilibrio dinámico entre una baja concentración de las cadenas de propagación activas y una cantidad predominante de cadenas latentes que no son capaces de propagar o terminar. Por eso, la búsqueda de control de la polimerización radicalica se ha centrado en controlar el peso molecular, distribución de peso molecular, y arquitectura molecular. Actualmente, seleccionando la técnica apropiada, se tiene la capacidad de sintetizar copolímeros con distribuciones estrechas, tamaños controlados, y arquitecturas complejas, sin la necesidad de utilizar polimerizaciones iónicas ni metodologías complejas en síntesis orgánicas. Tal es el caso de la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) reportada por Rizzardo en 1998. Ésta permite sintetizar arquitecturas complejas, tales como copolímeros en bloque, con polidispersidades bajas y en condiciones de reacción no muy rigurosas. La polimerización RAFT se deriva de la química de adición y fragmentación reversible con base en tioesteres.

Este trabajo permitió estudiar las diferencias entre las rutas de síntesis en la obtención de copolímeros en bloque ácido acrílico (AA) - estireno (St) y viceversa por el proceso RAFT. Para la copolimerización, primero se sintetizaron los bloques de AA y St empleando un agente RAFT (generación de macrorradicales) y en una segunda etapa se cambió de monómero para generar el segundo bloque. Fue requisito inicial la funcionalización del agente de transferencia con nanopartículas de sílice para la obtención del agente de transferencia nanoestructurado.

Para el proceso de simulación, se utilizó el software Gaussian 03. Primeramente, se determinó el funcional (B3LYP) y el conjunto base (321G) con la finalidad de optimizar las moléculas del proceso de síntesis RAFT para las rutas de síntesis en la obtención de copolímeros en bloques. El sistema computacional proporciona información sobre las diferentes reacciones químicas basadas en las variaciones de las propiedades electrónicas de las especies que intervienen en la reacción. Como resultado se determinó que el monómero que mejor permite la adición y formación del copolímero durante el mecanismo fue el estireno-ácido acrílico.

CONTENIDO

CAPITULO I	1
1.INTRODUCCIÓN	2
1.1 ANTECEDENTES	4
1.1.1 POLIMERIZACIÓN	4
1.2 HIPÓTESIS.....	9
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	9
1.4 OBJETIVOS	10
1.4.1 OBJETIVO GENERAL.....	10
1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
CAPÍTULO II	11
2.MARCO TEÓRICO	12
2.1 POLIMERIZACIÓN	12
2.1.1 MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES.....	12
2.1.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (CRP).....	13
2.1.3 POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA DE CADENA DE ADICIÓN- FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE (RAFT)	14
2.1.4 ARQUITECTURAS	18
2.2 QUIMICA COMPUTACIONAL.....	20
2.2.1 MÉTODOS DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)	22
2.2.2 RUTAS DE CÁLCULO.....	22
2.2.3 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD	23
2.2.3.1 REACTIVIDAD QUÍMICA	23
2.2.3.2 PRINCIPIOS DE REACTIVIDAD BASADOS EN LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	24
2.3 TERMOQUÍMICA.....	30

CAPÍTULO III	33
3.PROCEDIMIENTOS	34
3.1 PROCEDIMIENTO TEÓRICO.....	34
3.1.1 EQUIPO Y SOFTWARE	34
3.1.2 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD.....	35
3.1.3 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD GLOBAL	36
3.1.4 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD LOCAL.....	36
3.1.5 TERMOQUÍMICA.....	37
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
3.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO NANOESTRUCTURADO.....	38
3.2.1.1 MATERIALES	38
3.2.2 FUNCIONALIZACIÓN DEL AGENTE RAFT.....	38
3.2.3 COPOLÍMERO EN BLOQUE AA-ST	39
3.2.3.1 POLIMERIZACIÓN DEL ÁCIDO ACRÍLICO VÍA RAFT.....	39
3.2.3.2 POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO VÍA RAFT.....	40
3.2.4 COPOLÍMERO EN BLOQUE ST-AA	40
3.2.4.1 POLIMERIZACIÓN DEL ST UTILIZANDO EL AGENTE RAFT MODIFICADO.....	41
3.2.4.2 POLIMERIZACIÓN DEL AGENTE RAFT CON ST. POLIMERIZACIÓN EN MASA	41
3.2.4.3 POLIMERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO AA.	42
3.2.4.4 POLIMERIZACIÓN DEL MCTA-AA	42
3.2.4.5 COPOLÍMERO EN BLOQUE ST-AA.	43
3.3 CARACTERIZACIÓN.....	44
3.3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	44

3.3.1.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	44
3.3.1.2 PRUEBAS TÉRMICAS	45
3.3.1.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	45
CAPÍTULO IV.....	47
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1 RESULTADOS “TEÓRICOS”	48
4.1.1 REACCIONES EVALUADAS.....	48
4.2 RUTAS DE CÁLCULO	56
4.2.1 LONGITUDES DE ENLACE	56
4.3 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD.....	60
4.3.1 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD GLOBAL	60
4.3.2 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD LOCAL.....	64
4.4 TERMOQUIMICA.....	67
4.4.1 ENTALPÍA DE FORMACIÓN, ΔH_f°	67
4.4.2 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (ΔG°).....	70
4.4.3 CONSTANTES DE EQUILIBRIO (K)	70
4.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES	75
4.5.1 ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	75
4.5.2 PRUEBAS TÉRMICAS	82
4.5.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	82
4.5.2.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	89
4.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	91
CONCLUSIONES	96
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA.....	98

ANEXOS 105

CONTENIDO DE FIGURAS

ESQUEMA 2.1 MECANISMO PROPUESTO DEL PROCESO RAFT MODIFICADO.	16
ESQUEMA 2.2 MECANISMO RAFT DEL HOMOPOLÍMERO EN BLOQUE.	20
ESQUEMA 2.3 SECUENCIA FUNDAMENTAL DE REACCIONES QUE DESCRIBEN EL EQUILIBRIO DE TRANSFERENCIA DE CADENA REVERSIBLE EN EL PROCESO RAFT.....	31
FIGURA 3.1 MODIFICACIÓN DEL AGENTE RAFT.	39
FIGURA 3.2 POLIMERIZACIÓN VÍA RAFT CON ÁCIDO ACRÍLICO.	40
FIGURA 3.3 POLIMERIZACIÓN EN MASA.	41
FIGURA 3.4 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN COPOLÍMERO-AA.	42
FIGURA 3.5 FUNCIONALIZACIÓN DEL MCTA-A.	43
FIGURA 3.6 COPOLÍMERO ST-AA.	44
FIGURA 4.1 NANO SÍLICA (AEROSIL 380).	75
FIGURA 4.2 AGENTE DE TRANSFERENCIA (ASTBG).	76
FIGURA 4.3 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL ASTBG CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (ASTBG + Si)	77
FIGURA 4.4 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL ASTBG CON EL AA (MCTA-AA)	78
FIGURA 4.5 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL MCTA-AA-Si.	78
FIGURA 4.6 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL MCTA-AA CON ESTIRENO	79
FIGURA 4.7 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL POLIESTIRENO	80
FIGURA 4.8 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL MCTA-ESTIRENO	81
FIGURA 4.9 TGA/DTG AGENTE DE TRANSFERENCIA (ASTBG)	82
FIGURA 4.10 TGA/DTG NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (AEROSIL 380)	84

FIGURA 4.11 TGA/DTG AGENTE DE TRANSFERENCIA CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (ASTBG + Si).	85
FIGURA 4.12 TGA/DTG DEL ASTBG CON EL AA (MCTA-AA)	86
FIGURA 4.13 TGA/DTG DEL MCTA-AA CON ESTIRENO (MCTA –AA+ St)	87
FIGURA 4.14 TGA/DTG DEL POLIESTIRENO	88
FIGURA 4.15 TGA/DTG DEL MCTA-ESTIRENO (MCTA-St)	88
FIGURA 4.16 DSC DE MCTA-AA, MCTA-AA-St, MCTA-St Y MCTA-St-AA.	90
FIGURA 4.17 MICROGRAFÍA TEM ALTA RESOLUCIÓN DE SÍLICA MODIFICADA.	92
FIGURA 4.18 MICROGRAFÍA TEM DE SÍLICA MODIFICADA.	92
FIGURA 4.19 MICROGRAFÍA TEM SÍLICA MODIFICADA.	93
FIGURA 4.20 MICROGRAFÍA TEM SÍLICA MODIFICADA.	93
FIGURA 4.21 MICROGRAFÍA TEM MCTA-AA.	94
FIGURA 4.22 MICROGRAFÍA TEM MCTA-AA-St.	94
FIGURA 4.23 MICROGRAFÍA TEM MCTA- St-AA.	95

CONTENIDO DE TABLAS

TABLA 4.1 REACCIONES QUE INVOLUCRAN RUTA (REACCIÓN 1 A LA 4) Y RUTA 2 (REACCIÓN 5 A LA 8).	50
TABLA 4.2 REACCIONES DE LOS RADICALES.	54
TABLA 4.3 LONGITUDES DE ENLACE CARACTERÍSTICOS DE LOS EVENTOS DE ADICIÓN Y FRAGMENTACIÓN DE LAS DOS RUTAS DE POLIMERIZACIÓN. (VER ANEXO 1)	57
TABLA 4.4 OPTIMIZACIÓN DE LAS LONGITUDES DE LOS ENLACES DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA UTILIZADO EN LA POLIMERIZACIÓN VÍA RAFT DE LOS RADICALES DE TERMINACIÓN DE LA RUTA 1 Y 2.	60
TABLA 4.5 DESCRIPTORES GLOBALES EN REACCIÓN DE PRE-EQUILIBRIO DE LA POLIMERIZACIÓN RAFT.	61
TABLA 4.6 DESCRIPTORES GLOBALES DE REACCIONES TERMINALES DEL PROCESO RAFT.	62
TABLA 4.7 DESCRIPTORES LOCALES DE LAS ESPECIES TERMINALES POR HIRSHFELD.	63
TABLA 4.8 ÍNDICES DE REACTIVIDAD LOCALES DE LAS ESPECIES PRESENTES EN LAS RUTAS DE SÍNTESIS 1 Y 2 ^A	65
TABLA 4.9 ELECTRONEGATIVIDAD Y DUREZA LOCAL DE LOS ENLACES CARACTERÍSTICOS DE LAS CADENAS MUERTAS.	66
TABLA 4.10 CONSTANTES DE ADICIÓN, CONSTANTES DE FRAGMENTACIÓN, ENTALPÍA, ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LAS REACCIONES DE PRE-EQUILIBRIO.	69

TABLA 4.11 CONSTANTES DE ADICIÓN, CONSTANTES DE FRAGMENTACIÓN, ENTALPÍA, ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE TERMINACIÓN. 72

TABLA 4.12 CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN EN LA REACCIÓN DE PRE-EQUILIBRIO DEL PROCESO RAFT. 73

CONTENIDO DE ECUACIONES

Ecuación 2.2.....	25
Ecuación 2.3.....	25
Ecuación 2.4.....	26
Ecuación 2.5.....	26
Ecuación 2.6.....	27
Ecuación 2.7.....	27
Ecuación 2.8.....	27
Ecuación 2.9.....	27
Ecuación 2.10.....	28
Ecuación 2.11.....	29
Ecuación 2.12.....	29
Ecuación 2.13.....	30

ABREVIATURAS

CRP: Polimerización radicalica convencional.

FRP: Polimerización por radicales libres.

SFRP: Polimerización por radicales libres estables.

NMP: Polimerización mediada por nitróxidos.

ATRP: Polimerización radicalica por transferencia atómica

RAFT: Polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible.

AA: Ácido acrílico.

St: Estireno.

TGA: Análisis termogravimétrico.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido.

IR: Espectroscopia Infrarroja.

MET: Microscopia electrónica de barrido.

DFT: Teoría del funcional de la densidad.

M: Potencial químico.

I: Potencial de ionización.

A: Afinidad electrónica.

χ : Electronegatividad.

η : Dureza química.

S: Suavidad

HSAB: Teoría ácido-base-duro-blando

ω : Electrofilicidad.

ΔH : Entalpía.

ΔG : Energía Libre de Gibbs.

HPLC: Diclorometano

ASTBG: Ácido S- Tiobenzoil-Tioglicólico.

DMPA: (4-Dimetil-amino-piridina)

AIBN: 2,2-azo-bis-isobutironitrilo.

NaOH: Hidróxido de sodio.

Ácido cianovalerico: (4,4'-Azobis (4-ciano-valerico ácido).

THF: Tetrahidrofurano.

SM1: Agente de transferencia modificado con nanopartículas de sílica.

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos son compuestos químicos que se originan a través de reacciones químicas, llamadas reacciones de polimerización, mediante las cuales los monómeros se van uniendo entre sí, consecutivamente, por enlaces químicos covalentes para dar lugar a la estructura macromolecular de elevado peso molecular. Dichas reacciones de polimerización constituyen procesos sintéticos, los cuales son capaces de reaccionar en dos puntos de su molécula, es decir, poseen naturaleza bifuncional. Esta bifuncionalidad es la que permite que una molécula de dicho monómero pase a convertirse en un eslabón de una cadena polimérica por unión covalente con el eslabón anterior y con el eslabón posterior. Son muy variadas las estructuras químicas bifuncionales que pueden actuar como monómeros. Además, según el tipo de monómero, la reacción de formación de la macromolécula será distinta. [1]

La polimerización por radicales libres es el proceso más ampliamente utilizado para la síntesis de polímeros, es rápida, sencilla, y no requiere condiciones extremas. Sin embargo, tiene un control muy pobre sobre la tacticidad del polímero, funcionalidad y polidispersidad. Por esto, cuando se requiere un control sobre estos parámetros se recurre a la polimerización iónica la cual necesita de condiciones extremas, se inhibe fácilmente en sistemas dispersos y no es aplicable a un amplio número de monómeros.

Por esta causa, durante años se ha buscado obtener control sobre la polidispersidad y funcionalidad de los homopolímeros por nuevos métodos radicálicos para lograr así copolímeros en bloques definidos. Las técnicas de más éxito, hasta el momento, han sido la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) [2] y la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP) [3]. Sin embargo, en años recientes se ha dado un crecimiento importante a nivel laboratorio de la polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) [4]. Las bondades del RAFT son amplias, ya que a diferencia de las técnicas ATRP y NMP, no necesita catalizadores y puede llevarse a cabo en intervalos de temperatura moderados (desde temperatura ambiente hasta más de 120°C) por lo que es una técnica bastante atractiva para

aplicaciones industriales, tales como pinturas, modificadores reológicos, construcción alimentos, entre otros. [5]

Las nuevas técnicas de polimerización por radicales libres han emergido en los últimos años como una necesidad de llevar a cabo el diseño y síntesis más controlados de los polímeros. Existe una enorme importancia en el entendimiento, aplicación y racionalización del alcance de estas técnicas. [7]

El primer paso, para llevar a cabo esta investigación, fue funcionalización un agente de transferencia (ASTBG) por medio de un proceso de esterificación, adicionando nanopartículas de sílice (Aerosil 380) para obtener el agente de transferencia de cadena (CTA) modificado. Posteriormente, se llevó a cabo la polimerización vía RAFT para obtener el primer bloque de St o AA (macroRAFT-St o macroRAFT-AA). Después, estos bloques se copolimerizaron con AA o St para obtener los copolímeros St-*b*-AA o AA-*b*-St.

Finalmente, se desarrolló la caracterización experimental y teórica de los productos obtenidos, St-*b*-AA y AA-*b*-St para determinar su estructura más estable a partir del mínimo de energía, así como sus propiedades de reactividad química y cinética. Se realizó la caracterización empleando espectroscopia Infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopia electrónica de transmisión (MET). La caracterización teórica se llevó a cabo utilizando el software Gaussian y Gauss View y la Teoría de los Funcionales de Densidad (DFT). Fue importante llevar a cabo las dos caracterizaciones a la par para poder desarrollar un comparativo de la parte teórica con la experimental.

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Polimerización

El concepto de polimerización vinílica como un mecanismo en cadena no es nuevo, data de fechas tan anteriores como los trabajos de Staudinger en 1920. Sin embargo, un mecanismo alternativo de reacción por pasos que implica la transferencia de hidrógeno, fue considerado seriamente en tiempos tan lejanos como 1936. La controversia fue en gran parte resuelta en 1937 por el análisis realizado por Flory sobre la cinética de la polimerización vinílica, demostrando de una forma concluyente que la polimerización por radicales libres procede a través de y requiere las etapas de iniciación, propagación y terminación típicas de las reacciones en cadena entre especies de bajo peso molecular.

Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory en 1953 y C. Mark en 1940 en dos grupos conocidos como polimerización de condensación y de adición o, en una terminología más precisa, polimerización por etapas y de reacción en cadena [6].

En 1956, *Szwarc* propuso por primera vez la idea de polimerización viviente con respecto a la polimerización aniónica. Con la desaparición de la terminación por disproporciónación y acoplamiento radicalico, el polímero debería “vivir”, especialmente en la ausencia de transferencia de cadena. Como consecuencia, los grupos terminales, todavía activos, permitirán el incremento del peso molecular al agregar más monómero o la preparación de copolímeros en bloque al adicionar un monómero diferente (comonómero). Posteriormente, *Webster* basado en los estudios de *Szwarc*, elaboraría las ideas y principios de la polimerización viviente [7].

Szwarc obtuvo poliestireno de baja polidispersidad y comprobó el carácter viviente de la cadena con la adición de más estireno produciendo un homopolímero de mayor peso molecular, y la obtención de un copolímero al adicionar un segundo monómero como isopreno. Desde entonces, ha existido un gran interés en la polimerización viviente. Se han investigado muchos mecanismos no radicales, incluyendo aniónicos, catiónicos, apertura de anillo catiónico y

reacciones de transferencia de grupo. Todas esas técnicas de polimerización cumplen con los requisitos expuestos por *Webster* para obtener una polimerización viviente; sin embargo, muchos requieren condiciones exigentes como remoción de impurezas, bajas temperaturas de reacción y baja humedad.

Uno de los primeros estudios acerca de la polimerización radicalica controlada fue realizado por Matyjaszewski en 1996 [42] en el que involucra la polimerización mediada por nitróxidos (NMP), la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) y la polimerización degenerativa (DP), concluyendo que la polimerización radicalica controlada se ha convertido muy rápidamente en un campo de investigación debido a que es fácilmente adaptable a una gran cantidad de monómeros y condiciones de reacción desplazando el empleo de la polimerización iónica para la obtención de polímeros con carácter viviente/controlado. También indicó que dentro de la investigación futura en polimerización radicalica controlada será posible enfocar el descubrimiento en mejores y nuevos sistemas iniciadores/catalíticos y sintetizar nuevos materiales con aplicaciones potenciales como elastómeros, termoplásticos polares, dispersantes, adhesivos, aditivos, surfactantes, hidrogeles y películas. Así como también, mejorar los procesos de polimerización ya existentes y las propiedades de muchos polímeros producidos comercialmente. [5]

La polimerización por transferencia de cadenas por adición-fragmentación reversible (RAFT) fue reportada por primera vez por Rizzardo y *col.* en 1998 [43]. Propusieron este nuevo mecanismo de polimerización por radicales libres de eficiencia y versatilidad excepcional, donde el carácter viviente se confiere a un grupo de agentes orgánicos de forma simple llamados ditioagentes o compuestos tiocarbonílicos capaces de controlar el crecimiento de las cadenas poliméricas, generando polímeros con distribución de pesos moleculares y polidispersidades estrechas.

Rizzardo y *col.* en 1999 propusieron que el mecanismo de proceso RAFT involucra una serie de pasos de adición fragmentación reversible. Es decir, la adición de un radical propagante (P_n^\bullet) a un compuesto (tiocarbonilo) sulfanil,

dando un radical intermediario que puede fragmentarse para formar un compuesto (tiocarbonilo) sulfanilo polimérico y un nuevo radical ($R\bullet$). La reacción del radical $R\bullet$ con monómero M genera un nuevo radical propagante ($P_m\bullet$). Los subsecuentes pasos de adición-fragmentación permiten un equilibrio dinámico entre los radicales propagantes activos ($P_n\bullet$ y $P_m\bullet$) y las especies poliméricas durmientes (los compuestos (tiocarbonilo) sulfanilo) de modo que hay una igual probabilidad de crecimiento para todas las cadenas. [5]

Mayadunne y *col.*, en 2000 [44] realizaron la síntesis de copolímeros en tribloques mediante el uso de tritiocarbonatos vía RAFT y concluyeron que estos agentes de transferencia pueden ser usados como agentes RAFT efectivos, ya que los homopolímeros y los copolímeros en bloques tienen pesos moleculares controlados y bajas polidispersidades y los tribloques pueden ser determinados en dos etapas de polimerización.

Barner-Kowollik y *col.* en 2002, desarrollaron un nuevo estudio sobre los intermedios generados en la polimerización vía RAFT obtenidos mediante radiación y reportan que los resultados experimentales sugieren fuertemente que el proceso RAFT involucra a un conector macroradicálico significativamente estable, que podría ser un radical o un almacenaje no radicálico. El concepto de terminación reversible del macro radical RAFT puede ser expandido en el mecanismo cinético RAFT y podría permitir la reconciliación de los conflictos de la evidencia experimental. [45]

Vana y *col.* en 2002 desarrollaron un estudio utilizando la polimerización RAFT para la determinación de los coeficientes de velocidad de terminación dependientes de la longitud de la cadena en polimerización en masa a 80°C e introducen un nuevo y extremadamente sencillo método para la medición de la dependencia de la constante de velocidad de terminación k_t dependiente de la longitud de la cadena, técnica que procede vía determinación de la velocidad de polimerización del agente RAFT. El método tiene la ventaja de que todos los radicales terminadores exhiben aproximadamente la misma longitud de cadena debido a la naturaleza viviente del proceso RAFT. [46]

Felderman y *col.* en 2004 , estudiaron la influencia de la estructura del agente RAFT en la polimerización vía RAFT determinando los coeficientes de velocidad de terminación dependientes de la longitud de cadena y demostraron que es fácil estimar los coeficientes de velocidad de transferencia de cadenas (total) para el pre-equilibrio del proceso RAFT para tres sistemas estudiados en polimerizaciones radicalica en masa, proponiendo un orden de reactividad que es concordante con la estabilidad del radical de los grupos salientes asociados de los agentes RAFT individuales.[47]

Coote en 2004 desarrolló un nuevo estudio *ab initio* teórico del sistema de polimerización vía RAFT evaluando diferentes grupos Z en la reacción de adición en el equilibrio principal indicando que las reacciones favorecen la fragmentación lenta del radical aducto RAFT polimérico siendo responsable de la velocidad de retardación en polimerizaciones de estireno y metacrilatos mediadas con ditiobenzoatos. También observó con los cálculos que la constante de equilibrio es extremadamente sensitiva a la naturaleza de los grupos Z y R, donde los efectos estéricos en la entropía de reacción y ciertos efectos sinérgicos entre los sustituyentes R y Z del radical aducto RAFT podrían afectar la tendencia al equilibrio. [48]

Felderman y *col.* en 2004, encontraron evidencias teóricas y experimentales consistentes para los intermedios radicalicos de larga vida en la polimerización vía RAFT. Estos resultados se obtuvieron desarrollando dos modelos: Modelo de Fragmentación Lenta y Modelo de Terminación Reversible con lo que concluyeron que el modelo de fragmentación lenta provee un juego adecuado de datos, que proveen la constante de equilibrio es alta en el equilibrio principal soportado por cálculos químicos cuánticos de alto nivel lo que implica que los radicales aductos RAFT son de larga vida dentro del sistema. Aunque por, sí misma, no puede describir completamente los eventos de retardación en la polimerización RAFT. [49]

Izgorodina y Coote en 2005 reportaron un minucioso estudio teórico de los costos teóricos de la polimerización RAFT desarrollando las entalpías y reacciones

de ruptura para diferentes grupos R en el pre-equilibrio a diferentes niveles de teoría con diferentes métodos de evaluación teórica, encontrando que aunque es claro que la reacción de adición fragmentación del proceso RAFT es difícil para evaluar computacionalmente con procedimientos de menor costo se obtienen resultados con un margen de error mayor, por lo que ellos recomiendan algunos cambios en las estructuras a fin de reducir el margen de error. [50]

Perrier y *col.*, estudiaron la eficiencia de la polimerización RAFT, utilizando líquidos iónicos neutros a temperatura ambiente como disolvente alternativo para producir copolímeros a través de la polimerización de radicales libres. [8]

Leng y *col.*, estudiaron como el compuesto polipropileno relleno con microsílca y nanosílca fue preparada y comparada en términos de sus propiedades térmicas utilizando resina epóxica como aditivo dispersador para mejorar la adición entre la sílica y el polipropileno observando un incremento en el grado de cristalinidad. [9]

Sharmin y *col.*, investigaron el efecto de nanopartículas de sílica por pirolisis sobre la conductividad del protón en membranas anhídridas de poliimida fosfórica, estudiando las influencias del porcentaje de carga del anhídrido fosfórico sobre la conductividad del protón de membranas poliimida mostrando que estas membranas eran térmicamente estables y apropiadas para aplicaciones a alta temperatura. [10]

Roa Luna y *col.*, presentan un estudio experimental de la cinética de la polimerización RAFT en la copolimerización de estireno y divinilbenceno. Este estudio muestra el efecto de la interacción entre el ASTBG como agente RAFT y como iniciador el BPO analizando la velocidad de polimerización de peso molecular, fracción gel e índice de crecimiento. [11]

Mihaela y *col.*, desarrollaron una investigación donde evaluaron el efecto de la modificación de nanopartículas de sílice sobre las propiedades fisicoquímicas de algunos nanocompuestos híbridos. [12]

Se ha reportado previamente el estudio de compuestos constituidos por xantatos empleando la teoría de los funcionales de la densidad para identificar sus propiedades. [13]

1.2 HIPÓTESIS

Es posible que por medio del modelo computacional se corroboren las vías de reacción del procedimiento experimental de polimerización RAFT usando un agente de transferencia modificado con nanopartículas de sílice en la obtención de copolímeros en bloque.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El estudio de los copolímeros en bloque por el mecanismo de polimerización RAFT, ha generado un especial interés en el diseño de polímeros con estructuras y propiedades diferentes, que presentan determinadas características fisicoquímicas útiles para aplicaciones específicas.

El desarrollo de este trabajo tuvo como finalidad plantear dos rutas de síntesis por procedimientos computacionales y experimentales en la obtención de copolímeros en bloque por la polimerización RAFT utilizando un agente de transferencia modificado con nano partículas de sílice.

La importancia de esta investigación radicó en la realización de un comparativo del procedimiento computacional respecto al experimental con la finalidad de poder describir las diferencias que existen en la simulación y experimentación del proceso de síntesis vía RAFT de las moléculas que intervienen en este mecanismo y así lograr determinar la ruta adecuada en la obtención de copolímeros en bloque.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la ruta de síntesis por medio de mecanismos teórico-experimentales con la final de obtener copolímeros en bloque poli (ácido acrílico-*b*-estireno) y poli (estireno-*b*-ácido acrílico) por medio del mecanismo de polimerización RAFT usando un agente de transferencia modificado con nanopartículas de sílice para conocer como el proceso computacional describe al proceso experimental.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener el agente de transferencia RAFT a partir de ácido tiobenzoilglicólico y nanopartículas de sílice.
- Determinar la factibilidad de síntesis del copolímero en bloques poli (ácido acrílico-*b*-estireno) mediante simulación química computacional y vía experimental.
- Determinar la factibilidad de síntesis del copolímero en bloques poli (ácido estireno-*b*-ácido acrílico) mediante simulación química computacional y vía experimental.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 POLIMERIZACIÓN

La reacción química, por la cual se obtienen los polímeros, se denomina polimerización. Existen muchas de estas reacciones y son de distintas clases. Pero todas las polimerizaciones tienen un detalle en común: comienzan con moléculas pequeñas denominadas monómeros, que luego se van uniendo entre sí para formar moléculas gigantes. Las reacciones de polimerización se pueden clasificar de la forma siguiente:

- a. Sistema de Adición-Condensación: Polimerización por Adición y Polimerización por condensación.
- b. Sistema Crecimiento de Cadena-Crecimiento en etapas: Polimerización por crecimiento de cadena, polimerización por crecimiento en etapas y polimerización por radicales libres. [15] (ver Anexo 2)

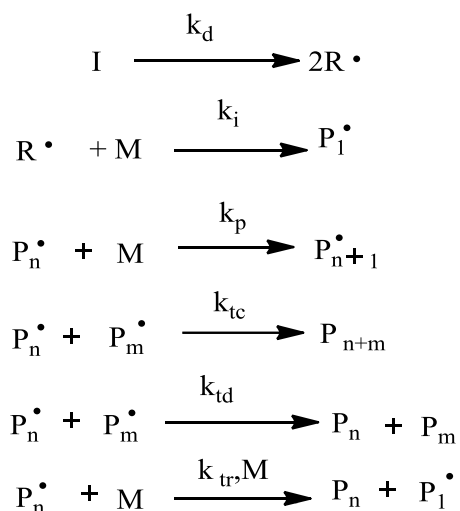
2.1.1 Mecanismo de la polimerización por radicales

Este tipo de polimerización se inicia mediante radicales libres. Es una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros. Es rápida y limpia, ya que los radicales libres son muy inestables y además no aparecen subproductos de reacción, por lo que no se contamina el polímero formado.

Se considera dividido en tres etapas:

- Reacción de iniciación: en donde se forma un radical libre e inmediatamente se produce la fijación ($R^\bullet + M \xrightarrow{k_i} P_1^\bullet$) de una primera molécula de monómero.
- Reacción de propagación: el crecimiento de las cadenas se efectúa por fijación sucesiva del monómero sobre centros activos.
- Reacción de terminación: el crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos, agente de

transferencia, disolvente, monómero e inclusive a otra molécula de polímero.



Esquema 2.1. Polimerización por radicales libres.

2.1.2 Polimerización radicalica controlada (CRP)

Recientemente, la expresión “polimerización radicalica viviente” [16] ha emergido como una opción para la síntesis de polímeros controlada, más eficiente y sencilla que los métodos anteriores. La atención se ha enfocado en el desarrollo de las técnicas de polimerización radicalica controlada CRP (por sus siglas en inglés) debido a la amplia tolerancia a grupos funcionales e impurezas, comparada con los métodos de polimerización iónica convencional. En la última década, se ha hecho un gran esfuerzo en el entendimiento, desarrollo y aplicación de los métodos CRP incluyendo la polimerización radical libre controlada (SFRP), Polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) y la polimerización radicalica de transferencia atómica (ATRP). Estos métodos se basan en una rápida evolución de un equilibrio dinámico entre especies activas y durmientes (desactivadas). Con el fin de lograr una polimerización radical controlada eficientemente, se deben tener en cuenta algunos criterios: 1) Una iniciación rápida comparada con la propagación, ya que es necesario que todas las cadenas sean creadas y crezcan simultáneamente. 2) La concentración de los radicales propagantes debe ser suficientemente baja

como para disminuir sustancialmente los eventos de terminación al tiempo que se permite el crecimiento de las cadenas y 3) una velocidad rápida de intercambio entre las especies activas y durmientes, de tal forma que la mayoría de las cadenas en crecimiento estén en el estado durmiente y solo una pequeña fracción presente radicales activos como grupos terminales en la cadena. Los tres métodos mencionados anteriormente, ATRP, RAFT y SFRP, son bastante similares en cuanto al control, pero tienen diferentes mecanismos de polimerización, lo que los hace más o menos disponibles para diferentes aplicaciones. La amplia aplicación, el alto grado de control sobre el peso molecular, la disminución de la dispersidad, y la posibilidad de emplear catalizadores y reactivos con diversas funcionalidades hace que su aplicación en la industria sea muy promisoría. Se han investigado muchos mecanismos no radicales, incluyendo aniónicos, catiónicos, apertura de anillo catiónico y reacciones de transferencia de grupo. Todas estas técnicas de polimerización cumplen con los requisitos expuestos por Webster para obtener una polimerización viviente; sin embargo, muchos requieren condiciones exigentes como remoción de impurezas, bajas temperaturas de reacción y alta sequedad. [6]

2.1.3 Polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT)

El proceso de polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) fue reportado por primera vez a principios de los años 1970's. [51] Sin embargo, la técnica era irreversible, por lo que los reagentes de transferencia no podrían ser usados para controlar la polimerización radicalica en ese momento. En los primeros años de la polimerización RAFT, esta fue usada para sintetizar polímeros funcionalizados terminalmente. Los científicos comenzaron a darse cuenta del potencial del proceso RAFT en la polimerización controlada en los años 1980's. [55] Los macro monómeros fueron conocidos como agentes de transferencia de cadena reversible durante este tiempo, pero tenían aplicaciones limitadas en la polimerización radicalica controlada. En 1995, un paso clave en la "degeneración" de la cadena de transferencia reversible para el equilibrio de la cadena llamo la atención. La función principal es que el producto

de la cadena de transferencia es también un agente de cadena de transferencia con una actividad similar para el agente de transferencia precursor. [56]

Hoy la polimerización RAFT es principalmente llevada a cabo por agentes de transferencia tiocarbonilo. Fue por primera vez reportado por Rizzardo y *col.*, en 1998. [43] La polimerización RAFT es uno de los métodos más versátiles de polimerización radicalica controlada porque tolera un amplio rango de funcionalidad en el monómero y solvente, incluyendo soluciones acuosas. [57] La polimerización RAFT también ha sido llevada a cabo eficazmente sobre un amplio rango de temperatura.

Rizzardo y *col.* en 1998, reportaron un nuevo tipo de polimerización radicalica controlada, el cual designaron como proceso de polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT), que permite la síntesis de polímeros con peso molecular, polidispersidad y arquitecturas bien definidas.

El mecanismo a través del cual un agente RAFT actúa en la polimerización radicalica se describe en el **Esquema 2.2**, donde contrario a otras técnicas de polimerización por radicales libres, se utiliza un iniciador convencional que produce radicales libres creando cadenas en crecimiento de modo convencional, las cuales se adicionan al enlace tiocarbonilo (S=C) del agente RAFT, propiciando la formación de un radical intermedio o aducto inestable de modo que se obliga a fragmentarse para formar una especie polimérica durmiente desactivada temporalmente y desprender un radical $\bullet R$ derivado del agente RAFT. Este radical es capaz de adicionarse a moléculas de monómero y comenzar el crecimiento de otra cadena (propagación).

propagantes activos ($P_n\bullet$ y $P_m\bullet$) y los compuestos tiocarbonilosulfanil poliméricos durmientes [$P_n-S-C(Z)=S$ y $P_m-S-C(Z)=S$] los cuales tienen una probabilidad igual para crecer de todas las cadenas, lo cual permite que la distribución de peso molecular sea estrecha. [52]

La llave estructural de todos los agentes de transferencia RAFT basados en grupos tiocarbonilios es su doble enlace $C=S$ reactivo y su enlace sencillo débil $S-R$, razón por lo que resulta de vital importancia el cambio de los grupos Z y R para determinar la velocidad de adición y fragmentación y por consiguiente la actividad del agente RAFT, debido a que dentro de los radicales se incluyen especies propagantes que se particionan entre el monómero y el agente. También es importante que el agente RAFT sea modificado de tal modo que sea consumido rápidamente durante las etapas iniciales de la polimerización. Tal como en las reacciones de los radicales libres, la actividad del agente RAFT se controla por un juego complejo de efectos polares, estéricos, de esfuerzo y estereo electrónicos. [53]

Para llevar a cabo una polimerización bajo el proceso RAFT óptimo, un factor importante, es llevar a cabo la polimerización a bajas concentraciones de radicales (más precisamente, bajo flujo de radicales) y el uso de varias relaciones del agente RAFT con el iniciador consumido. Los polímeros que no contienen grupos finales de tiocarbonilio surgen de cadenas derivadas del iniciador. El análisis del proceso RAFT, **Esquema 2.2**, revela que el número total de cadenas poliméricas producidas podría ser igual al número de cadenas iniciadas por los radicales libres del iniciador más las cadenas iniciadas por el agente RAFT con los radicales $\bullet R$ derivados. [54]

Los agentes de transferencia utilizados generalmente se dividen en cuatro grandes familias los cuales se dividen dependiendo de la combinación de sus grupos sustituyentes o naturaleza del grupo Z : *ditioésteres* (*ditiobenzoatos* y *ditiacetatos*), donde Z es un grupo arilo o alquilo; *tritiocarbonatos*, donde Z es un grupo sulfuro, los *ditiocarbonatos* o *xantatos*, en los cuales el grupo sustituyente

de Z es el oxígeno, y los *ditiocarbamatos* con nitrógeno como grupo sustituyente del grupo Z. [5]

Los ditioésteres que constan generalmente de grupos alquílicos y arílicos en el grupo Z y usualmente un grupo alquílico terciario en como grupo radical saliente R más específicamente ditiobenzoatos y ditioacetatos fueron los primeros compuestos que se usaron como agentes de transferencia RAFT. Estos compuestos son comunes en la literatura y ampliamente utilizados, ya que presentan versatilidad al aplicarse a una gran cantidad de monómeros, bajo condiciones moderadas de reacción, conservan favorablemente el carácter viviente de las cadenas y tienen bajas polidispersidades. [5]

La selección adecuada del agente RAFT, monómero y condiciones de la reacción es imprescindible para lograr buen control sobre la polimerización y por lo tanto de productos poliméricos definidos. Muchos de los problemas que pueden asociarse con la polimerización RAFT (pobre control, retardación, etc.) pueden evitarse con una modificación de las condiciones de polimerización y con una cuidadosa selección de los agentes RAFT, debido a que su efectividad es determinada por los sustituyentes R y Z. [17]

El grupo Z influye fuertemente en la velocidad de adición de los radicales en el doble enlace C=S y en la estabilización del radical intermedio formado. El grupo R debe ser un buen grupo saliente de radicales libres y debe ser capaz de reiniciar el mecanismo de polimerización de radicales libres.

2.1.4 Arquitecturas

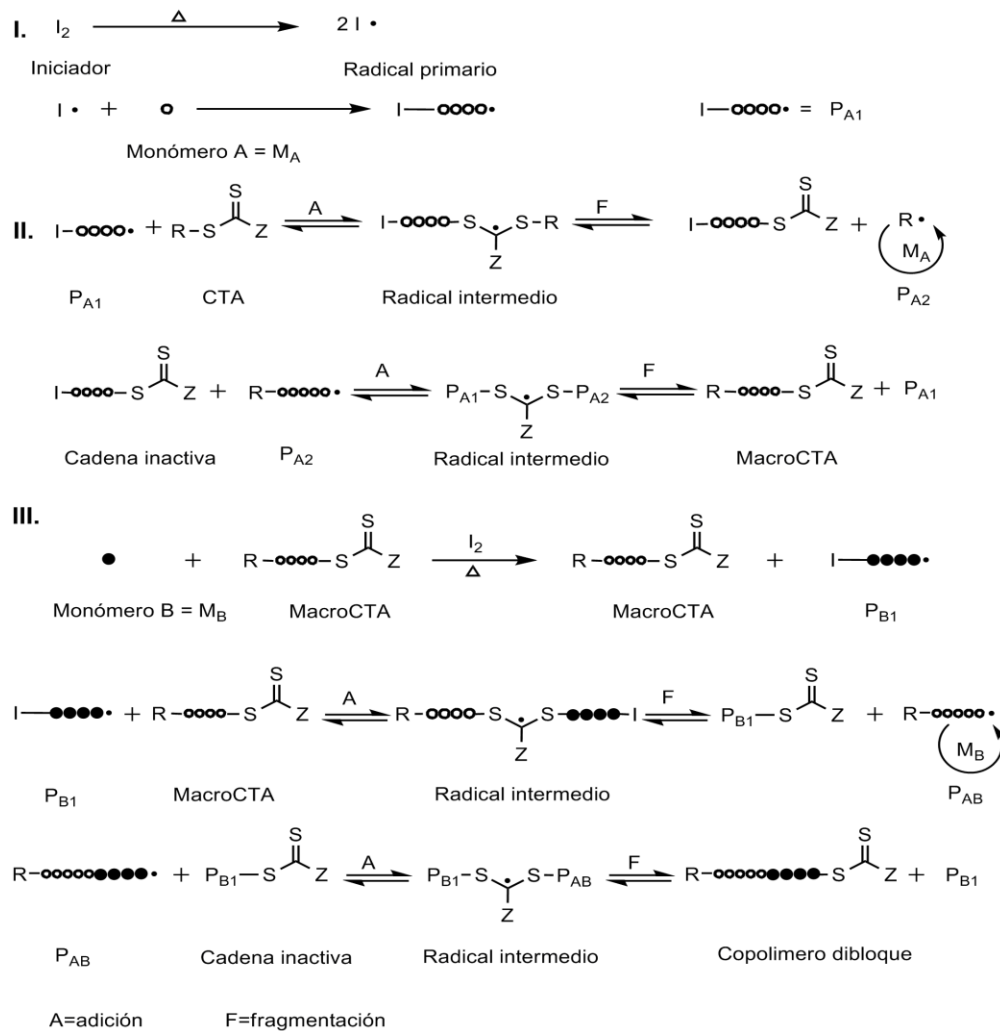
La polimerización RAFT es uno de los métodos más ampliamente estudiados de la polimerización radicalica viviente/controlada que se ha utilizado para obtener vía síntesis química arquitecturas moleculares complejas de materiales poliméricos, debido a los grupos funcionales que se le pueden agregar al agente RAFT por las transformaciones de los extremos del polímero o incorporando diferentes monómeros en el macro-RAFT y la combinación con otras técnicas de polimerización, tales como apertura de anillo (ROP), policondensación,

ATRP y NMP. Además, con RAFT también es posible diseñar y sintetizar polímeros con grupos funcionales ubicados estratégicamente. Algunos ejemplos de arquitecturas complejas son: copolímeros (bloque, tribloque, azar, multibloque, etc.), ramificados o injertos, estrellas, dendrímeros, etc. [18]

La polimerización RAFT se ha utilizado para polimerizar una amplia variedad de monómeros, tales como estireno, met (acrílicos), met (acrilamidas), isopreno, vinílicos (acetato de vinilo, vinil piridina, etc.) y monómeros dialil. Además, la polimerización RAFT se puede llevar a cabo en diferentes condiciones, tales como, temperatura, presión, medios homogéneos (solventes orgánicos) y medios heterogéneos (emulsiones y miniemulsiones), entre otros. [19,20]

Los copolímeros en bloque son obtenidos comúnmente por dos metodologías: a) Reacción entre dos polímeros telequéricos y b) extensión de cadena.

El copolímero en bloque a través de la extensión de la cadena (secuencia de monómeros) parte del polímero que contiene el grupo final ditióéster (macro-CTA) también llamado agente macro-RAFT. Es un proceso simple que al iniciar una polimerización de un monómero en presencia de un agente de macro-CTA resulta en la formación de copolímeros en bloque de tipo AB. El agente macro-CTA asume un papel similar como el agente CTA de bajo peso molecular durante la homopolimerización. El mecanismo RAFT para la síntesis de copolímeros en bloque (**Esquema 2.3**) es similar al de la homopolimerización. El monómero B reacciona con el radical primario previamente del iniciador, formando el radical propagante P_{B1} , el cual se adiciona al macro-CTA ($RSC(Z)=S$), formando el radical intermedio (Macro-CTA), posteriormente se fragmenta, proporcionando una cadena polimérica inactiva (ditiocarbonilo polimérico) y el radical propagante P_{AB} , donde se propaga el monómero B. P_{AB} se acopla a la cadena polimérica inactiva (ditiocarbonilo polimérico), formando el radical intermediario, el cual se fragmenta para formar el copolímeros en bloque de tipo AB. [21,22].



Esquema 2.3 Mecanismo RAFT del homopolímero en bloque.

2.2 QUIMICA COMPUTACIONAL

Para determinar las propiedades específicas de un polímero, tales como la reactividad química, estado de transición, termoquímica, entre otros se utilizan herramientas computacionales tales como Gaussian y Gauss View que apoyan esta información debido a la gran necesidad de poder de cálculo, a partir del desarrollo de cálculos químico teóricos y posteriormente la síntesis para

corroborar o sustentar estas. Los métodos de simulación pueden ser útiles para determinados objetivos:

- a) Cuando no existen teorías adecuadas para describir un determinado fenómeno,

Cuando las teorías presentan una serie de aproximaciones cuya validez es difícil de determinar,

- b) Cuando los fenómenos no son accesibles experimentalmente.

Todos estos casos son muy comunes en el caso de moléculas de gran complejidad como los polímeros, particularmente en el estudio de sus propiedades conformacionales, que requieren complicadas técnicas teóricas de tipo mecano-estadístico. Las simulaciones están siempre condicionadas por el modelo del sistema que se escoge. Así, si se pretende comparar con una teoría determinada el modelo debe sustentarse en las mismas bases. En el caso de simulaciones moleculares de polímeros pueden realizarse simulaciones con modelos que detallan la estructura a nivel atómico o modelos simplificados. Estos últimos pueden llegar a representar la cadena macromolecular mediante una serie de eslabones ideales en los que la descripción atómica se ha perdido completamente.

Este último tipo de simulaciones se denominan mesoscópicas. En el caso de los modelos atómicos, sin embargo, es posible realizar simulaciones detalladas que reciben el nombre de dinámica molecular. En ellas, se utilizan las ecuaciones clásicas del movimiento de los átomos, partiendo de unas coordenadas iniciales y una distribución de equilibrio de velocidades. Estas ecuaciones se resuelven de manera recursiva, a través de una serie de pasos que dan lugar a una trayectoria de coordenadas en función del tiempo. Se eligen pasos suficientemente cortos, para que la resolución de las ecuaciones pueda realizarse suponiendo fuerzas constantes. El tiempo de paso debe ser del orden de los femto segundos, obteniéndose las propiedades de interés mediante el cálculo de millones de pasos sucesivos. Para la simulación se utilizara el software Gaussian 03, el cual es un

sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica, capaz de producir muchas propiedades moleculares y reacciones químicas; está diseñado para estudiar sistemas en fase gaseosa y en solución, en el estado fundamental y estados excitados, lo que permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, superficies de energía potencial, energías de excitación, etc. [23].

2.2.1 Métodos de funcionales de la densidad (DFT)

La Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, ha cobrado mucha popularidad en años recientes, con respecto a otros métodos de cálculo. La razón es porque proporciona una excelente opción para desarrollar nuevas estrategias computacionales, de manera que sea posible obtener información acerca de las energías, estructuras y propiedades de átomos y moléculas a costos mucho más bajos, debido a que este procedimiento matemático se caracteriza por evaluar moléculas orgánicas utilizando la densidad electrónica $\rho(x, y, z)$ y no la función de onda como en cálculos basados en formalismos Hartree Fock (HF). La razón de que DFT sea utilizado con mayor interés se debe a que es un método que depende sólo de la distribución electrónica, es decir, que es una función de posición que se basa en tres variables (x, y, z) al contrario con la función de onda que se refiere a $4n$ variables e incrementa la dificultad del cálculo mientras mayor sea el número de electrones de la molécula, mientras que para DFT se mantiene invariable. (Ver Anexo 3)

2.2.2 Rutas de cálculo

Para desarrollar un estudio teórico con herramientas computacionales es necesario determinar la ruta de cálculo más apropiada para obtener resultados óptimos. Al utilizar métodos *ab initio* tales como HF ó DFT, es necesario proponer un funcional y un conjunto de bases, los cuales se describen a continuación:

A) Funcionales

Un funcional se define matemáticamente como la función de una función. En DFT, los funcionales son funciones de la densidad electrónica (es una función

de coordenadas en espacio real). Entonces, DFT evalúa la correlación a partir de funcionales generales de la densidad electrónica. Los funcionales DFT particionan la energía electrónica en algunos compuestos que se evalúan separadamente: la energía cinética, la interacción electrón– núcleo, la repulsión Coulombica y el término de intercambio – correlación que toma en cuenta el resto de las interacciones electrón–electrón (lo cual se divide por sí mismo en componentes de interacción e intercambio para la formulación más actual de DFT).

B) Conjuntos de bases

Un conjunto de bases es un juego de funciones utilizadas para describir la forma de los orbitales en un átomo. Los orbitales moleculares y la función de onda completa se han obtenido con el desarrollo de combinaciones lineales de funciones de bases y funciones angulares. Muchos métodos semiempíricos utilizan un conjunto de bases predefinidas. Cuando se desarrollan cálculos con *ab initio* o la teoría de los funcionales de la densidad, el conjunto de bases se ajusta.

2.2.3 Descriptores de reactividad

2.2.3.1 Reactividad química

La gran cantidad de información dispersa sobre las diferentes reacciones químicas solo puede ser abordada y entendida si disponemos de principios, leyes, teoremas, postulados, reglas o relaciones aplicables a la reactividad química. Algunos de los principios fisicoquímicos que se conocen sobre reactividad química se remontan a finales del siglo XIX. Otros más recientes, y tienen su matemática en la formulación moderna de la teoría del funcional de la densidad.

Dentro de los más tradicionales se encuentran aquellos que podríamos agrupar bajo el nombre de principios de reactividad química basados en las leyes de la termodinámica como es el caso del segundo principio de la termodinámica.

Establece que cualquier transformación irreversible en un sistema termodinámico aislado supone un incremento de la entropía del sistema. Otros principios termodinámicos como el principio de mínima energía de Gibbs que nos da la dirección de cambio espontáneo en reacciones a presión y temperaturas

constantes se pueden demostrar a partir de los principios primero y segundo de la termodinámica.

En segundo lugar, nos encontramos con los que podríamos denominar principios de reactividad química basados en la estructura molecular. En este grupo incluiríamos aquellos principios de reactividad que se fijan en el cambio de geometría al pasar de reactivos a productos a través del estado de transición.

Otro principio que podríamos incluir en el grupo de los principios de reactividad estructurales es el principio de movimiento mínimo (least-motion principle). Este principio, establece que las reacciones químicas prefieren los caminos de reacción que impliquen los menores cambios posibles en la estructura molecular de los reactivos.

El último grupo abarcaría todos aquellos principios de reactividad química basados en la estructura electrónica. En este caso, para predecir la evolución de una determinada reacción química, se examina el cambio en alguna de las propiedades electrónicas de reactivos, productos y estados de transición como pueden ser la electronegatividad, la dureza, la polarizabilidad o la naturaleza de los orbitales frontera.

2.2.3.2 Principios de reactividad basados en la estructura electrónica

La exposición de los principios de reactividad química basados en las variaciones en algunas de las propiedades electrónicas de las especies que intervienen en la reacción se ha dividido en dos partes: en primer lugar, se comentan los principios que podríamos denominar de base teórica general, en el sentido de que no precisan del marco concreto de la teoría del funcional de la densidad para ser formulados, y en segundo lugar, se comentan aquellos que tienen su base matemática en la expresión moderna de la teoría del funcional de la densidad.

(i) Principios que se justifican dentro de la teoría del funcional de la densidad

El primero, el teorema de Hohenberg-Kohn. Este teorema señala que cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio en forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, que a partir de la densidad electrónica del estado fundamental uno puede en principio determinar cualquier propiedad física del sistema. Es importante resaltar que el teorema no indica como calcular estas propiedades.

Por otro lado, el teorema de Hohenberg-Kohn nos asegura que la energía es un funcional de la densidad, $E=E[\rho]$. Del cálculo del diferencial de la energía a partir de las expresiones $E[N,v]$ y $E[\rho]$, surge la denominada teoría del funcional de la densidad conceptual, que proporciona expresiones matemáticas para una serie de conceptos químicos esenciales en reactividad química como pueden ser la electronegatividad (α), la dureza (η) o la suavidad (S) entre otros muchos. En este sentido, la teoría del funcional de la densidad tiende un puente que conecta algunos conceptos de reactividad química empíricos con la mecánica cuántica.

Uno de estos conceptos es el potencial químico electrónico que en la teoría del funcional de la densidad se define como la derivada parcial de la energía con respecto al número de electrones a potencial externo constante (Ecuación 2.2):

$$\mu = \left[\frac{\delta E}{\delta N} \right]_v \quad \text{Ec. 2.2}$$

Experimentalmente la curva $E=E(N)$ solo puede dibujarse para valores enteros de N. Si uno conecta los diferentes puntos mediante una curva continua, entonces el potencial químico electrónico es la pendiente de la curva en el punto N. Las diferencias de energía $E(N)-E(N-1)$ y $E(N)-E(N+1)$ son el potencial de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) verticales, que se utilizan para calcular de forma aproximada la derivada parcial de la energía con respecto al número de

electrones aplicando el método aproximado de las diferencias finitas. En este caso se obtiene (Ecuación 2.3):

$$\mu = -\frac{A+I}{2} = -X_M \quad \text{Ec. 2.3}$$

lo que refleja que dentro de la aproximación que representa el cálculo del potencial químico electrónico por diferencias finitas, este es equivalente a la definición de electronegatividad de Mulliken (X_M) cambiada de signo. La teoría demuestra que el potencial químico electrónico de una molécula tiene un papel muy parecido al potencial químico termodinámico de un sistema macroscópico. En el potencial químico electrónico N es el número de electrones, mientras que en el termodinámico representa el número de moléculas. Los (las) electrones (moléculas) fluyen desde el sistema con mayor potencial químico electrónico (termodinámico) al sistema con menor potencial químico para llegar en el equilibrio a una situación de potencial químico constante en cualquier parte del sistema. Así cuando reaccionan dos moléculas A y B con valores del potencial químico electrónico iniciales $\mu_{A^0} > \mu_{B^0}$, se produce un flujo de electrones desde A a B hasta igualar los potenciales, $\mu_{A^0} = \mu_{B^0}$. Por lo que hemos visto en la Ecuación 2, esto significa que los electrones fluyen del sistema más electronegativo al menos electronegativo hasta que en el equilibrio las electronegatividades de A y B se igualan, lo que es una prueba del principio de igualación de la electronegatividad inicialmente propuesto por Sanderson como postulado. Una prueba concluyente de este principio la dieron Parr y colaboradores en 1978 dentro de la teoría del funcional de la densidad conceptual. El principio de igualación de la electronegatividad establece que las electronegatividades de dos o más átomos o moléculas, que inicialmente poseen una electronegatividad diferente, se igualan cuando estos se unen para formar un compuesto. Sanderson además estableció una regla aproximada para obtener la electronegatividad del compuesto final calculándola como la media geométrica de las electronegatividades asociadas a los átomos o moléculas de partida aislada.

El concepto de dureza molecular apareció por primera vez a principios de los años 50 como un concepto empírico. La definición analítica de dureza molecular fue establecida en 1983 por Parr y Pearson a partir del desarrollo de la teoría del funcional de la densidad conceptual. Según Parr y Pearson, la dureza es la derivada parcial de segundo orden de la energía con respecto al número de electrones N a potencial externo $v(r)$ constante (Ecuación 2.4):

$$\eta = \left[\frac{\delta^2 E}{\delta n^2} \right]_v \quad \text{Ec. 2.4}$$

El cálculo aproximado de esta derivada parcial mediante el método de las diferencias finitas lleva a (Ecuación 2.5):

$$\eta = I - A \quad \text{Ec. 2.5}$$

Mientras que el potencial químico electrónico de una molécula mide su tendencia de ceder o aceptar electrones, la dureza molecular es una medida de la resistencia de esta molécula a cambiar de configuración electrónica. Así, cuando mayor sea la curvatura de la gráfica E vs. N más costará que la molécula ceda o acepte un electrón. Es interesante constatar que, para todos los casos estudiados hasta el momento, la curvatura de la gráfica E vs. N ha sido siempre positiva ($\eta > 0$). El inverso de la dureza es la blandura (S).

Otra escala de electronegatividad (Ecuación 2.6), que tiene versátiles aplicaciones en la química fue definida por Mulliken, definida como electronegatividad absoluta, ya que no depende del ambiente molecular y se puede obtener directamente a partir de dos cantidades que pueden ser evaluadas experimentalmente, es decir, potencial de ionización y afinidad electrónica de cualquier átomo o molécula, representándose como sigue:

$$x = \frac{I + A}{2} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde χ es la electronegatividad, I es el potencial de ionización y A es la afinidad electrónica. Donde el potencial de ionización (Ecuación 2.7) y la afinidad electrónica (Ecuación 2.8) se determinan como sigue:

$$I = \text{Energía}(-1) - \text{Energía}(0) = Eq^+ - Eq^0 \quad \text{Ec. 2.7}$$

$$A = \text{Energía}(0) - \text{Energía}(+1) = Eq^0 - Eq^- \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde la energía positiva, la energía negativa y la energía neutra se determinaron con Gaussian 03, calculando la energía de la estructura como anión, catión y radical, respectivamente.

En conjunto con las ecuaciones anteriores, se determina la dureza, suavidad y filicidad globales de la siguiente forma (Ecuación 2.9):

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad s = \frac{1}{2\eta} \quad \omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde η es la dureza global, χ es la electronegatividad, S es la blandura global y ω es la filicidad.

La nomenclatura y notación de la filicidad se justifica con su analogía con la ecuación de energía $E = (v^2/R)$ de la electricidad clásica, donde v y R representan la diferencia de potencial y la resistencia, respectivamente.

Los descriptores de reactividad local se han empleado últimamente en el estudio de los sitios selectivos en una molécula. Debido a que las reacciones químicas son procesos dinámicos, los perfiles dependientes del tiempo de estos descriptores y la contraparte dinámica de los principios estructurales han sido muy empleados a razón de predecir el comportamiento de una reacción química desde el inicio hasta el final.

Para determinar los sitios selectivos de una estructura es necesario determinar los índices de Fukui, ya que estos miden la sensibilidad de un potencial químico generado dentro de un sistema sometido a una perturbación externa en un sitio en particular. Las funciones de Fukui presentan derivadas discontinuas, por lo que se han definido tres diferentes tipos de funciones de Fukui que se definen como sigue, Ecuación 2.10:

$$f^+\left(\vec{r}\right) = \rho_{N+1}\left(\vec{r}\right) - \rho_N\left(\vec{r}\right) \quad \text{Ataque nucleofílico}$$

$$f^-\left(\vec{r}\right) = \rho_N\left(\vec{r}\right) - \rho_{N-1}\left(\vec{r}\right) \quad \text{Ataque electrofílico} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$f^+\left(\vec{r}\right) = \frac{\left(\rho_{N+1}\left(\vec{r}\right) - \rho_{N-1}\left(\vec{r}\right)\right)}{2} \quad \text{Ataque radicalico}$$

Las expresiones para las Funciones de Fukui condensadas, suavidad y filicidad local se definen como:

$$f_k^\alpha \quad \text{Funciones de Fukui condensadas donde } \alpha \text{ son } +, - \text{ y } 0$$

$$s_k^\alpha = f_s^\alpha \quad \text{Suavidad Local}$$

$$\omega_k^\alpha = \omega f_k^\alpha \quad \text{Filidad Local}$$

Para completar los cálculos de descriptores de reactividad local, se realizó la distribución de cargas por Hirshfeld, el cual ha demostrado claramente la superioridad sobre otros métodos de análisis poblacional, debido a que todos los resultados obtenidos mediante los índices de Fukui siempre resultan positivos. La propuesta de Hirshfeld se define por la deformación de la densidad, la cual es diferente en cargas atómicas moleculares relajadas.

2.3 TERMOQUÍMICA

Una de las aproximaciones más importantes del análisis termoquímico desarrollado por Gaussian 03 es que todas las ecuaciones asumen partículas no interactuantes y por lo tanto sólo se aplican en fase gas ideal. Esta limitación podría introducir algún error que depende directamente de qué tan alejado de la idealidad sea el sistema estudiado. La Termoquímica de Gaussian, aporta las ecuaciones usadas para calcular las contribuciones termoquímicas desde movimientos traslacionales, electrónicos, rotacionales y vibracionales, determinando la entalpía, la entropía, la capacidad calorífica, energía térmica interna y energía libre de Gibbs. Con esta información, es posible determinar la energía libre y entalpías de reacción, velocidades de reacción, entalpías y energías libres de formación, entre otras propiedades termoquímicas.

Existen diferentes opciones para la determinación de los datos termodinámicos y una de las opciones para evaluar las entalpías de reacción (Ecuación 2.11) y las energías libres (Ecuación 2.12) es calculando los calores de formación y tomar las apropiadas sumas y diferencias como sigue:

$$\Delta_r H^\circ(298 K) = \sum_{\text{productos}} \Delta_f H^\circ \text{prod}(298 K) - \sum_{\text{reactivos}} \Delta_f H^\circ \text{react}(298 K) \text{ Ec. 2.11}$$

$$\Delta_r G^\circ(298 K) = \sum_{\text{productos}} \Delta_f G^\circ \text{prod}(298 K) - \sum_{\text{reactivos}} \Delta_f G^\circ \text{react}(298 K) \text{ Ec. 2.12}$$

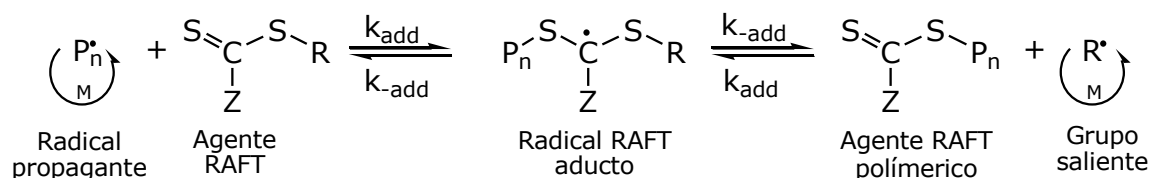
De manera que, utilizando la Ecuación 2.13 se calcula la entalpía de reacción:

$$\Delta_r H^\circ(298 K) = \sum(\varepsilon_0 + H_{\text{corr}})_{\text{producto}} - \sum(\varepsilon_0 + H_{\text{react}})_{\text{reactivos}} \text{ Ec. 2.13}$$

La eficiencia del agente RAFT de conferir propiedades vivientes a los polímeros obtenidos se atribuye a sus constantes de transferencia, las cuales aseguran la velocidad de intercambio entre especies durmientes y cadenas vivientes; por lo tanto, la selección de Z y R en los agentes de transferencia es crucial para el desarrollo de la polimerización.

La cinética de la polimerización RAFT ha sido ampliamente estudiada para lograr el entendimiento del mecanismo, debido a que todavía existen controversias en la generación de eventos de retardación/inhibición en el desarrollo de la

polimerización. Algunos investigadores argumentan que estos períodos de inhibición se deben a que el radical aducto formado en la reacción intermedia de adición fragmentación es de larga vida y otros comparten la opinión de que el radical aducto tiene suficiente tiempo para desarrollar eventos de terminación irreversible con diferentes especies actuantes dentro de la polimerización.



Esquema 2.4 Secuencia fundamental de reacciones que describen el equilibrio de transferencia de cadena reversible en el proceso RAFT.

En el **Esquema 2.4** se presenta la secuencia que describen el equilibrio de transferencia de cadena reversible en el proceso RAFT, esta secuencia difiere del pre-equilibrio, el cual se muestra en el **Esquema 2.3**. El pre-equilibrio fue el paso que se utilizó para determinar los datos de termoquímica tales como la entalpía de formación, la energía libre de Gibbs y las constantes de equilibrio para el paso de adición y el paso de fragmentación.

En la polimerización viviente/controlada, la eficiencia del equilibrio entre especies activas y durmientes se genera por el proceso de adición–fragmentación.

Por lo tanto, su eficiencia depende de los sustituyentes Z y R del agente RAFT utilizado, así como el tipo de monómero empleado en la reacción. El paso de adición se relaciona principalmente al grupo Z que es gobernada por la reactividad del doble enlace C=S. Por otro lado, el grupo R se afecta principalmente por el proceso de fragmentación. Por lo tanto, un buen grupo saliente (el cual se favorece por el impedimento estérico y la estabilidad radicalica) a menudo debilita el enlace S-R y resulta en un radical R• expelido que debería ser un buen reiniciador de la polimerización.

En la polimerización RAFT, es también necesario considerar la velocidad de reiniciación con relación a la velocidad de reacción de R con el agente RAFT

polimérico. Si la velocidad de reiniciación es pequeña, el consumo de velocidad del agente RAFT inicial debe ser reducido.

La comprensión del mecanismo de la polimerización radicalica es de importancia fundamental para entender el mecanismo de polimerización radicalica viviente/controlada, debido a que presenta similitudes en los procesos cinéticos y etapas del mecanismo. En general, la iniciación es el proceso donde el iniciador sufre un rompimiento homolítico o heterolítico, causado por un estímulo (térmico, fotoquímico, etc.) formando especies radicalicas libres que reaccionan con los monómeros tipo vinílico, llevándose a cabo a una constante de velocidad de iniciación (k_i); la propagación es la etapa en la cual las especies poliméricas formadas en la primera etapa reaccionan con más monómero a una constante de velocidad de propagación (k_p) disminuyendo la concentración del monómero con respecto al tiempo y por último, la etapa de terminación, se obtiene el polímero por pérdida de actividad de las cadenas activadas que se han ido formando durante la etapa de propagación. La terminación se puede producir en cualquier momento del proceso debido a varios mecanismos: acoplamiento, desproporción y transferencia de cadena. [26]

Por lo tanto, si las concentraciones de los radicales son suficientemente bajas y la relación entre las constantes de velocidad de propagación y terminación (k_p/k_t) es lo suficientemente alta, esto permite la síntesis de polímeros, es decir, la constante de terminación es muy baja. En segundo lugar, la contribución de las reacciones colaterales, como la transferencia y terminación, aumenta con la longitud de la cadena y por lo tanto se puede despreciar para las cadenas lo suficientemente pequeñas. En tercer lugar, el inicio debe ser rápido, para conseguir una concentración constante de cadenas en crecimiento (suma de las especies activas e inactivas), ya que una mala relación entre las especies del iniciador que a menudo se asemejan a las especies macromoleculares inactivas y en crecimiento, puede resultar en un inicio lento e ineficiente y por consiguiente altos pesos moleculares y polidispersidades elevadas. [27]

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMIENTOS

3.1 PROCEDIMIENTO TEÓRICO

3.1.1 Equipo y software

El uso del software Gaussian 03 y Gauss View permite desarrollar estructuras o moléculas complejas de polímeros para obtener información acerca de las energías, distribución electrónica, descriptores globales, descriptores locales, reactividad, conjunto de bases, entre otras con el objetivo de analizar e indicar cuál es la mejor ruta de síntesis por medio de la polimerización RAFT para la obtención de copolímeros en bloque St-AA o AA-St.

Gaussian View es una interface gráfica diseñada para ayudar a preparar la entrada para Gaussian y examinar las salidas que Gaussian produce. La plataforma gráfica no está integrada con el modulo computacional de Gaussian, pero en vez de eso es un procesador que ayuda en su uso. Gauss View provee tres grandes beneficios que permiten examinar gráficamente la producción total de energía que Gaussian 03, usándola para diseñar zonas de interconexión con la ayuda del cálculo de energías o potencias.

Primero, Gauss View, es una herramienta de visualización avanzada, que permite rápidamente bosquejar las grandes moléculas, entonces rotar, trasladar y visualizar de cerca esas moléculas a través de simples operaciones con el ratón. También puede importar formatos de archivo de moléculas estándar como archivo PDB.

En segundo lugar, Gauss View facilita preparar muchos tipos de cálculos de Gaussian. Se hace preparando entradas complejas de manera fácil tanto para trabajos de rutina como métodos avanzados, como los siguientes: ONIOM, QST2/QST3. Optimizaciones de estructuras de transición, cálculos CASSCF, cálculo de condiciones limite periódicas (PBC), y muchos más. También se puede usar Gauss View para enviar trabajos como si Gaussian estuviera instalado en la misma computadora.

Finalmente, Gauss View permite examinar los resultados de los cálculos de Gaussian usando una variedad de técnicas gráficas. Los resultados de Gaussian que pueden verse gráficamente incluyen lo siguiente:

1. Estructuras moleculares optimizadas.
2. Orbitales moleculares.
3. Superficies de densidad electrónica desde cualquier densidad calculada.
4. Superficies de potencial electrostático.
5. Superficies de propiedades magnéticas.
6. Cargas atómicas.
7. Animación de los modos normales correspondientes a frecuencias de vibración. IR, Raman, NMR, UVCD y otros espectros.
8. Animación de optimización de geometría, reacción IRC, escaneo de superficie de energía potencial, trayectorias ADMP, BOMD.
9. Graficas de la energía total y otros datos, trabajos similares a los del objeto anterior.

Gauss View establece por medio de la simulación computacional determinado por un sistema específico, ayuda gráficamente e incluye los algoritmos necesarios para determinar ciertas propiedades que permiten analizar estos resultados visualmente. [28]

3.1.2 Descriptores de reactividad

Tal como se mencionó anteriormente, un conjunto de parámetros importantes a analizar son los descriptores de reactividad, información que puede ser obtenida visualmente utilizando el software Gaussian 03 y la plataforma Gaussian View, se empleó la ruta de cálculo DFT/B3LYP/321G con la finalidad de encontrar la energía y la densidad electrónica de un sistema y relacionarlo directamente con los descriptores de reactividad química: como el potencial químico y la electronegatividad, la dureza y la blandura química así como la electrofilicidad, de forma global o local.

Teóricamente se emplean populares conceptos químicos cualitativos como la electronegatividad y la dureza para entender varios aspectos de la reactividad química y se ha desarrollado una rigurosa base teórica con DFT. Estos índices de reactividad se aprecian mejor en términos como el principio de ecualización de la electronegatividad, el principio ácido–base, principio de dureza máxima principio de polarizabilidad mínima, entre otros. Los descriptores de reactividad local; es decir, los Índices de Fukui, han sido útilmente usados en los estudios de selectividad de sitios de interés en una molécula.

3.1.3 Descriptores de reactividad global

La electronegatividad y la dureza son dos importantes descriptores de la reactividad global, empleados para conocer la naturaleza del enlace químico. Pauling fue el primero en definir la electronegatividad como *el poder de un átomo en una molécula de atraer electrones hacia sí mismo* propiciando la diferencia en los valores de electronegatividad de los átomos que conforman una molécula, lo cual se genera por el flujo de electrones. Debido a que experimentalmente, la electronegatividad no puede ser fácilmente observable existen muchos conceptos que se asemejan a la realidad. La electronegatividad puede determinarse por el método de Pauling, que se basa en datos termoquímicos, mostrando una correlación directa con el momento dipolar, el cual es una medida del carácter iónico de un enlace.

3.1.4 Descriptores de reactividad local

Para completar los cálculos de descriptores de reactividad local, se realizó la distribución de cargas por Hirshfeld, el cual ha demostrado claramente la superioridad sobre otros métodos de análisis poblacional, debido a que todos los resultados obtenidos mediante los índices de Fukui siempre resultan positivos. La propuesta de Hirshfeld se define por la deformación de la densidad, la cual es diferente en cargas atómicas moleculares relajadas [5].

3.1.5 Termoquímica

La termoquímica en Gaussian permite obtener una fuente cuantitativa de las energías en estado de transición, es decir, las diversas rutas para los diversos productos asociados a calcular las contribuciones termoquímicas.

Las ecuaciones utilizadas para los datos termoquímicos utilizados en Gaussian 03 son los mismos dados en los textos comunes de termodinámica.

Se realizaron cálculos teóricos utilizando Gaussian 03 con DFT/B3LYP y un conjunto de base: 3-21G para conocer y entender el mecanismo cinético de la polimerización vía RAFT con la determinación de la constante de equilibrio con un sistema: Acido S-tiobenzoil-tioglicolico, en sistemas de polimerización con estireno y ácido acrílico a 298.15°K y 1 atm. Considerando la reacción del pre-equilibrio del Esquema 5 del proceso RAFT (Arquitecturas). La reacción de pre-equilibrio consta de 5 especies diferentes, las cuales son: la molécula iniciante, que este caso es una molécula de estireno y/o ácido acrílico, el agente de transferencia, el radical aducto, la cadena durmiente y el radical saliente.

La constante de equilibrio se determinó utilizando la $K_{eq} = V^{\circ} \exp(\Delta G/RT)$ donde V° es el volumen base de 1 mol de gas ideal a 298.15°K, $V^{\circ}=24.45312$ L/mol (Coote, 2004). Para calcular la entalpía y la energía libre de Gibbs, se utilizaron los resultados obtenidos en Gaussian (Frisch, et al., G03-2004) a partir de la optimización de las geometrías.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Caracterización del polímero nanoestructurado

3.2.1.1 Materiales

Los reactivos utilizados en el proceso experimental fueron los siguientes: Estireno (St, Aldrich Co.); nanopartículas de sílica (Aerosil 380); diclorometano grado HPLC (Aldrich Co.); ácido tiobenzoil tioglicólico (ASTBG, Aldrich Co.); trietilamina; cloruro de terftaloilo (Aldrich Co.); 4-dimetilaminopiridina (Aldrich Co.); ácido acrílico (AA, Aldrich Co.); 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo recristalizado (AIBN, Aldrich Co.); hidróxido de sodio (NaOH, Aldrich Co.); agua destilada.

3.2.2 Funcionalización del agente RAFT

Síntesis del agente RAFT modificado (SM): Primeramente, se montó el equipo para que se lleve la esterificación, como se muestra en la Figura 3.1; este proceso se desarrolló inicialmente disolviendo el ASTBG y la trietilamina en diclorometano en presencia de agitación magnética a temperatura ambiente, posteriormente a esta solución se le agregó lentamente por goteo el cloruro de terftaloilo disuelto en diclorometano, se mezcló por 20 min hasta que se observó un cambio de color naranja a rojo. Cuando se dio este cambio, se adicionó el Aerosil 380 previamente puesto a secar en un horno por 30 min a 100°C. Al momento de adicionar el Aerosil 380 también se adicionó el DMAP disuelto en diclorometano, cuando se han adicionado cada uno de los reactivos, se lleva a calentamiento el sistema por medio de una mantilla de calentamiento, este se mantiene a 30°C por un período de 18 a 24 h. Durante todo el proceso se hace fluir nitrógeno al sistema. Transcurrido el tiempo necesario para que se lleve la polimerización, se deja enfriar la solución a temperatura ambiente.

A continuación, se procedió a purificar el agente modificado: primero, se realizó la extracción de la mayor cantidad de líquido, quedando la fase sólida. Esta fase se filtró para obtener en su totalidad el sólido, al cual se le dio un primer

lavado con acetona, dejando que se evaporara y se secase en su totalidad. Pasado el tiempo, al solido se le dio un segundo lavado con acetona por 40 min, se decantó y se dejó evaporar el disolvente, en seguida, se procedió a moler en un mortero de ágata. Se reservó el polvo para utilizarlo en la obtención del primer bloque.



Figura 3.1 Modificación del agente RAFT.

3.2.3 Copolímero en bloque AA-ST

3.2.3.1 Polimerización del ácido acrílico vía RAFT.

La síntesis del macroRAFT-AA, llamado MCTA, se llevó a cabo de la manera siguiente: Como primer paso, se calentó agua a 70°C. Se procedió a disolver hidróxido de sodio en agua destilada en un vaso de precipitado. Enseguida, se disolvió el AA y el RAFT en agua destilada; a esta solución se le adicionó el hidróxido de sodio ya disuelto y se transfirió al reactor de polimerización. A continuación, se purgó el sistema con nitrógeno y se adicionó el iniciador. Se aplicó agitación magnética continua por un período de 2.5 a 3 h. El sistema de polimerización se ilustra en la Figura 3.2.



Figura 3.2 Polimerización vía RAFT con ácido Acrílico.

3.2.3.2 Polimerización del estireno vía RAFT.

Del proceso anterior se obtuvo un primer bloque de poli ácido acrílico, el cual fue utilizado para injertar el segundo bloque de poliestireno por medio de una polimerización en solución orgánica. En esta etapa, se disolvió el MCTA-AA en tolueno, a esta solución se le agregó el estireno, manteniendo agitación y temperatura de calentamiento a 70°C por 20 min, pasado este período de tiempo se le adicionó el AIBN, en este sistema se hizo fluir nitrógeno, esta etapa se mantuvo por 24 h. Transcurrido el tiempo, se filtró para obtener la fase sólida, se purificó por medio de un lavado con tolueno, se evaporó el disolvente, para posteriormente moler el sólido en un mortero de ágata, para proceder a su caracterización.

3.2.4 COPOLÍMERO EN BLOQUE ST-AA

Para la síntesis del copolímero en bloque St-AA, primeramente, se debe preparar el agente RAFT modificado, este se realizó por el proceso de esterificación, mencionando anteriormente el proceso. El agente modificado se caracterizó por IR, TGA, y MET.

3.2.4.1 Polimerización del St utilizando el agente RAFT modificado.

El polimerizar el monómero estireno con el agente RAFT tiene como objetivo lograr el primer bloque del copolímero de poliestireno, llamado MCTA-St. Como primer paso se calienta agua a 70°C. Se adiciona al reactor tolueno, St, ASTBG, AIBN estos se mezclan por medio de un agitador magnético, y al sistema se le hace fluir gas N₂, se deja agitar por un periodo de 24 h. (ver la Figura 3.2)

3.2.4.2 Polimerización del estireno con agente RAFT. Polimerización en masa

Se funcionaliza el agente RAFT para obtener el poliestireno. Este se lleva a cabo por polimerización en masa. Primeramente, se arma el sistema, como se muestra en la Figura 3.3. La polimerización en masa consiste en calentar agua a 80°C por medio de una parrilla de calentamiento; enseguida en un matraz se adiciona St, AIBN, y Agente RAFT, estos se mezclan por medio de una barra magnética por un periodo de 24 h, pasado el tiempo, se purifica el sistema con diclorometano y metanol hasta que precipite, y se obtenga el poliestireno, este se caracteriza por IR, TGA, DSC y MET.



Figura 3.3 Polimerización en masa.

3.2.4.3 Polimerización del copolímero AA.

Se funcionaliza el agente de transferencia con el Aerosil 380 por el proceso de polimerización en solución. La polimerización en solución consiste en calentar agua a 70°C, posteriormente en un matraz se adiciona Tolueno, Agente de transferencia modificado con nanopartículas de sílica (SM), St, y AIBN posteriormente estos se mezclan por un periodo de 36 h. Pasado el tiempo, la solución se purifica con metanol; en seguida, se centrifuga a 6000 r.p.m. para obtener el polímero, como se muestra en la Figura 3.4. Al polímero obtenido, se caracteriza por IR, TGA, y MET.



Figura 3.4 Polimerización en solución copolímero-AA.

3.2.4.4 Polimerización del Macro-CTA - Ácido Acrílico

Para la síntesis del MCTA-AA, se funcionaliza por polimerización en solución. Inicialmente, se calienta agua a 60°C por medio de una parrilla de calentamiento. Posteriormente, en un matraz de tres bocas se adiciona AIBN, AA, y Poliestireno disuelto en THF, se llevan a agitación por un periodo de 6 h. Después de obtenida la solución se purifica. El proceso de purificación, consiste en eliminar el THF, hasta su totalidad, a los sólidos se adiciona metanol, se agita

por 2 h y se filtra. Se realiza un segundo lavado, se adiciona metanol, se espera a que se sedimente, y posteriormente se filtra, como se indica en la Figura 3.5. Cuando se lleva a cabo el proceso de filtrado, se adiciona nuevamente metanol. El sólido obtenido se caracteriza por IR, TGA, DSC y MET.



Figura 3.5 Funcionalización del MCTA-A.

3.2.4.5 Copolímero en bloque St-AA.

Para la síntesis del copolímero en bloque St-AA, se desarrolla por polimerización en solución. Como primer paso, se calienta agua a 65°C, por medio de una parrilla de calentamiento con agitación. En seguida, en un matraz se agrega THF, AA, AIBN y el polímero con St, el sistema se lleva a agitación por un periodo de 6 h, transcurrido el tiempo, la solución se purifica. Este proceso, se lleva a cabo evaporando el THF, quedando el sólido. En seguida, se adiciona metanol, se mezcla por un periodo de 2 h y se filtra. Al sólido filtrado, se le adiciona nuevamente metanol, se espera a que sedimente y nuevamente filtrar. Durante el proceso de filtrado se le agrega de nuevo metanol, como se observa en la Figura 3.6. Al sólido obtenido, se caracteriza por IR, TGA y DSC.

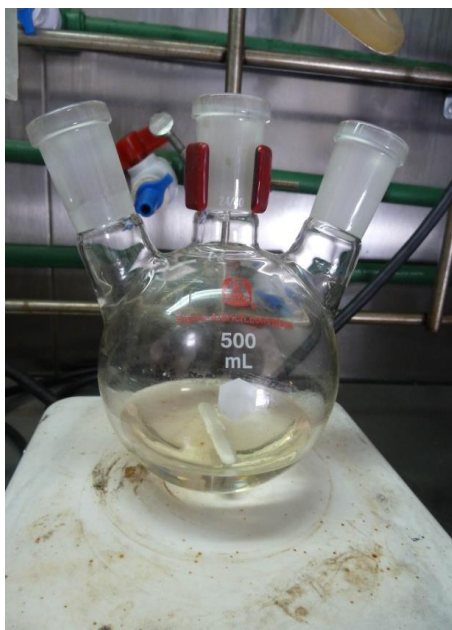


Figura 3.6 Copolímero St-AA.

3.3 CARACTERIZACIÓN

3.3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

3.3.1.1 Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras se caracterizaron por espectroscopia infrarroja usando un espectrofotómetro FT-IR, Perkin-Elmer Spectrum GX. Las mediciones se consiguieron utilizando 1 mg de muestra, finamente pulverizada, mezclándolas con una sal altamente purificada alrededor de 100 mg de polvo de bromuro de potasio. Esta mezcla se tritura y se prensa entre 10 000 y 15 000 libras por pulgada cuadrada con el fin de formar una pastilla o disco transparente, por la que puede pasar la luz. A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para el examen espectroscópico. Los espectros resultantes presentan casi siempre bandas a 3450 y 1640 cm^{-1} (2.9 y $6.1\text{ }\mu\text{m}$) debidas a la humedad absorbida.

3.3.1.2 Pruebas térmicas

3.3.1.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las muestras se caracterizaron por análisis termogravimétrico usando un Analizador Termogravimétrico (TGA Q500, TA Instruments). La muestra se sitúa en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Posteriormente se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una capsula de platino y esta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

Las mediciones se obtuvieron utilizando 10 mg de muestra, calentándose desde la temperatura de laboratorio hasta 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Antes del análisis las muestras se secaron a 110 °C durante 12 h.

3.3.1.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las muestras se caracterizaron utilizando un calorímetro diferencial de barrido (Thermal Analyst 2100, TA Instruments). Todas las muestras se corrieron sobre el mismo ciclo de calentamiento a 10 °C min⁻¹ y bajo atmosfera de aire. Las muestras fueron cargadas en capsulas (células) de aluminio con una capacidad de 10-50 µl; estas capsulas son selladas con una tapa de aluminio. Debido a la baja conductividad térmica de la muestra, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra. Para mejorar la conductividad térmica de la muestra se emplean tapas de platino sobre los pocillos. En el pocillo de referencia se suele colocar una capsula vacía de igual tipo y forma que la que contiene la muestra.

3.3.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Las muestras se caracterizaron usando un microscopio de electrones de emisión Jeol JSM-7401F a 30 KV, con el modo STEM. Primeramente, se prepararon las muestras, se utilizó 1 mg de muestra la cual se mezcló en 20 ml de agua destilada, y esta fue colocada en baño ultrasónico por 15 min para agitar las partículas de la muestra y tener un tamaño de partícula homogéneo. Posteriormente se colocó 1 gota de la solución en una rejilla de cobre, la cual se dejó secar. Las micrografías se obtuvieron colocando la rejilla de cobre con la muestra en el microscopio electrónico de transmisión haciéndose incidir un haz de electrones a la muestra. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

3.3.2 DISEÑO TEÓRICO

Se utilizó el software Gaussian 03, para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica y predecir propiedades moleculares, reacciones químicas, energías y estructuras moleculares, propiedades termodinámicas, etc. Primeramente, se determinó la línea de ruta: el funcional B3LYP y el conjunto base 321-G para optimizar las moléculas del proceso de síntesis de polimerización RAFT de cada una de las rutas. Cabe mencionar que en la Ruta 1 y 2, al desarrollar el radical estireno se le adiciono la molécula metilo debido a que está haciendo alusión a que es una parte de una macromolécula, donde solo interesa el extremo reactivo de la cadena, porque no es lo mismo computacionalmente un grupo metilo que un anillo aromático.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El desarrollo de este proyecto tuvo como finalidad el uso de la técnica RAFT para obtener copolímeros en bloque empleando un agente de transferencia modificado con nanopartículas de sílice. Llevando a cabo caracterización teórica y experimental resultando en una estrategia interesante para corroborar la viabilidad de la síntesis de dichos copolímeros por medio de estos mecanismos.

4.1 RESULTADOS “TEÓRICOS”

4.1.1 Reacciones evaluadas

Se determinó la mejor ruta de síntesis experimental, ácido acrílico – estireno (AA-St) o estireno – ácido acrílico (St-AA), evaluando 4 reacciones completas (8 en total) empleadas en la polimerización RAFT por medio de Gaussian 03 (Frisch, et al., G03-2004) y Gauss View[®], mostradas en la Tabla 1 sustentadas en resultados teóricos.

Se han hecho estudios similares con monómeros diferentes (estireno – divinilbenceno) empleando el ASTBG como agente de transferencia evaluado experimentalmente, donde se obtuvieron principalmente resultados de peso molecular y polidispersidad, concluyendo que es posible obtener polímeros entrecruzados funcionalizados controlando los parámetros antes mencionados, así como también proponen que los resultados pueden generar una base de datos que pueden útiles para estudio de modelado de moléculas. [11]

En la Tabla 4.1, se ilustran los pasos que conformaron las reacciones de copolimerización St-AA o AA-St en equilibrio mediante el mecanismo de polimerización RAFT, separándose de la Reacción 1 a la 4 en una primera ruta de síntesis de la 5 a la 8 en una subsecuente.

Para la primera ruta, en la Reacción 1 se modelo la adición del radical estireno (St•), que se produce de las primeras reacciones de polimerización en etapas, al agente de transferencia ácido tiobenzoil tioglicolico (ASTBG) generando una especie radicalica intermedia denominada “aducto” (MCTA-St) pudiéndose

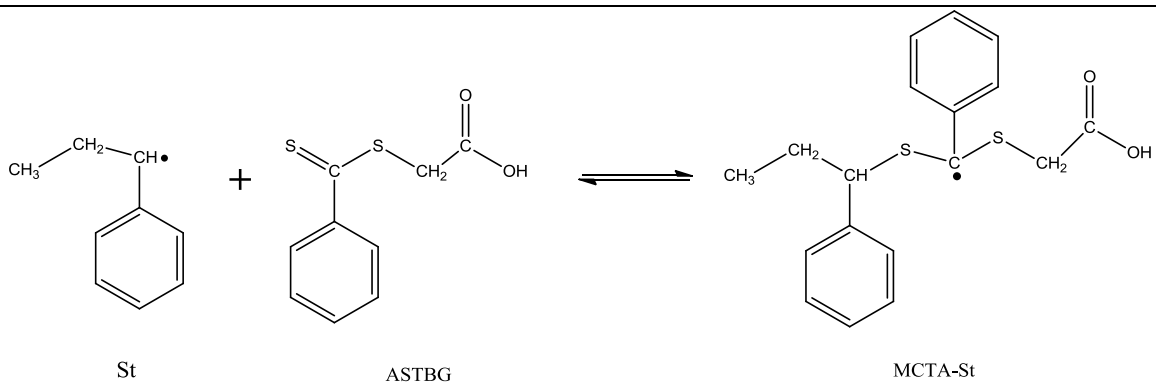
fragmentar (Reacción 2) y generar la nueva especie durmiente (MCTA-CD-St) así como una especie radicalica (MRP).

En la Reacción 3, se ejemplifico la nueva especie durmiente (MCTA-CD-St) reaccionando con un radical ácido acrílico (AA•) formándose una nueva especie radicalica intermedia (aducto), llevándose a cabo la fragmentación (Reacción 4) y creándose una nueva especie durmiente (ASTBG-AA-D) y una nueva especie radicalica (St•).

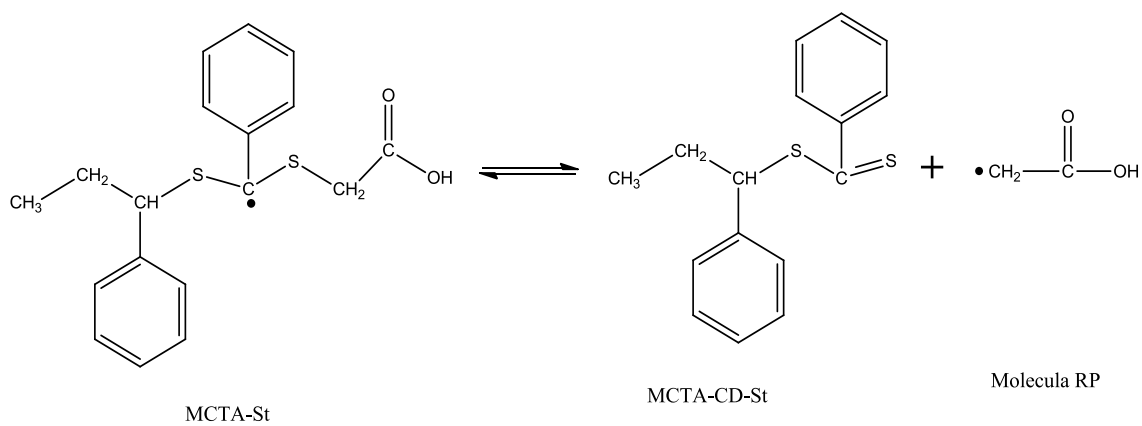
Para la segunda ruta, en la Reacción 5, se tomó en consideración la adición del radical ácido acrílico (AA•) al agente de transferencia ASTBG formando una especie radicalica intermedia (MCTA-AA) fragmentándose (Reacción 6) para crear una especie durmiente (ASTBG-AA-D) y una especie radicalica (AA•).

En la Reacción 7, se expuso que la especie durmiente formada (ASTBG-AA-D) al adicionarse el radical estireno (St•) formó una especie radicalica intermedia (aducto), la cual se fragmentó (Reacción 8) para formar una especie durmiente (MCTA-CD-St) y una especie radicalica (AA•) que se utilizó para formar un polímero muerto.

Tabla 4.1 Reacciones que involucran Ruta (Reacción 1 a la 4) y Ruta 2 (Reacción 5 a la 8).

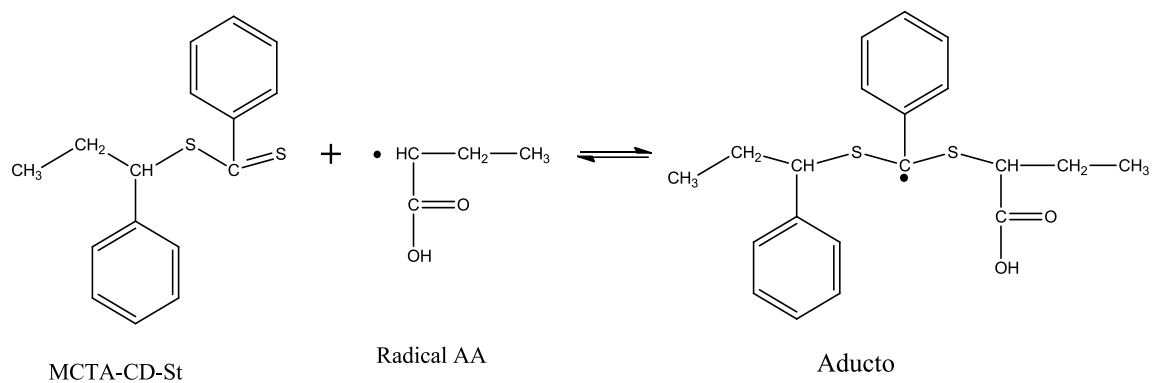


Reacción 1

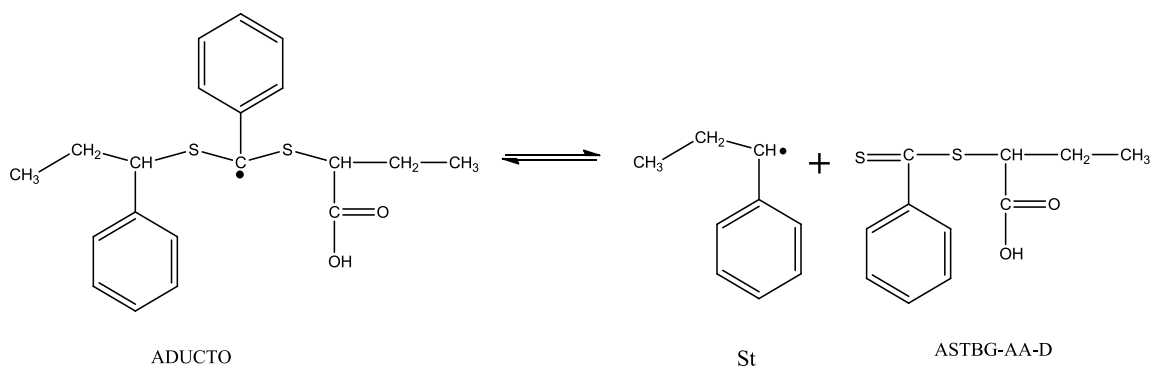


Reacción 2

Tabla 4.1 (Continuación).

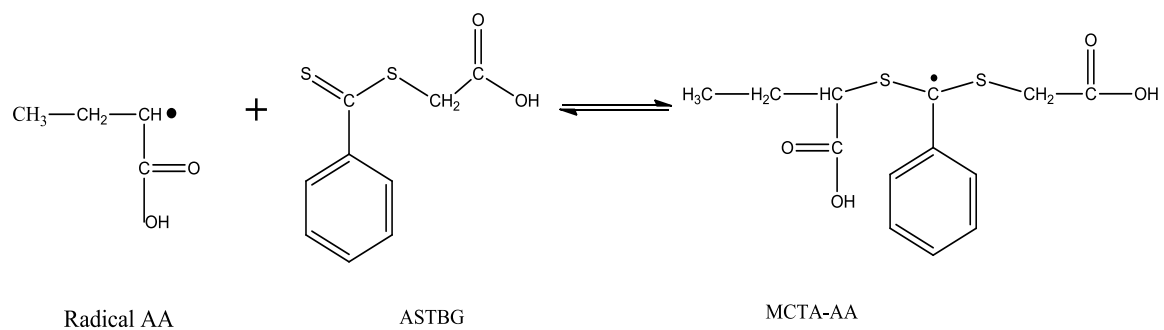


Reacción 3

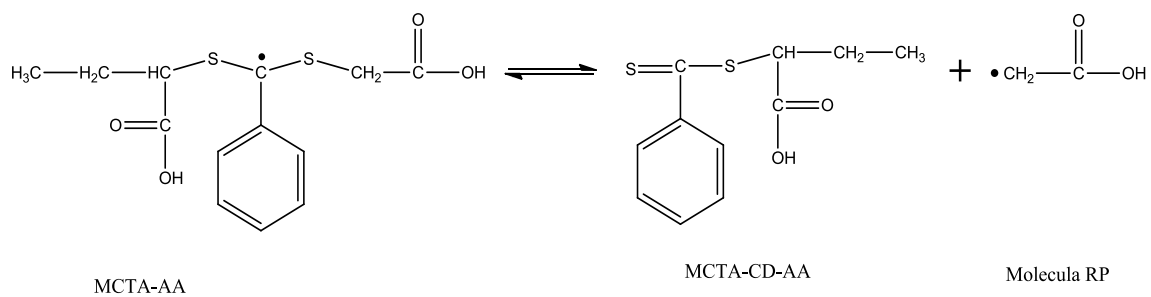


Reacción 4

Tabla 4.1 (Continuación).

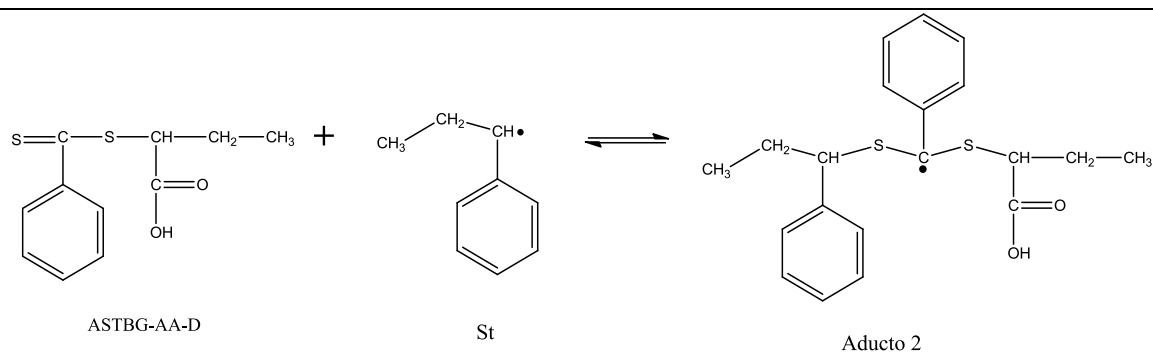


Reacción 5

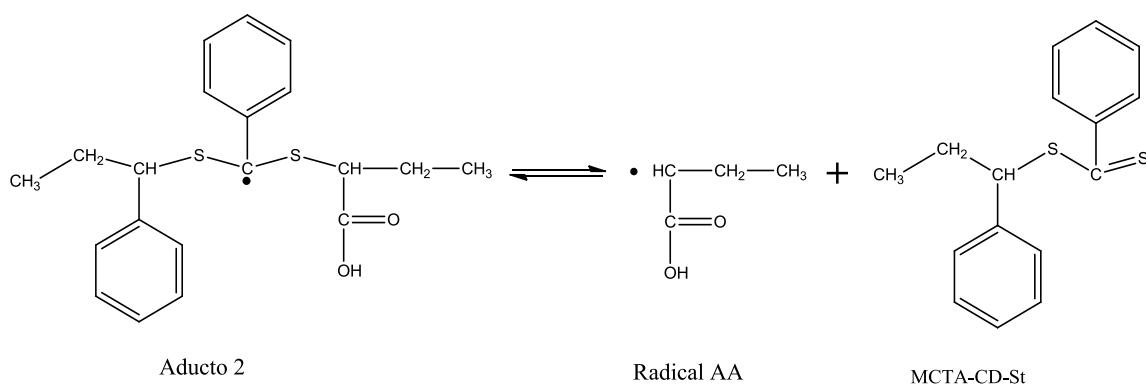


Reacción 6

Tabla 4. 1 (Continuación).



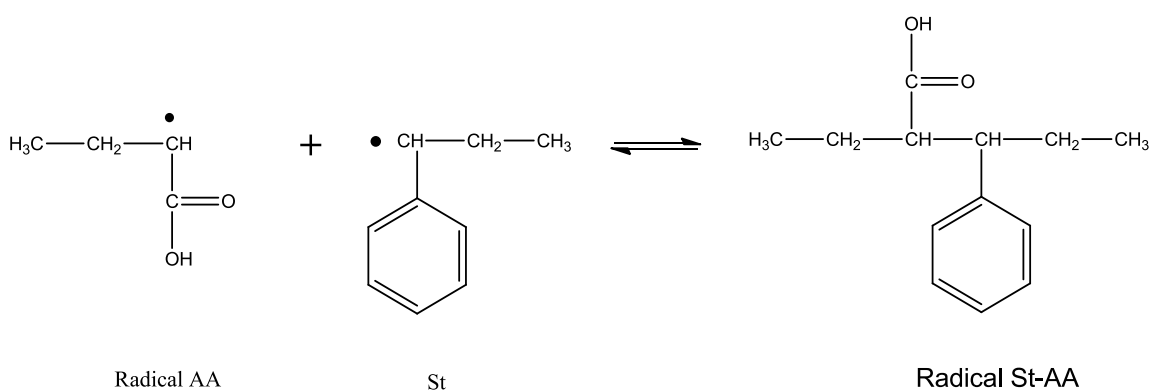
Reacción 7



Reacción 8

Por otro lado, con Gaussian 03 y Gauss View[®], se evaluaron las 5 reacciones paralelas de las 4 principales que originan los homopolímeros, y los copolímeros de carácter muerto, como se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4. 2 (Continuación).



Reacción 5

En la Reacción 1, se especifica la especie radicalica propagante (MRP) a la cual se le adicionó el radical estireno (St•) que formó una cadena muerta (Radical R-St), este mismo evento sucede con la Reacción 2 al adicionársele una molécula de AA, para formar Radical R-AA. En las Reacciones 3 y 4 sucedió el evento de terminación para la formación de homopolímeros con St y AA respectivamente, Radical R, St-St y Radical R, AA-AA. Finalmente, en la Reacción 5 se definió la terminación de la reacción formando un copolímero St – AA.

4.2 RUTAS DE CÁLCULO

En este trabajo, se estudió particularmente con el método *ab initio* Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con un funcional B3LYP y con un nivel de teoría 321G, es decir, los resultados obtenidos con este funcional son puramente teóricos. Con este funcional, se han calculado distribución de cargas, índices de Fukui, entalpías de activación y reactividad, potenciales de ionización y afinidad electrónica, determinación de longitudes de enlace, entre otros.

4.2.1 Longitudes de enlace

La estructura, propiedades y reactividad de una molécula dependen estrictamente de enlaces químicos, tales como los enlaces covalentes, enlaces iónicos, puentes de hidrogeno y otros. Estos enlaces proveen de un esqueleto

básico a la molécula, fácilmente modificable por las fuerzas de repulsión, incluido el efecto estérico.

Después de realizar los cálculos de optimización de la geometría de las estructuras químicas de cada una de las reacciones utilizando Gaussian 03 (Frisch, et al., G03-2004) con DFT y B3LYP como funcional, se obtuvieron los resultados que se muestran en las Tablas 3 y 4, aquí se engloban las longitudes de los enlaces optimizados para cada reacción de inicio y terminación. La longitud del enlace se define como la distancia entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente en una molécula; es decir, los enlaces triples son más cortos que los dobles que, a su vez, son más cortos que los enlaces sencillos. También los enlaces múltiples más cortos son más estables que los enlaces de moléculas más sencillas. [30]

En la Tabla 4.3 se representan los parámetros optimizados de longitudes para las 4 reacciones adición-fragmentación evaluadas con DFT/PB3LYP/3–21G.

Tabla 4.3 Longitudes de enlace característicos de los eventos de adición y fragmentación de las dos rutas de polimerización. (Ver Anexo 1)

ESPECIE	ENLACE COVALENTE	LONGITUD °A	REACCIÓN ^a
Agente de transferencia inicial	ASTBG	3S-4C	1,3
Aducto intermedio homopolimerización	MCTA-St	14S-15C	2.068
		35C-13S	1.934
Cadenas durmientes	MCTA-AA	20S-21C	2.112
		29C-19S	1.923
Aducto intermedio copolimerización	MCTA-CD-St	21S-5C	1.906
	MCTA-CD-AA	4C-3S	1.925
Aducto intermedio copolimerización	ADUCTO	8C-21S	2.000
		34S-35C	1.956

^a. Los números indican las reacciones en las que la especie aparece.

Se observa que en la Reacción 1 de adición, el agente de transferencia (ASTBG), el enlace 1C-3S tiene una longitud de 1.83861 Å, el enlace 3S-4C presenta una longitud de 1.90628 Å y el enlace 4C-7C muestra una longitud de 1.50951 Å correspondiente al grupo carboxilo (C=O) OH; por lo tanto, en el enlace

3S-4C es más fácil que se lleve a cabo la ruptura por tener un enlace de longitud mayor. Después de que se ha llevado a cabo la adición, se formó una especie radicalica intermedia (MCTA-St), en ésta se observa que el enlace 13S-12C mostro una longitud de 1.83687 Å, el enlace 12C-14S se observó una longitud de 1.76779 Å, el enlace 14S-15C presentó una longitud de 2.06751 Å, el enlace 15C-18C indico una longitud de 1.46609 Å, el enlace 35C-37C adquirió una longitud de 1.54042 Å, y el enlace 35C-13S demostró una longitud de 1.93355 Å. Todo esto reveló que el enlace 14S-15C exhibió una longitud de enlace mayor, facilitando el evento de fragmentación que se lleva a cabo en esta etapa. Finalmente, la especie radicalica intermedia se fragmentó (Reacción 2) produciéndose una especie radicalica (MRP) y una especie durmiente (MCTA-CD-St). La especie durmiente, mostró que el enlace 5C-8C presenta una longitud de 1.53743 Å, un enlace 8C-21S indicó una longitud de 1.95139 Å, y se observó que el enlace 21S-22C tiene una longitud de 1.83122 Å. Enseguida, en el enlace 8C-21S es más fácil que se lleve a cabo la ruptura por que la longitud es mayor en este punto. Estos puntos favorecen la fragmentación a la derecha en la etapa del pre-equilibrio.

En la Reacción 3, se partió de la especie durmiente (MCTA-CD-St) llevándose la adición del radical AA produciendo la nueva especie radicalica intermedia (aducto), la cual mostró que los enlaces 5C-8C tuvieron una longitud de 1.5363 Å, un enlace 8C-21S que indicó una longitud de 1.99976 Å, un enlace 21S-22C con una longitud de 1.8052 Å, un enlace 22C-34S que presentó una longitud de 1.8152 Å, un enlace 34S-35C con una longitud de 1.9560 Å, y un enlace 35C-38C con una longitud de 1.5292 Å. En el enlace 8C-21C, mostró una longitud mayor, es más fácil que se lleve a cabo la ruptura. Después de que se formó la especie radicalica intermedia (aducto), ésta se fragmentó (Reacción 4) en una especie radicalica (St•) y en una especie durmiente (ASTBG-AA-D). En la nueva especie durmiente, se observó los enlaces siguientes: un enlace 1C-2S con una longitud de 1.8328 Å, un enlace 3S-4C mostrando una longitud de 1.9253 Å, y un enlace 4C-7C que tuvo una longitud de 1.5263 Å, por lo que en el enlace 3S-4C es más fácil que se lleve a cabo la ruptura por que la longitud es mayor que los otros puntos analizados.

Realizando el mismo análisis, se observó que en la Reacción 5, donde se llevó a cabo la síntesis de la Ruta 2 en la obtención del copolímero AA-St. En esta reacción al igual que en la Reacción 1, en el enlace 3S-4C fue más fácil que se lleve la ruptura. Después de que se ha llevado a cabo la reacción de adición, se formó una nueva especie radicalica intermedia con AA (MCTA-AA), donde se observó un enlace 20S-21C con una longitud de 2.11208 Å. Finalmente, después de haberse formado la nueva especie radicalica intermedia, ésta se fragmentó (Reacción 6) en una nueva especie radicalica (MRP) y en una nueva especie durmiente (ASTBG-AA-D). En donde en la especie durmiente el enlace 3S-4C, con una longitud de 1.92534 Å, es más favorable que se lleve la ruptura en este punto.

La Reacción 7, mostró los enlaces de la reacción de adición de la especie durmiente formada de la Reacción 6 formándose una nueva especie radicalica intermedia (aducto). Posteriormente, ésta se fragmentó (Reacción 8) en una nueva especie radicalica (Radical AA) así como una nueva especie durmiente (MCTA-CD-St) donde se observaron los mismos enlaces a diferencia de la especie durmiente que tiene un enlace 22C-21S con una longitud de 1.83120y Å, un enlace 21S-8C que modelo una longitud de 1.9513, y un enlace 8C-5C que presentó una longitud de 1.5374 Å.

De acuerdo al análisis de las longitudes de enlace, se observó que la Reacción 2 favorece los eventos de adición – fragmentación y formación de aductos intermedios de homopolimerización, debido a la ruptura en el enlace C-S o S-C hacia la derecha.

Tabla 4.4 Optimización de las longitudes de los enlaces del agente de transferencia utilizado en la polimerización vía RAFT de los radicales de terminación de la Ruta 1 y 2.

REACCIÓN	ENLACE COVALENTE		LONGITUD °A
1	MRP -ST	8C-21C	1.547
2	MRP-AA	8C-11C	1.537
3	St-St	8C-10C	1.569
4	AA-AA	3C-6C	1.557
5	St-AA	8C-21C	1.545

En la Tabla 4.4 se representan los parámetros optimizados de longitudes para las 5 reacciones que fueron evaluadas con DFT/B3LYP/3–21G. Encontrando que para el enlace 8C-21C del MRP – St de la Reacción 1 es de 1.547 Å. Para la Reacción 2, el enlace 8C-11C del MRP-AA tiene una longitud de 1.536 Å. En la Reacción 3, el enlace 8C-10C del St-St muestra una longitud de 1.568 Å. Para la Reacción 4, el enlace 3C-6C del AA-AA se observa una longitud de 1.557 Å. Y en la Reacción 5, el enlace 8C-21C del St-AA presenta una longitud de 1.544 Å. Así como el enlace 5C-8C con una longitud de 1.561 Å. Con estos valores, es más fácil que se haya llevado a cabo la adición en la formación de los homopolímeros y copolímeros por la longitud que es mayor en este punto.

Se pudo observar que en las reacciones de terminación de la polimerización vía RAFT, la especie de formación predominante es correspondiente a las moléculas St-St, seguidas de la especie AA – AA y finalmente la especie St – AA.

4.3 DESCRIPTORES DE REACTIVIDAD

El cálculo de los descriptores de reactividad global, como la electronegatividad y la dureza, permitió conocer la naturaleza del enlace químico.

4.3.1 Descriptores de reactividad global

Con Gaussian 03, se calculó la energía de la estructura como anión, catión y radical. Con el potencial de ionización y la afinidad electrónica se determinaron la dureza, la suavidad y la filicidad globales.

En la Tabla 4.5, muestra los descriptores de reactividad global de las 4 reacciones principales que fueron evaluadas en el evento de equilibrio, así como en la Tabla 4.6, se indican los descriptores de reactividad global total obtenidos de las 5 reacciones correspondientes a los eventos de terminación de la polimerización RAFT.

Tabla 4.5 Descriptores globales en reacción de pre-equilibrio de la polimerización RAFT.

Especies	Energía Total		X		n		S		w	
	eV	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV	kcal/mol
RP	-227.18	-5238.79	0.23	5.24	-0.19	-4.34	-2.66	-61.26	-0.14	-3.17
St	-347.64	-8016.67	0.14	3.24	-0.13	-3.05	-3.78	-87.24	-0.07	-1.72
AA	-305.39	-7042.38	0.20	4.52	-0.16	-3.68	-3.14	-72.31	-0.12	-2.78
ASTBG	-1287.94	-29700.29	0.14	3.19	0.17	3.82	3.02	69.68	0.06	1.33
MCTA-St	-1635.64	-37718.49	0.11	2.47	-0.04	-0.88	-13.11	-302.25	-0.15	-3.45
MCTA-AA	-1593.38	-36743.89	0.11	2.57	-0.04	-0.94	-12.25	-282.56	-0.15	-3.52
MCTA-CD-St	-1408.41	-32478.36	0.13	2.89	0.15	3.56	3.24	74.76	0.05	1.17
MCTA-AA-CD	-1327.04	-30602.03	0.13	3.06	0.15	3.55	3.25	74.86	0.06	1.32
St-MCTA-AA	-1599.92	-36894.64	0.10	2.36	-0.04	-0.91	-12.67	-292.13	-0.13	-3.07

De acuerdo con la Tabla 4.5, se observa que para la Reacción 1, la energía total (E_T) mínima requerida para que coexista la especie radicalica (MRP), formada de la fragmentación de la especie radicalica intermedia, es de -227.18 eV, esto implica una menor energía para la formación de esta especie. El valor de la electronegatividad, para este mismo sistema, mostró que la molécula MRP con un valor de 0.23 eV, tiene una mayor capacidad para aceptar o donar electrones, lo cual indicó un parámetro de reacción de adición en la polimerización preferencial sobre las otras especies (St). El valor de la dureza, en esta reacción, mostró que el agente de transferencia ASTBG (0.14 eV), presenta mayor resistencia a la transferencia de carga. La suavidad, es el inverso de la dureza química, por lo que las moléculas del agente de transferencia (ASTBG) y la especie durmiente (MCTA-CD-St), mostraron un valor de 3.02 y 3.24 eV 0.08 eV, lo cual indicó que son especies con suavidad menor, es decir, se cumple el concepto de alta dureza. El índice de electrofilicidad es una medida de estabilización energética del sistema cuando se satura de electrones, motivo por el cual las moléculas del agente de

transferencia (ASTBG) y la especie durmiente (MCTA-CD-St) obtuvieron un valor de 0.06 y 0.05 eV, es decir, ambas presentan la capacidad a captar electrones.

En las reacciones 2, 3 y 4 se pudo observar las mismas tendencias, resaltando que, de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.5, la electronegatividad mostró que la MRP y el radical AA son las especies más susceptibles a donar electrones, donde los aductos son los mejores receptores. Los valores de la dureza química indicaron que las especies “completas” (ASTBG, MCTA-CD-St, ASTBG-AA-D) son más fáciles de deformar, razón por la que son más duros. Los valores de la electrofilicidad tienen la capacidad de captar electrones, por lo que se favorecieron los aductos o especies intermedias.

Tabla 4.6 Descriptores globales de reacciones terminales del proceso RAFT.

ESPECIE	Energía Total		X		η		S		ω	
	eV	Kcal/Mol	eV	Kcal/Mol	eV	Kcal/Mol	eV	Kcal/Mol	eV	Kcal/Mol
RP	-227.18	-5238.79	0.2274	5.2443	-0.1882	-4.3401	-0.0941	-2.1700	-0.1374	-3.1685
St	-347.64	-8016.67	0.1403	3.2362	-0.1322	-3.0479	-0.0661	-1.5239	-0.0745	-1.7181
AA	-266.22	-6139.14	0.1615	3.7243	-0.1620	-3.7353	-0.0810	-1.8676	-0.0805	-1.8567
R-St	-574.90	-13257.45	0.1912	4.4095	0.1211	2.7927	0.0606	1.3963	0.1510	3.4812
R-AA	-493.53	-11381.06	0.2169	5.0029	0.1316	3.0346	0.0658	1.5173	0.1788	4.1240
St-St	-695.37	-16035.43	0.1720	3.9656	0.1177	2.7133	0.0588	1.3567	0.1257	2.8979
AA-AA	-532.64	-12282.87	0.2120	4.8893	0.1298	2.9935	0.0649	1.4967	0.1731	3.9928
St-AA	-614.00	-14159.07	0.1897	4.3753	0.1227	2.8302	0.0614	1.4151	0.1467	3.3820

En la Tabla 4.6, se muestran los descriptores globales totales de las 5 reacciones de la polimerización RAFT, indicando los valores de la energía total (E_T), electronegatividad (χ), dureza (η), suavidad (S), y electrofilicidad (ω), que establecieron la disponibilidad para que ocurriera un cambio químico.

En la Reacción 1, se observó que la especie MRP-St formada por el radical propagante (MRP) y el radical St, presentó una energía total mínima de -574.90 eV. Se muestra que la electronegatividad de esta especie para que gane o ceda electrones es de 0.19 eV, la dureza es de 0.12 eV, la suavidad es de 0.06 eV, y la electrofilicidad es de 0.15 eV, indicando que es más factible que se forme el homopolímero en este sistema.

Este comportamiento es similar para las reacciones 2, 3, 4, y 5 analizando que energéticamente las especies MRP-AA poseen una necesidad energética menor, lo cual favorece su formación con un contenido de energía mínima. Seguido del homopolímero AA-AA y después MRP-St, el copolímero St-AA y finalmente el St-St. Esto se debe al tamaño de las moléculas y el número de átomos presentes. El valor de la electronegatividad de MRP-AA y el AA-AA (debido a los oxígenos y no es nuestra reacción) presentaron una susceptibilidad mayor de donar electrones seguidos del MRP-St y el St-AA para finalmente el St-St. La electrofilicidad de las especies MRP-AA y el radical AA-AA son las especies que presentaron una mayor capacidad para captar electrones, seguidos del MRP-St, St-AA y finalmente se obtuvo St-St.

Tabla 4.7 Descriptores locales de las especies terminales por Hirshfeld.

REACCIÓN	ESPECIES	X		η		S		ω		
		eV	Kcal/mol	eV	Kcal/mol	eV	Kcal/mol	eV	Kcal/mol	
1	R-St	5 C	0.0019	0.5391	0.0012	0.3416	0.0006	0.1708	0.0015	0.4258
		8 C	0.0018	0.5121	0.0011	0.3243	0.0005	0.1621	0.0014	0.4043
2	R-AA	5 C	0.0072	1.9682	0.0043	1.1938	0.0021	0.5969	0.0059	1.6224
		8 C	0.0039	1.0877	0.0024	0.6597	0.0012	0.3298	0.0032	0.8966
		11 C	0.0053	1.4576	0.0032	0.8841	0.0016	0.4420	0.0043	1.2015
3	St-St	8 C	0.0017	0.4771	0.0011	0.3265	0.0005	0.1632	0.0012	0.3487
		10 C	0.0017	0.4772	0.0011	0.3265	0.0005	0.1632	0.0012	0.3487
4	AA-AA	1 C	0.0037	1.0204	0.0022	0.6247	0.0011	0.3123	0.0030	0.8333
		3 C	0.0032	0.8956	0.0020	0.5483	0.0010	0.2741	0.0026	0.7314
5	St-AA	5 C	0.0025	0.6866	0.0016	0.4441	0.0008	0.2220	0.0019	0.5307
		8 C	0.0016	0.4568	0.0010	0.2955	0.0005	0.1477	0.0012	0.3531

En la Tabla 4.7, se muestran los descriptores locales de las especies terminales por Hirshfeld de la polimerización RAFT, indicando los valores de electronegatividad (x), dureza química (η), suavidad (S) y electrofilicidad (ω), que establece que ocurra un cambio químico.

En la Reacción 1, se observa que la especie R-St formada por la molécula propagante MRP y el radical St, mostró una electronegatividad de 0.001974 para el elemento 5C y 0.001875 eV respecto al elemento 8C que conforma la molécula

por lo que es más fácil que el 5C tenga la capacidad de atraer electrones para la formación del homopolímero. El valor de la dureza de esta reacción indica que 5C tiene un valor de 0.001251 eV y que 8C presenta un valor de 0.001188 eV, indicando que 5C es más fácil que acepte un electrón. La suavidad es lo inverso de la dureza, por lo que se observó que en esta misma reacción 5C mostró una menor suavidad, y la electrofilicidad indicó valores de 0.001559 y 0.001480 mostrando que el 5C capta más fácilmente electrones.

Esto sucede con las reacciones 2, 3, 4 y 5 analizando que las especies intermedia propagantes al reaccionar con los radicales St y AA formaron los homopolímeros y los terminales muertos.

4.3.2 Descriptores de reactividad local

Los descriptores de reactividad local permiten predecir el comportamiento puntual de una reacción química desde el inicio hasta el final. Para completar los cálculos de los descriptores de reactividad local se realizó la distribución de cargas por Hirshfeld.

En la Tabla 4.8, se muestran los descriptores de reactividad local de las 4 reacciones de equilibrio en la polimerización vía RAFT. Por otro lado, la Tabla 4.9 muestra los descriptores de reactividad local total de Hirshfeld de las 5 reacciones correspondientes a la terminación de la síntesis de polimerización RAFT.

Tabla 4.8 Índices de Reactividad locales de las especies presentes en las rutas de síntesis 1 y 2 ^a.

ESPECIE		χ		η	
		eV	Kcal/mol	eV	Kcal/mol
ASTBG	3S	0.0177	4.8452	0.0219	5.9894
	4C	0.0031	0.8670	0.0039	1.0717
MCTA-CD-St	8C	0.0022	0.6191	0.0028	0.7624
	21S	0.0133	3.6413	0.0164	4.4843
MCTA-CD-AA	3S	0.0169	4.6279	0.0197	5.3771
	4C	0.0035	0.9683	0.0041	1.1250
MCTA-St	35C	0.0061	1.6835	-0.0023	-0.6194
	13S	0.0013	0.3682	-0.0005	-0.1355
	14S	0.0083	2.2877	-0.0031	-0.8417
	15C	0.0050	1.3873	-0.0019	-0.5104
MCTA-AA	19S	0.0070	1.9252	-0.0024	-0.6546
	29C	0.0020	0.5656	-0.0007	-0.1923
	20S	0.0108	2.9543	-0.0037	-1.0045
	21C	0.0055	1.5263	-0.0019	-0.5190
ADUCTO	8C	0.0021	0.5879	-0.0009	-0.2446
	21S	0.0073	1.9930	-0.0030	-0.8291
	34S	0.0066	1.8106	-0.0028	-0.7532
	35C	0.0021	0.5782	-0.0009	-0.2405

^a Análisis de átomos que constituyen el enlace de ruptura de todas las especies.

En la Tabla 4.8, se muestran los descriptores de reactividad local de las reacciones principales de la polimerización RAFT, indicando los valores de la electronegatividad (χ) y la dureza química (η). Se observa, en la Reacción 1, que el azufre 3 del agente de transferencia (ASTBG) tuvo un valor de 0.0177 eV y un valor de 0.0219 eV, siendo más electronegativo y duro que el carbono 4. Se muestra que de las especies durmientes MCTA-CD-St (Reacción 1) el azufre 21 presentó una electronegatividad de 0.0133 eV y una dureza de 0.0164 eV, mientras que en la especie durmiente ASTBG-AA-D (Reacción 2) el azufre 3 tuvo una electronegatividad de 0.0169 eV y una dureza de 0.0196 eV, indicando que el azufre 21 es más electronegativo y duro que el azufre 3. Las especies radicalica intermedia MCTA-St (Reacción 1) el azufre 13 mostró una electronegatividad de 0.0013 eV y una dureza de -0.0004 eV mientras que el azufre 14 presentó una electronegatividad de 0.0083 eV y una dureza de -0.0030 eV, indicando que el azufre 13 es más electronegativo y duro que el azufre 14. La especie radicalica intermedia MCTA-AA (Reacción 3) muestra un enlace azufre 19 con una electronegatividad de 0.0070 eV y una dureza de -0.0023 eV, y otro enlace azufre 20 con una electronegatividad de 0.0108 eV y una dureza de -0.0036 eV,

mostrando que el azufre 19 es más electronegativo y duro que el azufre 20. Así como el aducto (Reacción 2 y 4) indica un enlace azufre 21 con una electronegatividad de 0.0072 eV y una dureza de -0.0030 eV, y otro enlace azufre 34 con un valor de 0.0066 eV y un valor de -0.0027 eV, mostrando una dureza y electronegatividad mayor, por lo tanto, se determinó que los sitios selectivos para que se lleve a cabo la ruptura corresponde a la especie radicalica intermedia y a la especie radicalica durmiente de la primera ruta con estireno.

Tabla 4.9 Electronegatividad y dureza local de los enlaces característicos de las cadenas muertas.

Átomos característicos	χ		η		
	eV	Kcal/mol	eV	Kcal/mol	
MRP-St	8C	0.0018	0.5121	0.0011	0.3243
	21C	0.0044	1.2132	0.0028	0.7683
MRP-AA	8C	0.0039	1.0877	0.0024	0.6597
	11C	0.0053	1.4576	0.0032	0.8841
St-St	8C	0.0017	0.4771	0.0011	0.3265
	10C	0.0017	0.4772	0.0011	0.3265
AA-AA	3C	0.0032	0.8956	0.0020	0.5483
	6C	0.0057	1.5699	0.0035	0.9612
St-AA	8C	0.0016	0.4568	0.0010	0.2955
	21C	0.0010	0.2949	0.0006	0.1907

En la Tabla 4.9, se observó que en la Reacción 1, el carbono 21 es más electronegativo y duro que el carbono 8, por lo tanto, tiende a la aceptación de electrones del radical monomérico más que del grupo fenil del monómero estireno.

En la Reacción 2, el carbono 11 del grupo carboxilo fue más electronegativo y duro; por lo tanto, tiende más a la aceptación de electrones el carbono 8 del otro radical acrílico debido a la presencia del metilo, su carácter es menos electronegativo y duro.

En la Reacción 3, la carga se equilibra entre los dos radicales al formarse una nueva molécula con la generación de un enlace covalente. En la Reacción 4, debido a que no presentan los mismos grupos sustituyentes, se observó que el carbono que contiene al grupo carboxilo es más duro y electronegativo. Finalmente, en la Reacción 5, debido a la electronegatividad y dureza mayor del

carbono 8 correspondiente al monómero estireno es más apto a que se obtenga el copolímero St-AA.

Según la escala de Pauling, las electronegatividades del carbono y del azufre son la misma, pero debido a las demás interacciones atómicas de la molécula, el azufre mantiene su valor de electronegatividad alta comparada con la del carbono; por lo tanto, es más duro el azufre y el carbono, por ser más blando, sufre mayor deformación, propiciando la ruptura y la generación de radicales libres. Debido a la presencia del carbocatión, la electronegatividad de uno de los azufres se reduce por la formación de dipolos. La dureza indica que los carbonos son más fáciles de deformar.

4.4 TERMOQUIMICA

4.4.1 Entalpía de formación, ΔH_f°

Se determinó la entalpía por la Ecuación 2.11, obteniéndose lo siguiente:

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de la entalpía de formación de los compuestos estudiados a partir de los compuestos precursores a presión y temperatura constantes, utilizando la teoría DFT y el Funcional B3LYP, así como un conjunto de base: 3-21G.

Se observó que los valores de la entalpía de formación de la Reacción 1, donde se lleva a cabo la reacción de adición-fragmentación, mostraron una entalpía con un valor de 204.1513 J/mol y un valor de 161.8107 J/mol correspondiente a la reacción de adición, indicando que el sistema absorbió calor. Mientras que, en la misma reacción, al generarse la fragmentación, mostró una entalpía con un valor de -204.1513 J/mol y de -161.8107 J/mol indicando que el sistema liberó calor.

Esto mismo sucede en las reacciones 2, 3 y 4, por lo que al absorber calor durante la reacción de adición es más viable la formación de los aductos y de las moléculas propagantes. También, de acuerdo a estos resultados, se observó que

la fragmentación es más viable hacia la derecha de la reacción. De las cuatro reacciones, en la Reacción 3, donde se involucró el ASTBG y el AA, tienen valores energéticos que permiten la reacción de equilibrio en menor tiempo.

Tabla 4.10 Constantes de adición, constantes de fragmentación, entalpía, energía libre de Gibbs y constantes de equilibrio para las reacciones de pre-equilibrio.

REACCIÓN		K_{add}	K_{frag}	ΔH	ΔG	k_c
		L/mol		J/mol		
1	Adición $CH_3CH_2CH(C_6H_5)\bullet + S=C(C_6H_5)SCH_2(C=O)OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC\bullet(C_6H_5)SCH_2(C=O)OH$	25.96	23.02	(\pm) 204.15	(\pm)148.99	0.8867
	Fragmentación $CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC\bullet(C_6H_5)SCH_2(C=O)OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH(C_6H_5)=S + \bullet CH_2(C=O)OH$	25.58	23.37	(\pm)161.81	(\pm)112.19	0.9134
2	Adición $CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC(C_6H_5)=S + \bullet CH(C=O)OHCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC\bullet(C_6H_5)SCH(C=O)OH$	27.10	22.06	(\pm)305.43	(\pm)254.80	0.81
	Fragmentación $CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC\bullet(C_6H_5)SCH(C=O)OHCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2CH(C_6H_5)\bullet + S=C(C_6H_5)SCH(C=O)OHCH_2CH_3$	25.67	23.28	(\pm)170.24	(\pm)120.75	0.90
3	Adición $CH_3CH_2CH\bullet(C=O)OH + S=C(C_6H_5)SCH_2(C=O)OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CH(C=O)OHSC\bullet(C_6H_5)SCH_2(C=O)OH$	27.33	21.87	(\pm)323.06	(\pm)275.66	0.80
	Fragmentación $CH_3CH_2CH(C=O)OHSC\bullet(C_6H_5)SCH_2(C=O)OH \rightleftharpoons S=C(C_6H_5)SCH(C=O)OHCH_2CH_3 + \bullet CH_2(C=O)OH$	25.50	23.44	(\pm)145.53	(\pm)104.81	0.91
4	Adición $S=C(C_6H_5)SCH(C=O)OHCH_2CH_3 + CH_3CH_2CH(C_6H_5)\bullet \rightleftharpoons CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC\bullet(C_6H_5)SCH(C=O)OHCH_2CH_3$	25.67	23.28	(\pm)170.24	(\pm)120.75	0.90
	Fragmentación $CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC\bullet(C_6H_5)SCH(C=O)OHCH_2CH_3 \rightleftharpoons \bullet CH(C=O)OHCH_2CH_3 + CH_3CH_2CH(C_6H_5)SC(C_6H_5)=S$	27.10	22.06	(\pm)305.43	(\pm)254.80	0.81

4.4.2 Energía libre de Gibbs (ΔG°)

Para determinar la energía libre de Gibbs, se utilizó la Ecuación 2.12, mostrándose lo siguiente:

En esta misma Tabla 4.10, se muestran los valores de la energía libre de Gibbs (ΔG) correspondiente a las reacciones principales de la polimerización RAFT. En la Reacción 1, se observan los valores 148.9974 y 112.1939 J/mol acorde a la reacción de adición; mientras que los valores -148.9974 y -112.1939 J/mol corresponden a la reacción de fragmentación del mismo sistema, indicando la energía disponible para realizar el trabajo de adición – fragmentación.

En las Reacciones 2, 3 y 4, se observa que los valores de energía libre de Gibbs en las reacciones de adición con valor positivo, es más difícil que se lleve a cabo la reacción; mientras que en las reacciones de adición negativas es más fácil que se produzca la reacción espontáneamente. Por lo tanto, es más factible que liberen energía, razón por la que es más probable que sucede el proceso de fragmentación.

4.4.3 Constantes de equilibrio (K)

Generalmente, las propiedades del agente RAFT se discuten en términos de constantes de equilibrio asociadas con la adición radicalica al compuesto tiocarbonilto. Las velocidades de adición son típicamente altas (k_{add} , k_{β} , k_{addP} 10^6 – 10^8 $M^{-1}s^{-1}$) entonces una constante de equilibrio generalmente alta implica una constante de velocidad de fragmentación relativamente baja (k_{-add} , k_{β} , k_{-addP}) y consecuentemente, una probabilidad de incremento para la retardación y/o las reacciones paralelas, involucrando a las especies aducto. Sin embargo, los valores de constantes de equilibrio, por ellas mismas, no proveen información suficiente para predecir la habilidad de un agente RAFT de controlar la polimerización.

Utilizando herramientas computacionales, también fue posible obtener datos termodinámicos, tales como constantes de equilibrio, de manera que en la Tabla 4.10 fue posible observar dichas constantes de equilibrio determinadas para

el sistema de polimerización en el pre-equilibrio para la adición y la fragmentación utilizando la ruta de evaluación: DFT/B3LYP con el conjunto de base: 3-21G. Esta tabla incluye los resultados obtenidos de entalpía y energía libre de Gibbs, donde la constante de equilibrio fue calculada como $K=V^{\circ}\exp(-\Delta G/RT)$, donde V° es el volumen base (1 mol de gas ideal a 298.15°K, $V^{\circ} = 24.45312$ L/mol).

La constante de equilibrio se determinó utilizando: $K_{eq} = V^{\circ}\exp(\Delta G/RT)$, donde V° es el volumen base de 1 mol de gas ideal a 298.15°K, $V^{\circ}=24.45312$ L/mol (Coote, 2004). Para calcular la entalpía y la energía libre de Gibbs, se utilizaron los resultados obtenidos en Gaussian a partir de la optimización de las geometrías de las reacciones.

Se realizaron cálculos teóricos utilizando Gaussian 03 con DFT/B3LYP y un conjunto base: 3-21G para conocer y entender el mecanismo cinético de la polimerización vía RAFT con la determinación de la constante de equilibrio de las reacciones, en sistemas de polimerización con estireno a 298.15°K y 1 atm. Considerando la reacción del pre-equilibrio del Esquema 5 del proceso RAFT. La reacción de pre-equilibrio consta de 5 especies diferentes, las cuales son: la molécula iniciante, que en este caso es una molécula de estireno, el agente de transferencia, el radical aducto, la cadena durmiente y el radical saliente.

En la Tabla 4.10, se puede observar que en la constante de equilibrio de la reacción de fragmentación de cada una de las reacciones requirió menor energía necesaria para llevar a cabo este proceso, por lo tanto, la reacción se favorece a la derecha.

Como se puede observar en la Tabla 4.10, en la Reacción 3, se pudo comprobar que se adiciona más fácilmente el aducto por el valor de la constante de equilibrio de la reacción de adición que es de 21.8783 L/mol.

En la Reacción 4, se muestra que por el valor de la constante de equilibrio de la reacción de fragmentación se rompe más fácil el aducto, con un valor de 0.8140 L/mol.

En la Tabla 4.11, se muestra que en las constantes de pre-equilibrio de velocidad de las reacciones de fragmentación se requirió de menor energía necesaria para llevar a cabo la reacción. En la tabla se observó que el valor de la constante de equilibrio de velocidad de 20.5407 L/mol, es más fácil que se adicione el radical acrílico.

También en la Tabla 4.11, se muestra que el valor de la constante de equilibrio de velocidad de la reacción adición es de 25.8835 L/mol, indicando que es más fácil que se adicione el radical estireno.

Tabla 4.11 Constantes de adición, constantes de fragmentación, entalpía, energía libre de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones de terminación.

	REACCIÓN	ΔH J/mol	ΔG	k_c
1	$\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}\cdot + \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2 \rightleftharpoons (\text{C}=\text{O})\text{OHCH}_2\text{C}\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$	(\pm)196.31	(\pm)140.85	0.89
2	$\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}\cdot + \cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OH} \rightleftharpoons (\text{C}=\text{O})\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}\cdot(\text{C}=\text{O})\text{OH}$	(\pm)324.95	(\pm)275.60	0.80
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot + \cdot\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$	(\pm)202.75	(\pm)144.59	0.88
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}\cdot(\text{C}=\text{O})\text{OH} + \text{CH}\cdot(\text{C}=\text{O})\text{OHCH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OHCH}(\text{C}=\text{O})\text{OHCH}_2\text{CH}_3$	(\pm)484.99	(\pm)431.98	0.70
5	$\cdot\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OHCH}_2\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{OHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$	(\pm)334.55	(\pm)280.62	0.79

En las constantes de pre-equilibrio de velocidad de la Tabla 4.12, se observó que el evento de adición predominó en la Reacción 3 con un valor 0.8005 L/mol, mientras que en la Reacción 4 requirió de un contenido energético mayor, es decir, 0.9071 L/mol, para llevarse a cabo la reacción, lo cual indicó que es más fácil que se adicione el radical acrílico.

Por otro lado, en esta misma tabla, se observa que en el evento de fragmentación la constante de pre-equilibrio de velocidad predominó la Reacción 4 con un valor 0.8141 L/mol, mientras que la Reacción 3 requirió un contenido energético menor, es decir, 0.9189 L/mol, para llevarse a cabo la reacción.

Tabla 4.12 Constantes de Equilibrio de las reacciones de adición-fragmentación en la reacción de pre-equilibrio del proceso RAFT.

Reacción	K_{add}	K_{frag}
1	0.8866	0.9134
2	0.8141	0.9071
3	0.8005	0.9188
4	0.9071	0.8141

En las Tablas 4.11 y 4.12, se puede observar que la $K_c < 1$. Cuando se establece el equilibrio en la mayoría de los reactivos sin reaccionar, formándose sólo pequeñas cantidades de producto. [31]

De esta manera, los resultados teóricos permitieron determinar las longitudes de enlace mostrando que la Reacción 2 de las reacciones principales del proceso de polimerización vía RAFT favoreció la formación de aductos. También se percibió que en las reacciones de terminación para la formación de los homopolímeros y copolímeros, se observó que la especie predominante es la St-St.

En los descriptores de reactividad global total se observó que la electronegatividad de la Ruta 1 (MRP y AA) es más susceptible de donar electrones. La dureza química indica que las especies radicálicas durmientes y el agente de transferencia son más duros por ende menos suaves, y la electrofilicidad favorece a los aductos y a las especies intermedias. Mientras que en las reacciones radicálicas de formación de homopolímeros la electronegatividad, la dureza, la suavidad y la electrofilicidad, mostraron que el homopolímero AA-AA y el MRP-AA son más factibles a donar y aceptar electrones motivo por el cual son más rápidas en encontrar la estabilidad en el enlace químico.

En los descriptores de reactividad local se pudo determinar el sitio selectivo a partir del potencial químico. Se muestra que los sitios donde se puede llevar a cabo la ruptura son en la especie radicálica intermedia y la durmiente de la primera ruta con estireno.

Con base en los resultados termoquímicos, la entalpia proporcionó información cuando se llevan a cabo las reacciones al absorber y liberar calor en el proceso de adición-fragmentación, se observó que en la Reacción 3 (reacción de inicio de la polimerización RAFT) y en la Reacción 4 (reacción de los radicales) es más factible que se lleve la reacción de equilibrio.

Respecto a la energía libre de Gibbs, reveló que la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción de adición-fragmentación, de acuerdo con los resultados de las reacciones de inicio, así como las reacciones de los radicales, es más factible que las reacciones de fragmentación liberen energía.

La velocidad de la constante de equilibrio mostró el momento en que los reactivos y productos dejan de cambiar, de los resultados se pudo observar que a constantes de equilibrio altas implica una constante de fragmentación baja, por lo tanto, existe un incremento en la retardación de las reacciones paralelas como son los aductos.

En las constantes de equilibrio mostró lo comentado anteriormente debido a que en las reacciones de adición-fragmentación, al tener un valor menor, los reactivos son menores por lo que sólo reaccionaron una parte de los productos en las reacciones de inicio, mientras que en las reacciones de los radicales las constantes de equilibrio mostraron la misma tendencia.

4.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para poder corroborar los datos obtenidos de la simulación del proceso de polimerización vía RAFT, se desarrolló la caracterización de las muestras por medio de FTIR, TGA, DSC y MET.

4.5.1 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia por transformada de Fourier fue usada en este trabajo para determinar el estudio de la interacción química entre el monómero estireno (St) y ácido acrílico (AA) con el agente de transferencia ASTBG y las nanopartículas de sílice.

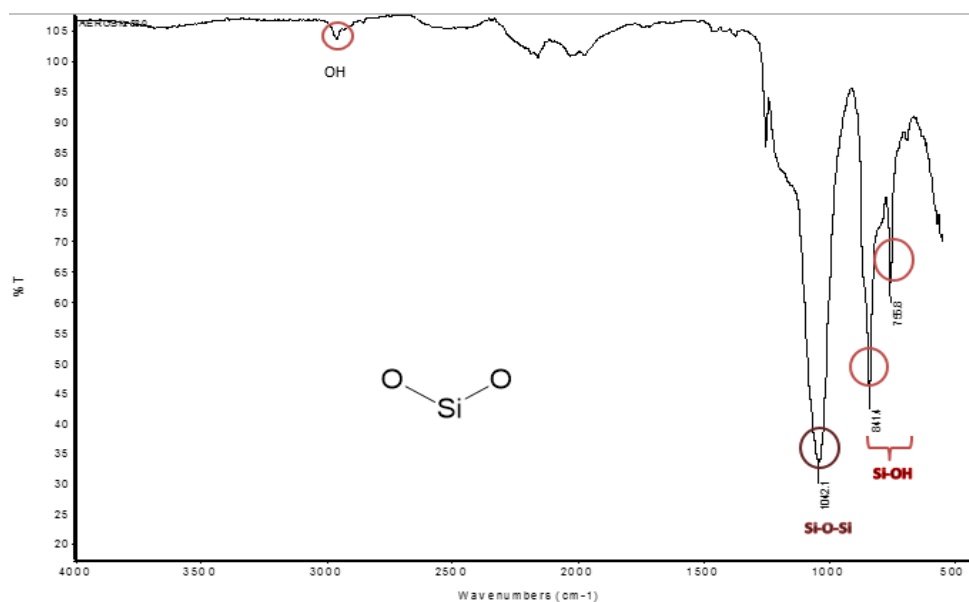


Figura 4.1 Espectro de Infrarrojo de Nanopartículas de Sílice (Aerosil 380).

El espectro de infrarrojo del Aerosil 380 se presenta en la Figura 4.1. Se pudo observar una banda característica a 3000 cm⁻¹ que corresponde a la frecuencia de vibración O-H. Se observó una banda a 1042 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo Si-O-Si, y otra en 841 cm⁻¹ asignada a la vibración del grupo Si-OH. Bandas similares se observan en algunos trabajos ya reportados. [9]

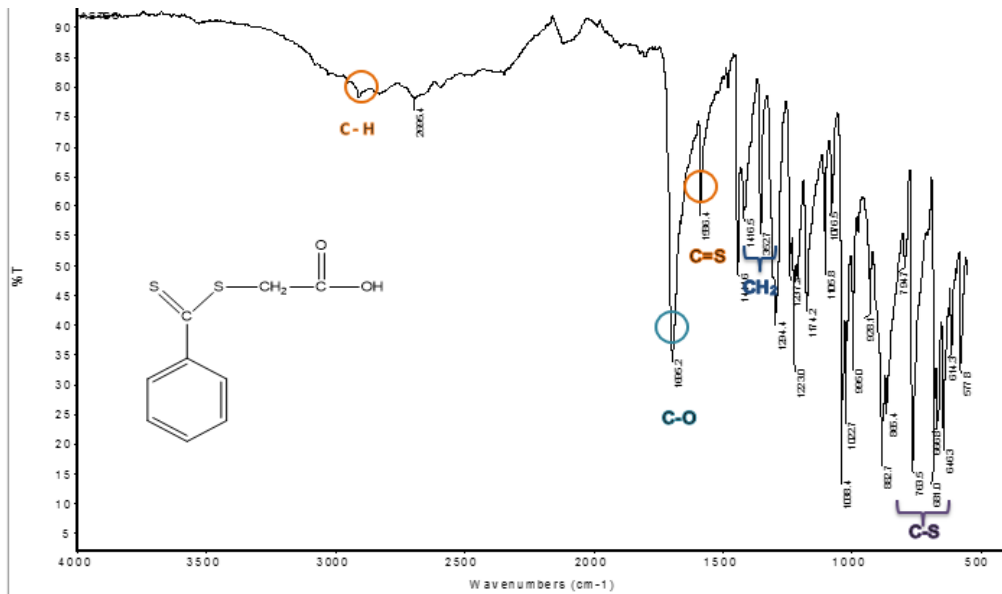


Figura 4.2 Espectro de Infrarrojo del Agente de Transferencia (ASTBG).

En la Figura 4.2 se muestra el espectro infrarrojo del ASTBG; en éste, se muestra una banda en 1695 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones del grupo carbonilo C=O. Además, se observa una banda en 1416 cm⁻¹ y otra en 1352 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tipo tijereteo (*scissoring*) y aleteo (*wagging*) de enlaces C-H grupo metilo (CH₂), y una banda de vibración de estiramiento a 1586 cm⁻¹ que corresponde al enlace C=S (tiocarbonilo).

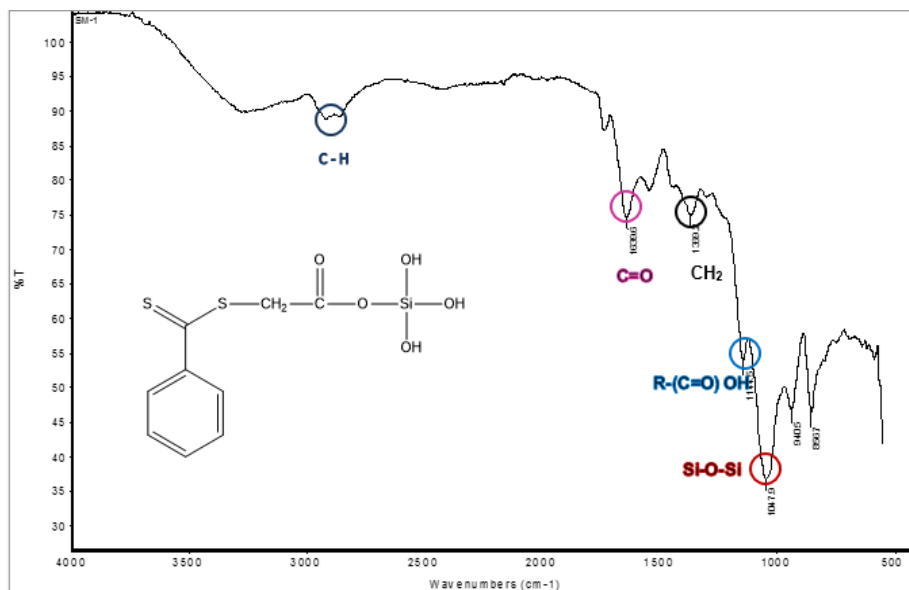


Figura 4.3 Espectro de infrarrojo del ASTBG con nanopartículas de sílica (ASTBG + Si)

En la Figura 4.3 se muestra el espectro del agente de transferencia con nanopartículas de sílica, denominada SM1. Se observa que el espectro tiene una banda en 1048 cm^{-1} correspondiente al grupo O-Si-O; además, bandas en 1145 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} característica del agente de transferencia. Estas bandas indican que el ASTBG se modificó.

Se puede observar que en el espectro de la muestra SM1, se indican bandas características tanto de las nanopartículas de sílice como del agente de transferencia, mostrando que si se llevó a cabo la reacción de estas dos moléculas.

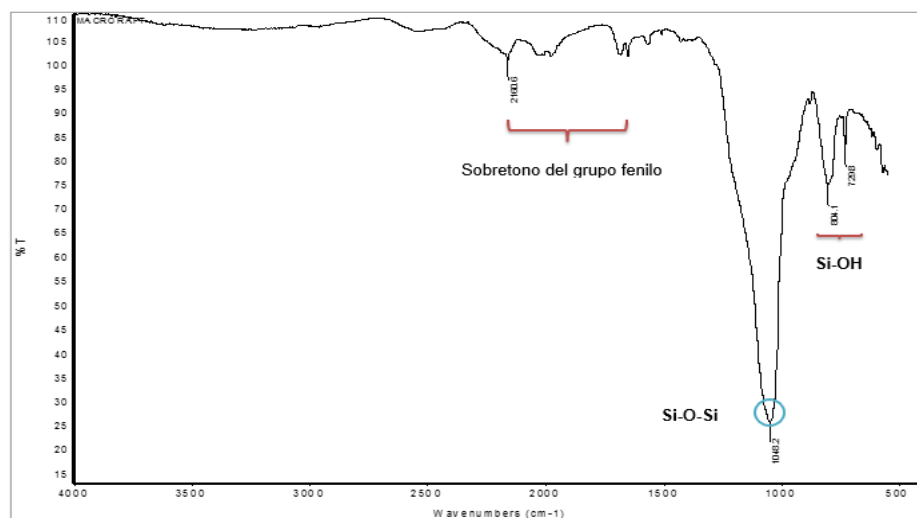


Figura 4.4 Espectro de infrarrojo del ASTBG con el AA (MCTA-AA)

El espectro de infrarrojo de la reacción del ASTBG con el AA (MCTA-AA), por polimerización en solución, se presenta en la Figura 4.4. Se observa una banda en 1048 cm^{-1} correspondiente al grupo Si-O-Si de la sílice. En este espectro no se aprecian bandas de los grupos fenilo o tiocarbonilo. Lo que parece indicar que sólo hay sílice y no hubo la formación de la especie MCTA-AA.

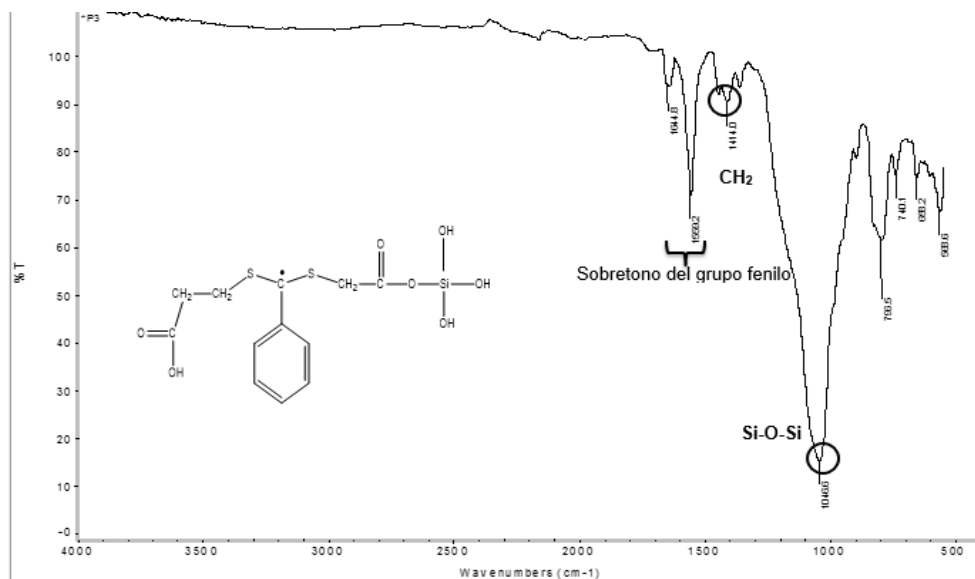


Figura 4.5 Espectro de infrarrojo del MCTA-AA-Si.

En la Figura 4.5 se muestra el espectro de infrarrojo del MCTA-AA funcionalizado con Aerosil 380 por esterificación para obtener el primer bloque del copolímero AA. Se observa en el espectro una banda característica del grupo Si-O-Si a 1047 cm^{-1} . Además, se muestra una banda de estiramiento del enlace CH_2 en 1414 cm^{-1} . Y una banda característica del sobretono del grupo fenilo en 1559 cm^{-1} . Estas bandas indican la formación de MCTA-AA-Si así como también se indica que no hay la formación del MCTA-AA.

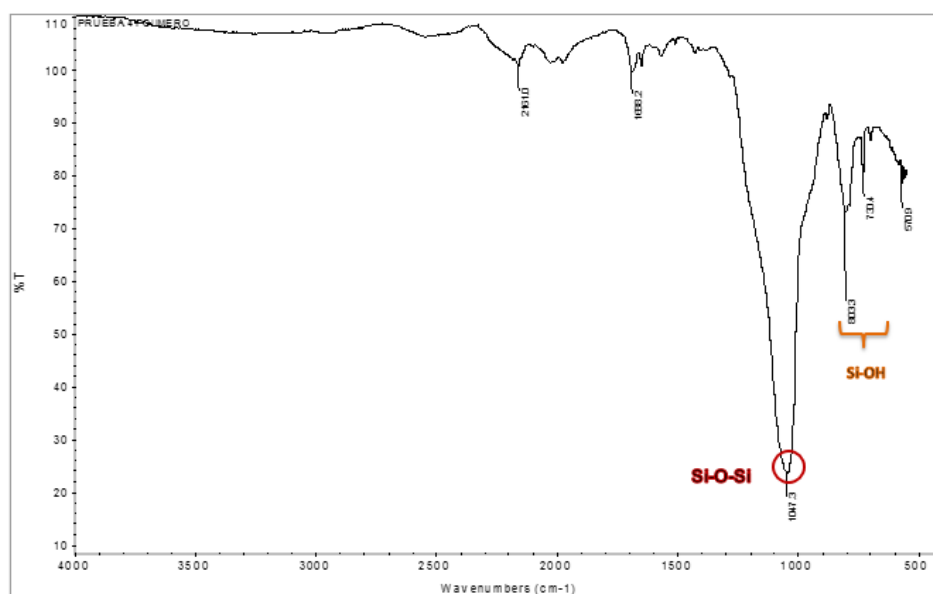


Figura 4.6 Espectro de infrarrojo del MCTA-AA con Estireno

En la Figura 4.6 se presenta el espectro de la reacción MCTA-AA + St por polimerización en solución. Se puede observar en el espectro una banda característica del grupo Si-O-Si a 1047 cm^{-1} . Con referencia a la información obtenida del espectro, no es posible observar las señales características del St lo cual indica que el monómero no se adicionó al MCTA-AA. No se adicionó el St esto debido a que durante la polimerización y obtención del copolímero se perdió el agente RAFT.

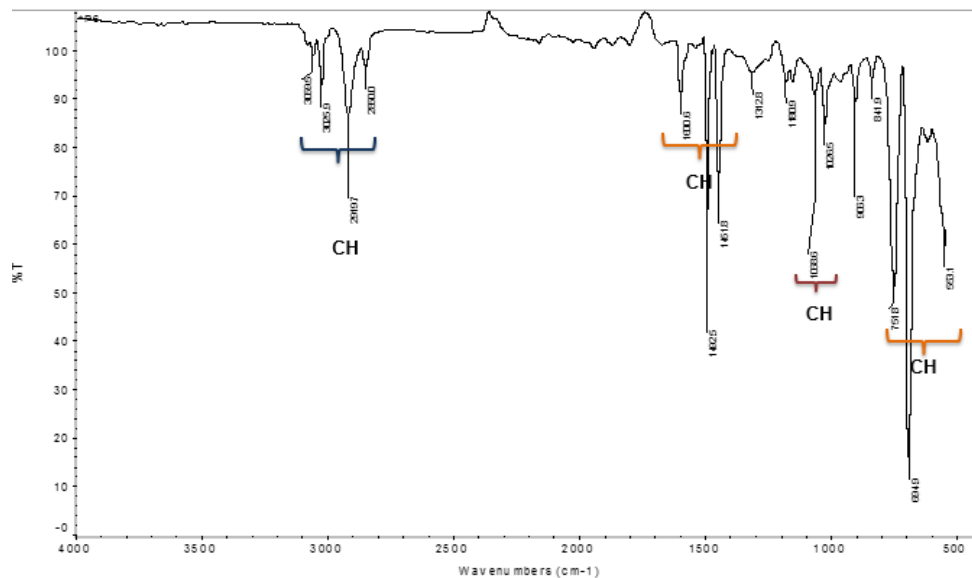


Figura 4.7 Espectro de infrarrojo del Poliestireno

En la Figura 4.7, se muestra el espectro del poliestireno que fue sintetizado por polimerización en masa. Se aprecian las bandas características de los enlaces a 3025 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} , 1493 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 906 cm^{-1} , 751 cm^{-1} , 695 cm^{-1} , 567 cm^{-1} , son atribuidos a la vibración del C-H del grupo aromático, C-H de la vibración asimétrica del grupo CH_2 , C-C del anillo en el plano, C-H de la vibración simétrica del grupo CH_2 , C-H de la vibración de estiramiento del anillo en el plano, C-H vibración de flexión en el plano y C-H fuera del plano de vibración del anillo, respectivamente. En el espectro también se observó un pequeño pico en 1068.8 cm^{-1} que podría ser referido a la sílice (Si-O-Si). La reducción en la intensidad de los picos es por la presencia de una mayor concentración de PS. [58]

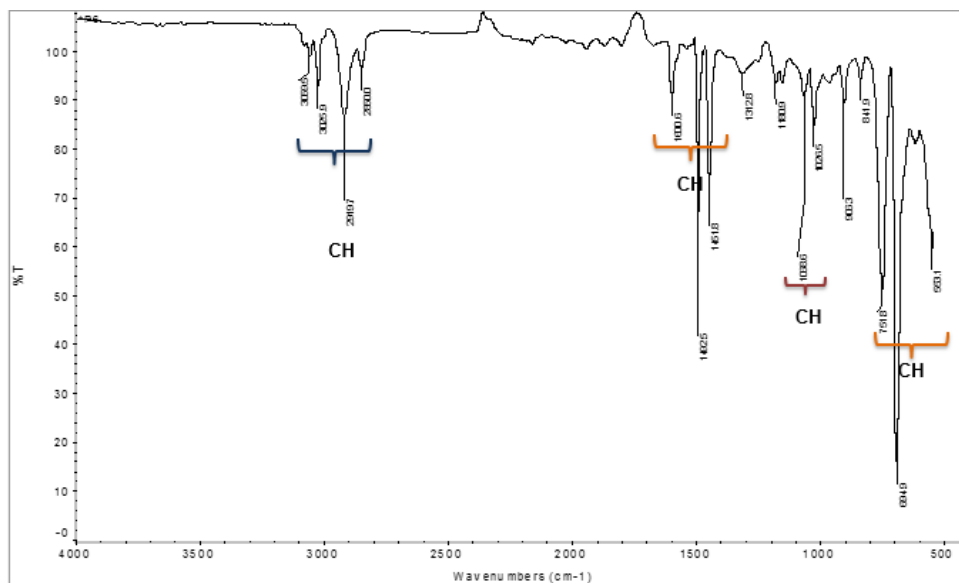


Figura 4.8 Espectro de infrarrojo del MCTA-Estireno

En la Figura 4.8 se muestra el espectro infrarrojo del MCTA-St primer bloque del copolímero St-AA por polimerización en solución. Se observa en el espectro la banda característica a 3059 cm^{-1} , 3026 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 906 cm^{-1} , 752 cm^{-1} , 695 cm^{-1} , 553.1 cm^{-1} , son atribuidos a la vibración del C-H del grupo aromático, C-H de la vibración asimétrica del grupo CH_2 , C-C del anillo en el plano, C-H de la vibración simétrica del grupo CH_2 , C-H de la vibración de estiramiento del anillo en el plano, C-H vibración de flexión en el plano y C-H fuera del plano de vibración del anillo, respectivamente. Se pudo observar una banda característica a 1068 cm^{-1} del grupo Si-O-Si.

4.5.2 Pruebas térmicas

4.5.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue usado para estudiar la variación de la masa en función de la temperatura de las especies involucradas en el proceso de síntesis de polimerización vía RAFT, proporcionando información sobre la estabilidad térmica y composición gravimétrica. [38]

En la Figura 4.9 se muestra el termograma TGA/DTG correspondiente al agente de transferencia ASTBG. Como se puede observar, el ASTBG sufre una degradación térmica que comienza a los 100°C, relacionada con la pérdida de agua, así como de los compuestos orgánicos (grupo ácido carboxílico y tioésteres), y una pérdida de masa total de 98.61%. En el DTG, se observa la derivada de la masa en función del tiempo, indicando que el ASTBG alcanzó la temperatura a la cual ocurre la descomposición máxima a los 222.56 °C

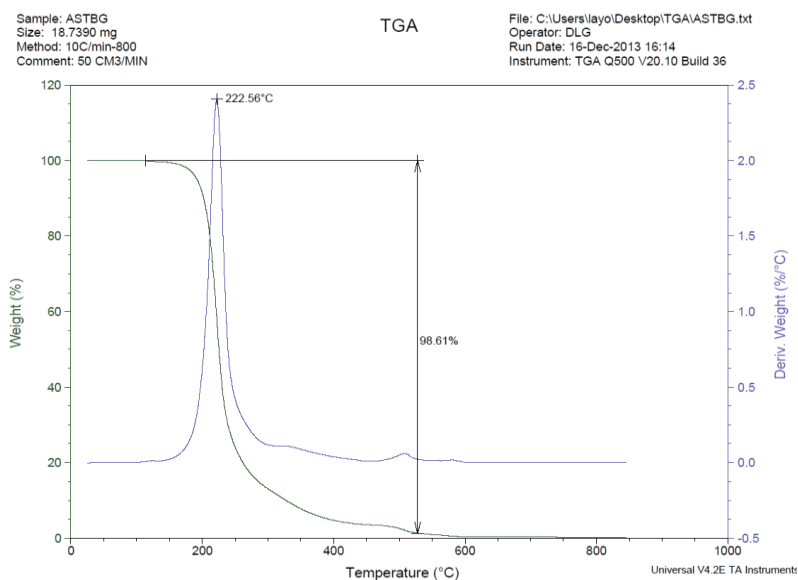


Figura 4.9 TGA/DTG Agente de Transferencia (ASTBG)

En la Figura 4.10 se muestra el termograma TGA/DTG del Aerosil 380. El Aerosil 380 muestra una pérdida de agua de 1.66% w/w a temperaturas inferiores a 200°C. Esto es porque el Aerosil 380 es una sustancia hidrofílica con grupos Si-

OH en la superficie. En el DTG, se muestra que el Aerosil 380 tiene una pérdida de masa inicial que ocurre en dos etapas, la primera se presenta a una temperatura inferior a 100°C, el agua probablemente es adsorbida físicamente, mientras que, a temperaturas entre 100°C y 200 °C, el agua probablemente se adsorbe químicamente a través de puentes de hidrógeno en el Si-OH en la superficie, y el proceso de desorción es más difícil. Entre 200°C y 400°C, hay una pérdida de masa asociada con la condensación de los grupos silanol y la formación de enlaces de siloxano en la superficie. Este proceso se produce en dos pasos, el primero entre 200°C y 300°C corresponde a la condensación de los grupos silanol en la superficie que se unen previamente por puentes de hidrogeno, y requieren menor energía para su condensación, el segundo paso, entre 300°C y 400°C, se produce entre grupos silanol que no tienen ningún tipo de interacción y requieren mayor energía para su condensación. Por último, el Aerosil 380 muestra una transición a una temperatura próxima a 600°C, correspondiente a la formación de enlaces de siloxano. A temperaturas cercanas a 800°C, la superficie de la sílice se vuelve libre de grupos OH y la concentración de puentes de siloxano aumenta considerablemente. Por lo tanto, la superficie de la sílice se cubre por grupos Si-O-Si. [39]. La sílice se mantiene, ya que su punto de fusión es de 1600°C. Esto se ha reportado, por ejemplo, por Sharmin y *col.* [10], y Florea y *col.* [12]

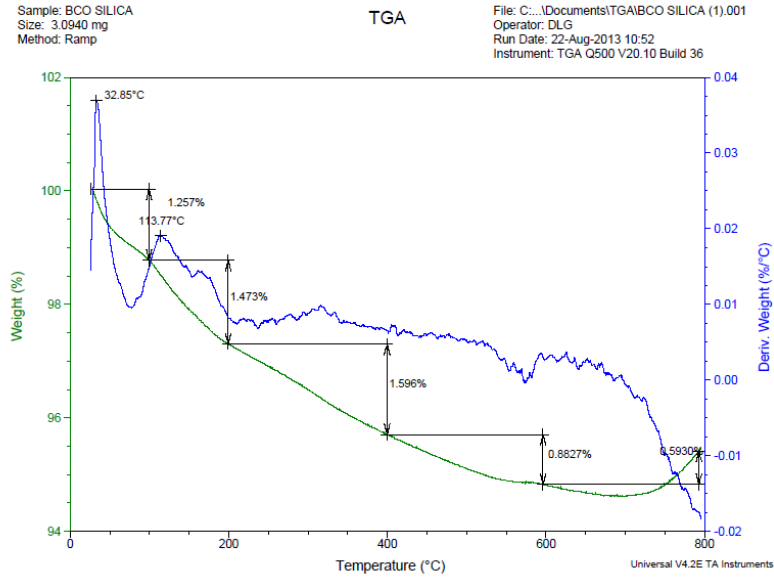


Figura 4.10 TGA/DTG Nanopartículas de sílica (AEROSIL 380)

En la Figura 4.11, se muestra el termograma TGA/DTG del agente de transferencia modificado con nanopartículas de sílica (SM1), donde existe una pérdida de peso total del 20%, lo cual indica la descomposición de la parte orgánica de la reacción en un intervalo de 32°C a 800°C, es decir, al adicionarse el componente inorgánico (nanopartículas de sílica) al agente de transferencia, las nanopartículas de sílice se mantienen invariables a los cambios de temperatura. En el DTG, se observa una pérdida de masa inicial que corresponde a la pérdida de agua adsorbida en un intervalo de temperatura de 32.5°C a 100°C, seguida de una pérdida de agua cristalina entre temperaturas de 200°C a 400°C; a 228.23°C, indica el inicio de la descomposición del ASTG y a 441.86°C se observa que se evapora completamente agente de transferencia de la sílica. Por último, a partir de los 600°C la sílica permanece estable.

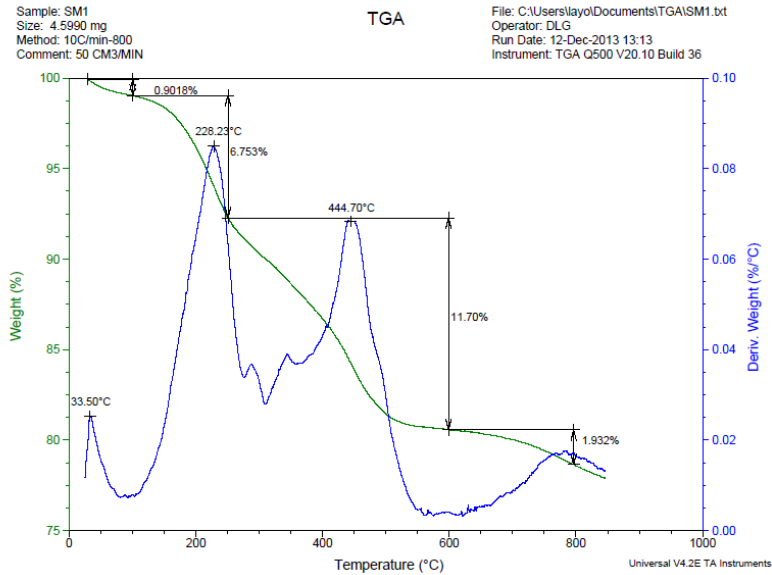


Figura 4.11 TGA/DTG Agente de transferencia con nanopartículas de sílica (ASTBG + Si).

En la Figura 4.12 se muestra un termograma TGA/DTG del MCTA-AA (P3). En el DTG se observan 3 pérdidas de peso que se encuentran en un intervalo de 65°C a 738 °C. La primera pérdida se asocia con la descomposición del enlace C–S durante el proceso de calentamiento correspondiente al agente de transferencia (ASTBG) a 184.75°C; la segunda pérdida de peso se atribuye a la evaporación del agua cristalina de 200°C a 400°C, y a 470.22°C, se atribuye a la degradación del ASTBG, y finalmente, la última pérdida de peso se asocia con la cantidad de sílica estable a partir de 600°C. [36]

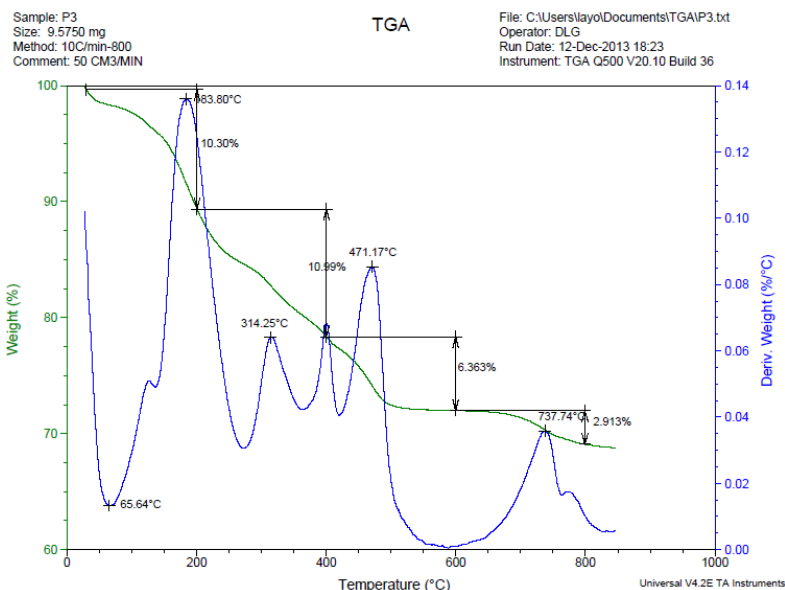


Figura 4.12 TGA/DTG del ASTBG con el AA (MCTA-AA)

En la Figura 4.13 se presenta un termograma TGA/DTG, donde existe una pérdida del 24% del peso similar a lo que sucede en el TGA/DTG del agente de transferencia modificado con nanopartículas de sílica (SM1), ver Figura 4.12. El peso restante está relacionado con la sílica, ya que es un sólido inorgánico cristalino, con un punto de fusión de 1600°C. En comparación con la curva de DTG, se observan 3 pérdidas de peso en un intervalo de temperaturas de 30°C a 800 °C. La primera pérdida de peso está asociada a la evaporación del agua adsorbida a temperaturas a 100°C. Posteriormente, a 227.28°C se descompone el ASTBG. Entre 200°C y 400°C, se indica la evaporación del agua cristalina, seguida del desprendimiento del agente de transferencia completamente de la sílica a 483.46°C. Por último, a partir de los 600°C se observa la sílica estable. Por lo tanto, el termograma indica que se injertó el agente de transferencia, pero no reacciono con el monómero de St, posiblemente quedó algo mínimo que reaccionó, pero el IR (Figura 4.5) no lo detecta, por lo que no se llevó a cabo la reacción. [36]

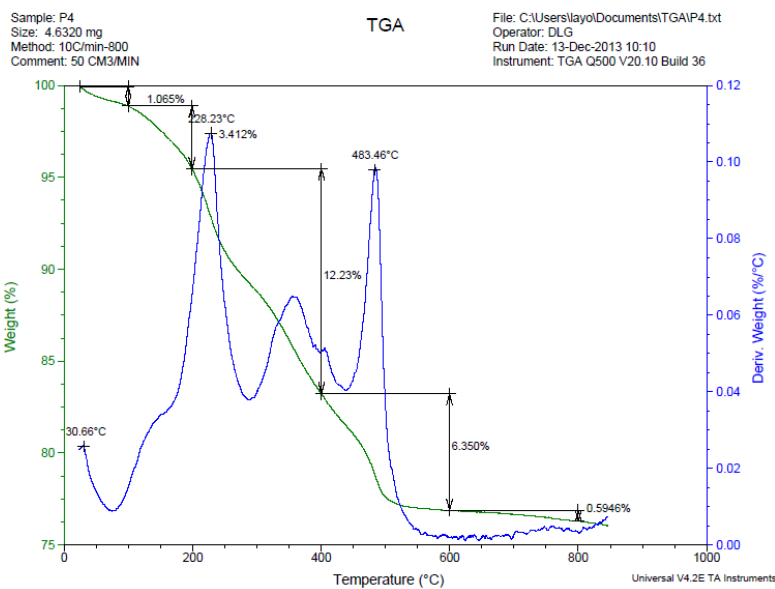


Figura 4.13 TGA/DTG del MCTA-AA con Estireno (MCTA –AA+ St)

En las Figuras 4.14 y 4.15 se muestran los termogramas TGA/DTG de las muestras P5 y P6 respectivamente. Indicando que en ambas muestras se descompone el agente de transferencia (ASTBG) completamente debido a que hay una pérdida del 99.35% y 98.44% w/w correspondientemente. En los DTG, se observa la pérdida de peso a temperaturas de 400°C a 500°C asociada al desprendimiento del agente de transferencia completamente de la sílica, y a temperaturas de 500°C a 800°C indica la presencia de la sílica estable. [37]

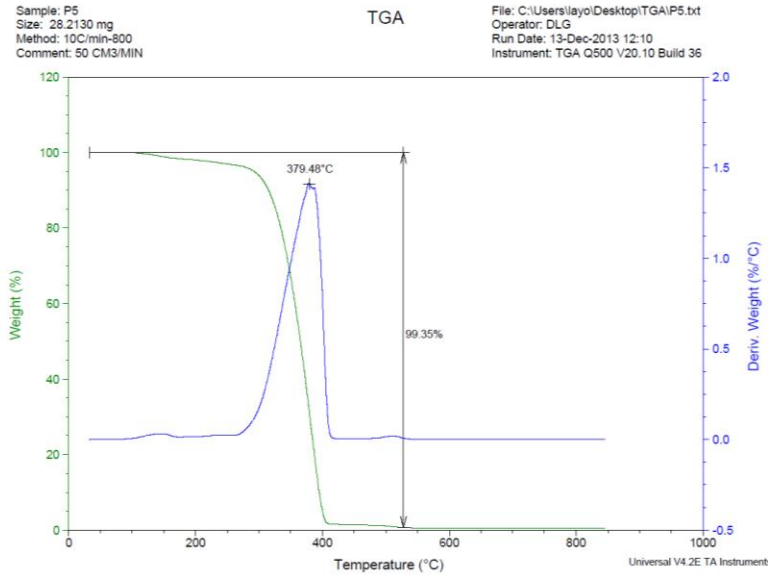


Figura 4.14 TGA/DTG del Poliestireno

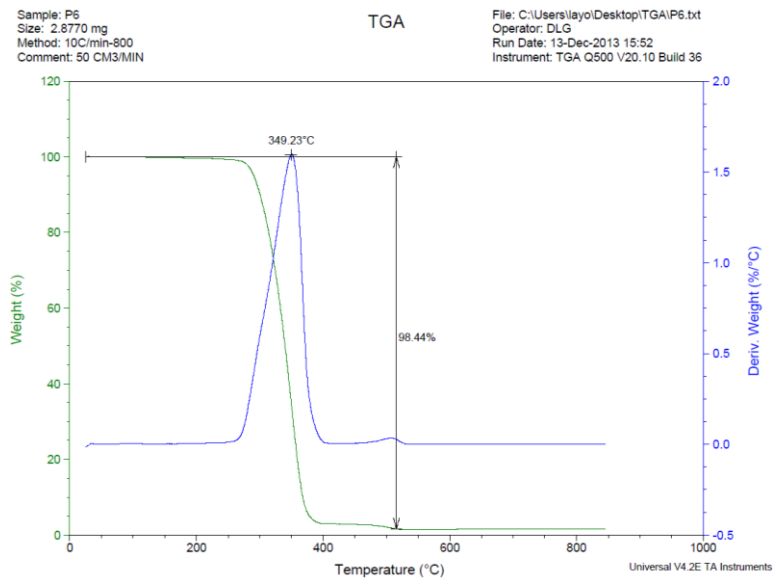


Figura 4.15 TGA/DTG del MCTA-Estireno (MCTA-St)

En el TGA/DTG de la muestra SM1, se presentan picos característicos del Aerosil 380 y del ASTBG, esto indica que no hubo la adición de los mismos (ver Figura 4.11). En el TGA/DTG de las muestras P3 y P4, se presentan picos característicos del ASTBG, así como pequeños picos de la sílice, indicando que sólo se pegó el ASTBG y que no reaccionó con el St (ver Figuras 4.12 y 4.13). Y en los TGA/DTG de las muestras P5 y P6 se observa que sí se llevó a cabo la reacción formándose el Poliestireno (ver Figuras 4.14 y 4.15). Por lo tanto, es posible argumentar que la mejor ruta de síntesis es la segunda donde se forma el copolímero St-*b*-AA.

4.5.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas [33].

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC.

Los termogramas se obtuvieron utilizando un calorímetro diferencial de barrido (Thermal Analyst 2100, TA Instruments). Todas las muestras se corrieron sobre el mismo ciclo de calentamiento a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y bajo atmosfera de aire. El proceso de DSC consta de tres etapas, dos de calentamiento y una de enfriamiento: primeramente, las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 180°C para eliminar la historia térmica; en segundo lugar, se enfriaron a 40°C y finalmente se calientan a 200°C . Cabe mencionar que los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) se tomaron desde el segundo proceso de calentamiento.

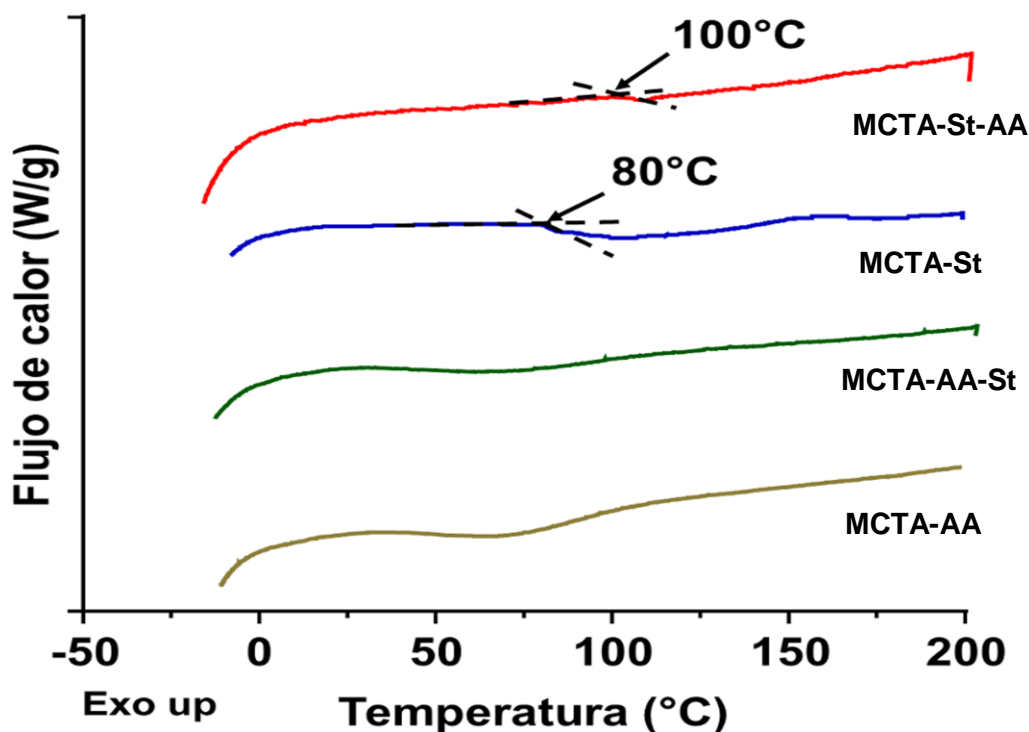


Figura 4.16 Trazas de DSC de MCTA-AA, MCTA-AA-St, MCTA-St y MCTA-St-AA.

En la Figura 4.16 se muestran los termogramas DSC de las muestras denominadas P3(MCTA-AA), P4(MCTA-AA-St), P5(MCTA-St) y P6 (MCTA-St-AA). En los especímenes P3 y P4, se muestran en cada caso una transición cercana a los 35°C. En el DSC, así como en el TGA, no mostró evidencia de la presencia de polímero, sólo la presencia del agente de transferencia. Lo que indica que en esta primera etapa de síntesis el AA y el agente de transferencia no reaccionaron; consecuentemente, no hubo copolimerización cuando se intentó adicionar el monómero St (P4). Esto se debe a que el grupo funcional tiol del agente de transferencia tiende a reaccionar más rápidamente con radicales nucleofílicos que con radicales electrofílicos. [40]

Los termogramas de la Figura 4.16 corresponden a las especies P5 y P6 obtenidas mediante la segunda ruta de síntesis. Se observa, primeramente, una temperatura de transición vítrea de 80°C (P5); esta transición evidencia la formación del poliestireno, lo que indica que, a través de esta segunda ruta, sí

ocurre la polimerización del St controlada por el agente RAFT modificado con nanopartículas de sílica. En el siguiente termograma (P6), se observa una Tg en 100°C. Tal aumento, respecto a lo observado en P5, se atribuyó al aumento de la masa molar producto de la adición del ácido acrílico sobre las cadenas de poliestireno generadas en la etapa anterior. Es decir, la nueva especie corresponde a un copolímero poli (estireno-*b*-ácido acrílico). Por lo tanto, de acuerdo con los DSC, se puede concluir que la mejor ruta de síntesis es la segunda, ya que se llevó a cabo la copolimerización mientras que en la primera ruta no se produjo. La ruta RAFT no fue favorable con el ácido acrílico, debido a que éste se disuelve en agua, y el grupo ácido carboxilo es fácilmente ionizado, perdiendo un protón y adquiriendo una carga negativa. Consecuentemente, al combinarse con ellos mismos por reacción a través de sus dobles enlaces forman el homopolímero PAA, adquiriendo un comportamiento polielectrolítico, razón por la cual la primera ruta de síntesis falló. [39]

4.5.3 Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad. La distribución heterogénea de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales. [34]

En la Figura 4.17 se observa una micrografía TEM de la sílica modificada con el agente de transferencia RAFT (ASTBG). En esta se muestra la presencia del Aerosil 380.

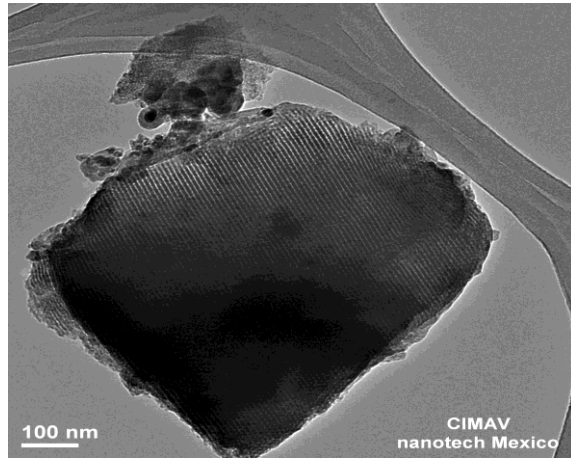


Figura 4.17 Micrografía TEM Alta Resolución de Sílica Modificada.

En la Figura 4.18, se muestra una micrografía obtenida por TEM de la sílica modificada por esterificación.

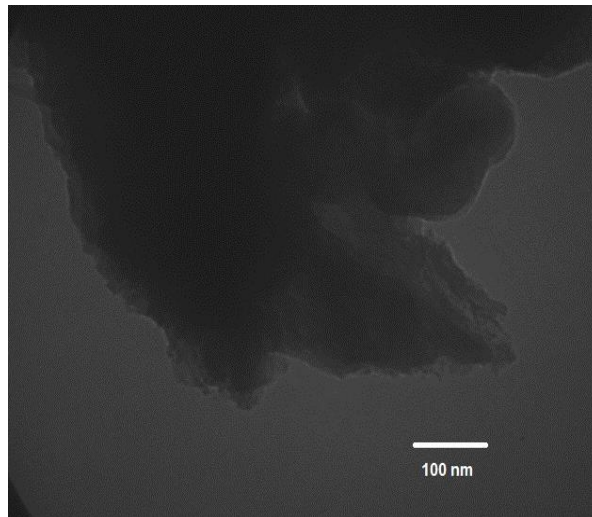


Figura 4.18 Micrografía TEM de Sílica Modificada.

En la Figura 4.19 se muestra la sílica modificada (SM1) por el proceso de esterificación, la cual consistió en adicionar Aerosil 380 y un agente RAFT (ASTBG).

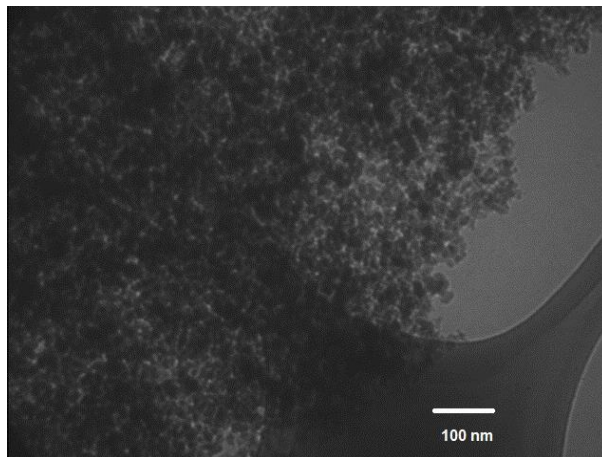


Figura 4.19 Micrografía TEM Sílica Modificada.

En la Figura 4.20, se observa una micrografía obtenida por TEM. En esta se muestra la sílica modificada (SM1) por el proceso de esterificación. Se utilizaron las mismas condiciones, diferente magnitud.

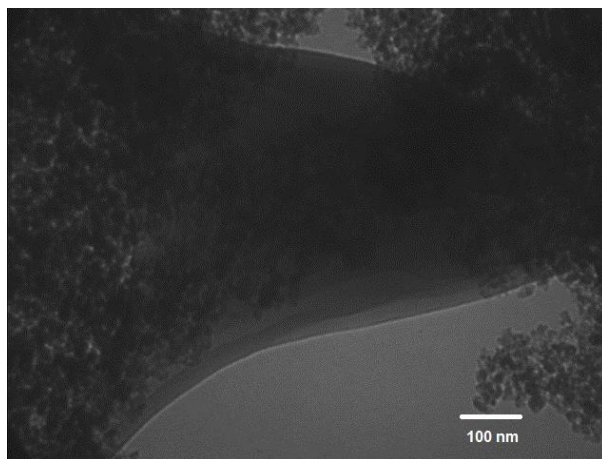


Figura 4.20 Micrografía TEM Sílica Modificada.

En la Figura 4.21 , se observa una micrografía obtenida por TEM. En esta se muestra la funcionalización del MCTA-AA adicionando la silica modificada (SM1). En esta micrografía se observa solamente la silica.

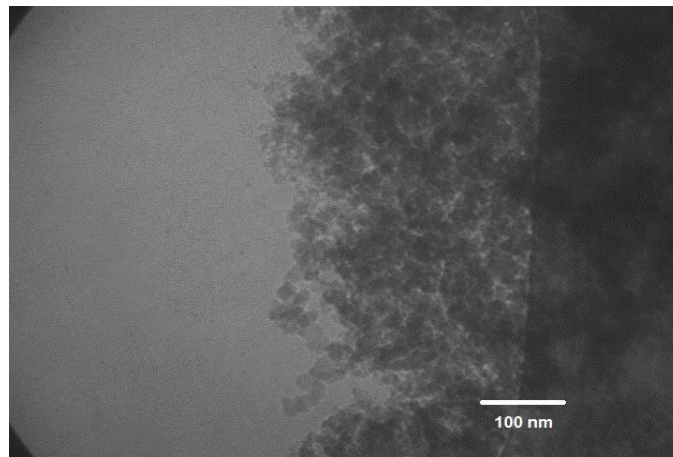


Figura 4.21 Micrografía TEM MCTA-AA.

En la Figura 4.22 se observa una micrografía obtenida por TEM. En esta se muestra el MACTA-AA+Si adicionandosele el monomero St, por polimerización en solución. En esta micrografía se muestra la presencia solo de la silica, por lo que el St no se adjuntó durante el proceso, no hubo reacción.

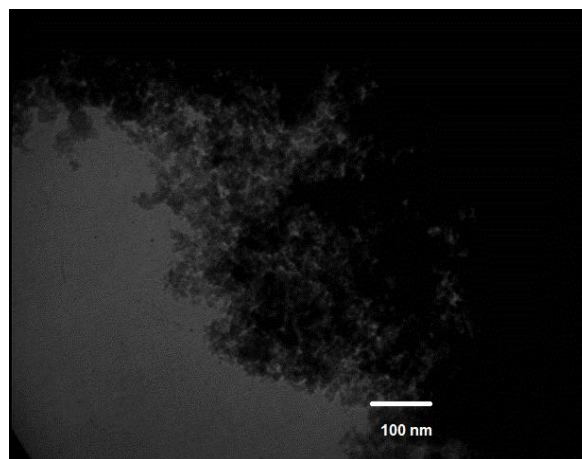


Figura 4.22 Micrografía TEM MCTA-AA-St.

En la Figura 4.23, se observa una micrografía TEM. En esta se muestra el MCTA-St +Si adicionandole el AA por polimerización en solución. En esta se ve a la silica envuelta en una matriz polimerica.

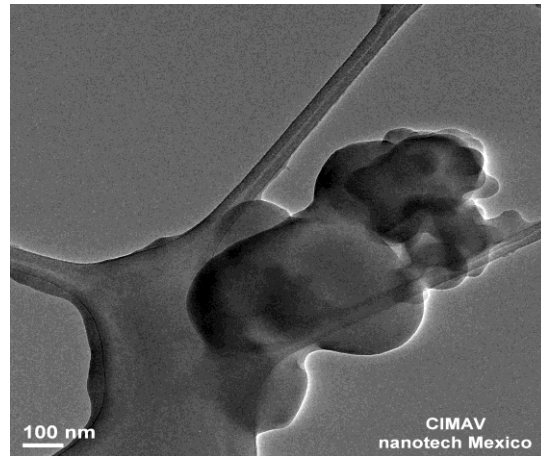


Figura 4.23 Micrografía TEM MCTA- St-AA.

CONCLUSIONES

En la etapa de simulación, se desarrollaron las estructuras moleculares correspondientes a cada una de las etapas del proceso de síntesis de polimerización vía RAFT, las cuales se optimizaron por medio del software Gaussian 03, el cual permitió conocer los descriptores de reactividad global y local, así como la parte termoquímica de las reacciones de adición fragmentación. Dicho estudio dio como resultado que la Reacción 3 (AA+ASTBG) muestra más rápidamente una estabilidad de equilibrio debido a que la molécula es más pequeña y no requiere mayor energía para reaccionar. Por lo tanto, las reacciones requieren menor contenido energético para que se favorezca la formación de los aductos para que estos, a su vez, se fragmenten y se produzcan los radicales propagantes y las cadenas durmientes hasta la obtención de los homopolímeros y copolímeros, como es el caso de la Reacción 3 (AA+ASTBG). Esto fundamentó el comportamiento de las reacciones y permitió corroborar lo obtenido por la parte experimental. Referente al desarrollo teórico, se observó que en la Ruta 1 (AA-St), correspondiente a la Reacción 3, es la ruta que se lleva más rápidamente, debido a que la molécula es más pequeña en comparación con la ruta de 2 (St-AA).

En la etapa del desarrollo experimental, se funcionalizó el agente de transferencia con nanopartículas de sílica para obtener copolímeros en bloque usando dos rutas de síntesis con monómeros de ácido acrílico y estireno como primera ruta, y una segunda ruta de monómero estireno y ácido acrílico, las cuales se caracterizaron por espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y por microscopia electrónica de transmisión, indicando que al llevarse a cabo la síntesis de polimerización RAFT correspondiente a las dos rutas (AA-St (R1) y St-AA (R2)), la Ruta 2 mostró más estabilidad de equilibrio, mientras que la Ruta 1 no polimerizó.

Finalmente, como resultado del estudio de la simulación computacional, así como del desarrollo experimental, podemos concluir que fue posible obtener copolímeros en bloques modificando el agente de transferencia a partir de la

adición de nanopartículas de sílice por medio del proceso de polimerización RAFT. Además, la investigación permitió analizar y determinar la mejor ruta de síntesis para obtener copolímeros en bloque modificados con nanosílica, donde se encontró que la mejor ruta de síntesis es la que involucra inicialmente al estireno en la polimerización con el agente de transferencia modificado.

RECOMENDACIONES

- En cuanto al sistema experimental, se deben tomar en cuenta los factores que pueden alterar la temperatura de transición vítrea.
- Se deben de estandarizar los parámetros del desarrollo experimental, seguir una secuencia respecto a la técnica.
- Es importante determinar si se obtuvo el copolímero por medio de un estudio de resonancia magnética para corroborar si el agente de transferencia RAFT está pegado a la cadena polimérica o si sólo se encuentra disperso o ni siquiera reaccionó.
- En trabajos futuros, es importante darle seguimiento al desarrollo de la aplicación hacia los modificadores reológicos en causado hacia la industria de pinturas y concretos, así como realizar la caracterización correspondiente en la obtención de los mismos.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Ribes, A., Vilaplana F., Contat, L.; “Cuaderno Guia 1, Aspectos fundamentales de los polímeros, Degradación y reciclaje de plásticos”; Editorial UPV; pagina 69-70; 2008.
- [2] Wang, J.; Matyjaszewski, K.; Controlled/” Living” Radical Polymerization. Aton Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614.
- [3] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P.; Polymerization process and polymers produced thereby. U.S. Patent 4, 581,429, 1986.
- [4] Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C. L.; Berge, C. T.; Fryd, M.; Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers. Macromolecules 1995,28, 5381.
- [5] Rodríguez-Sánchez, I.; Evaluación Teórica de Agentes de Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible (RAFT) empleando cálculos DFT; Tesis de Doctorado; Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, S.C., Posgrados en Ciencia de los Materiales; 29 de marzo del 2009.
- [6] Billmeyer, F.; Ciencia de los Polímeros; Ed. Reverté, S.A.; Barcelona, España; 2004. ISBN: 84-291-7048-0
- [7] Grande, C.; Zuluaga, F.; Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: Una revisión del mecanismo y alcance de la técnica; Revista Iberoamericana de polímeros; Volumen 11(6), noviembre de 2010.
- [8] Perrier, S.; Davis, T.P.; Carmichael, A.J., Haddleton, D.M.; Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methacrylate, acrylate and styrene monomers in 1-alkyl-3-methylimidazolium herfluorophosphate; European Polymer Journal 39(2003)417-422; ELSEVIER

[9] Leng, P.B.; Akil, H.M.; Lin, O.H.; Thermal Properties of Microsilica and Nanosilica Filled Polypropylene Composite with epoxy as dispersing Aid; Journal of Reinforced Plastics and Composite 2007 26:761.

[10] Sharmin, K.; Abdalla, M.A.; Aglan, H.A.; Effect of fumed Silica Nanoparticles on the proton conductivity of polyimide phosphoric anhydride membrans; Journal of Elastomers and Plastics, 2014 46:43

[11] Luna, M.R.; Soto, G.J.; Castañeda, P.V.; Lima, E.V.; Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene in the Presence of S-Thiobenzoyl Thioglycolic Acid as RAFT Agent; Chemical Engineering Technology; 2010, 33: 1893-1899

[12] Mihaela, N.; Lungu, F.A.; Vasile, E.; Lovu, H.; The influence of nanosilica functionalization on the properties of hybrid nanocomposites; High Performance Polymers, 2013 25:61.

[13] Koca, M.; Yildirim, G.; Kirilmis, C.; Karaboga, F.; Density Functional Theory Study on the Identification of Pd(Me-Xanthate)₂

[14] Mena, M.E., Torres, L.A., Martínez, M.L., Mena, F.J.; Modelo de transferencia tecnológica basado en nanotecnología para el sector calzado; 7(1987) ,1137-1148 pp.

[15] Enciclopedia del Plástico 2000; Instituto Mexicano del Plástico Industrial; Tomo 3; Tema: Aditivos; Página 177; Centro Empresarial del Plástico S.A. de C.V.; México, D.F.; 1999.

[16] Méndez, J.E.; Introducción a la Ciencia y Tecnología de los Plásticos; Ed. Trillas; México, D.F.; 2010; página 69.

[17] Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, San H, 2008. Toward living radical polymerization. *Accounts of chemical research*, 41(9), pp.1133–42.

[18] Moad, G., 2006. The Emergence of RAFT Polymerization. *Australian Journal of Chemistry*, 59(10), pp.661–662.

- [19]Barner-kowollik, C., 2008. *Handbook of RAFT Polymerization* C. Barner-Kowollik, ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527622757>.
- [20]Boyer, C., Stenzel, M.H. & Davis, T.P., 2011. Building Nanostructures Using RAFT Polymerization. , 49(September 2010), pp.551–595.
- [21]York, A.W., Kirkland, S.E. & McCormick, C.L., 2008. Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: stimuli-responsive drug and gene delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 60(9), pp.1018–36. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18403044> [Accessed May 23, 2013].
- [22]Vega-Rios, A. & Licea-Claveríe, A., 2011. Controlled Synthesis of Block Copolymers containing N-isopropylacrylamide by Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization. *J. Mex. Chem. Soc.*, 55(1), pp.21–32.
- [23] Freire, J.J.; Horta, A.; Simulación de Polímeros; Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas-UNED.
www.uned.es/dpto-fisicoquimica/investigacion/lineas-simulacion.htm
- [24] Quezada Miriel, M.; Luna Mora, R. A; Ávila Castro, A.; Villegas R., A.; Pino Ramos, V. H.; Principios de Estructura de la Materia, Métodos Ab Initio; Universidad Autónoma de México.
- [25] Solá, M.; Principios fundamentales de reactividad química basados en la estructura electrónica de las moléculas; Departament de Química i Institut de Química Computacional, Universitat de Girona, 1701 Girona; 2001.
- [26] Odian, G., 2004. *Principles of Polymerization* Fourth., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [27] Matyjaszewski, K., 1996. Controlled Radical Polymerization K. Matyjaszewski, ed. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(6), pp.769–776.
- [28] Frish, A.; Dennington, R.D.; Keith, T.A.; Nielsen, A.B.; Holder, A.J.; Manual Version 3.0, Printed in the USA; Gaussian Inc., 2003.

- [29] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.; Principios de Análisis Instrumental; Sexta Edición; Ed. Cengage Learning; México, D.F.;2008.
- [30] Seymour, R.B.; Carraher, C.E.; Introducción a la química de polímeros; Ed. Reverté, S.A.; Barcelona, 2002; pág. 142, pág. 153.
- [31] Maron, S.H.; Prutton, C.F.; Fundamentos de Fisicoquímica; Ed. Limusa; México, D.F.; 2008; pág. 120.
- [32] Morales Méndez, J.E.; Introducción a la ciencia y tecnología de los plásticos, Ed. Trillas, México, D.F., 2010, página 159.
- [33] Suriñach Ach, S.; Baro, D.M.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M.T.; La Calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de Materiales; Física de Materials, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra; Bol., Soc., Esp. Ceram. Vidr. 31(1992) I, 11-17
- [34] Muñoz Guerra, S.; Microscopia Electrónica de Transmisión y Difracciones de Electrones de Polímeros; ETSIIB. Universidad Politécnica de Catalunya; Bultll. Soc. Cat. Cién., Vol. XI, 1991
- [35] Echeverrie, M.; Giraldo, L.F.; López, B.L.; Síntesis y Funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica; Scientia et Technica Año XIII, No 36, septiembre de 2007; Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- [36] Hua, D.; Tang, J.; Jiang, J.; Gu, Z.; Dai, L.; Zhu, X.; Controlled grafting modification of silica gel via RAFT polymerization under ultrasonic irradiation; Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 402-406,
- [37] Liu, C.H.; Pan, C.Y.; Grafting polystyrene onto silica nanoparticles via RAFT polymerization; Polymer 48 (2007) 3679-3685
- [38] Sierra Alonso, I.; Pérez Quintanilla, D.; Gómez Ruis, S.; Morante Zarcero, S.; Análisis Instrumental; Netbiblo, 2009.

[39] Rodríguez Quirós, H.A.; Casanova Yepes, H.F.; Effect of the functionalization of silica nanoparticles as a reinforcing agent on dental composite materials; Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia; No. 75 pp. 36-44, June, 2015.

[40] Cáceres Montenegro, G.; Síntesis controlada de poli (ácido acrílico) de baja masa molar en condiciones de operación seguras; Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química.

[41] Negrete Herrera, N.L.; Síntesis y Caracterización del poli (ácido acrílico) de bajo peso molecular; Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa; División de ciencias básicas e ingeniería, Área de Química Analítica.

[42] Matyjaszewski, K. 1996. Controlled Radical Polymerization. Current Opinion in Solid State & Materials Science. 1:769 - 776.

[43] Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, C., Moad, L., Moad, G., Rizzardo, E. y Thang, S. H. 1998. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. Macromolecules. 31:5559-5562.

[44] Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, Y. K., Moad, G. y Thang, S. H. 1999. Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents. Macromolecules. 32:6977-6980.

[45] Barner-Kowollik, C., Vana, P., Quinn, J. F. y Davis, T. P. 2002. Long - Lived Intermediates in Reversible Addition-Fragmentation Chain - Transfer (RAFT) Polymerization Generated by γ Radiation. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 40:1058-1063.

[46] Vana, P., Davis, T. P. y Barner-Kowollik, C. 2002. Easy Access to Chain-Length-Dependent Termination Rate Coefficients Using RAFT Polymerization. Macromolecular Rapid Communications. 23:952-956.

- [47] Feldermann, A., Stenzel, M. H., Davis, T. P., Vana, P. y Barner-Kowollik, C. 2004. Facile Access to Chain Length Dependent Termination Rate Coefficients via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Influence of the RAFT Agent Structure. *Macromolecules*. 37:2404–2410.
- [48] Coote, M. L. 2004. Ab Initio Study of the Addition–Fragmentation Equilibrium in RAFT Polymerization: When Is Polymerization Retarded. *Macromolecules*. 37:5023–5031.
- [49] Feldermann, A., Coote, M. L., Stenzel, M. H., Davis, T. P. y Barner-Kowollik, C. 2004. Consistent Experimental and Theoretical Evidence for Long-Lived Intermediate Radicals in Living Free Radical Polymerization in *The Journal of The American Chemical Society*. 126: 15915–15923.
- [50] Izgorodina, E. I. y Coote, M. L. 2006. Reliable Low–Cost Theoretical Procedures for Studing Addition–Fragmentation in RAFT Polymerization. *The Journal of Physical Chemistry A*. 110(7):2486–2492.
- [51] Moad, G.; E. Rizzardo; S. H. Thang (2008). "Radical addition fragmentation chemistry in polymer synthesis". *Polymer* 49 (5): 1079–1131
- [52] Hawthorne, D.G., Moad, G., Rizzardo, E. y Thang, S. H. 1999. Living Radical Polymerization with Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of Intermediate Radicals. *Macromolecules*. 32:5457–5459.
- [53] Moad, G., Chong, Y. K., Postma, A., Rizzardo, E. y Thang, S. H. 2005. Advances in RAFT polymerization: The Synthesis of Polymers with Defined End–Groups. *Polymer*. 46:8458-8468.
- [54] Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A. y Thang, S. H. 2003. Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition–

Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules*. 36:2273–2283.

[55] Cacioli, P.; D. G. Hawthorne; R. L. Laslett; E. Rizzardo; D. H. Solomon (1986). "Copolymerization of ω -Unsaturated Oligo(Methyl Methacrylate): New Macromonomers". *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **23** (7): 839–852

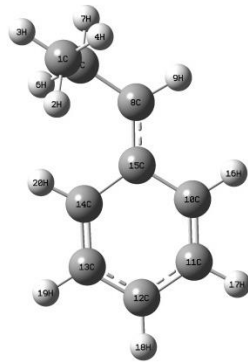
[56] Matyjaszewski, Krzysztof; Scott Gaynor; Jin-Shan Wang (1995). "Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer". *Macromolecules* **28** (6): 2093–2095

[57] McCormick, C.; A.B. Lowe (2004). "Aqueous RAFT Polymerization: Recent Developments in Synthesis of Functional Water-soluble (co)Polymers with Controlled Structures". *Accounts of Chemical Research* **37** (5): 312–325.

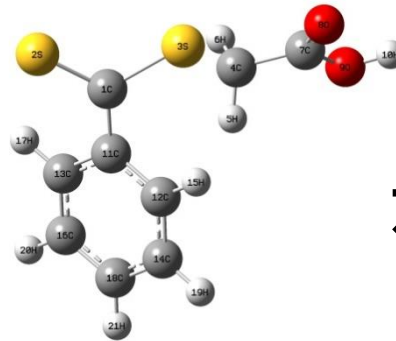
[58] Salami-Kalajahi, M., Haddadi-Asl, V., Roghani-Mamaqani, H.; " Study of kinetics and properties of polystyrene/silica nanocomposites prepared via in situ free radical and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerizations; *Scientia Iranica F*(2012) 19 (6), 2004-2011

ANEXOS

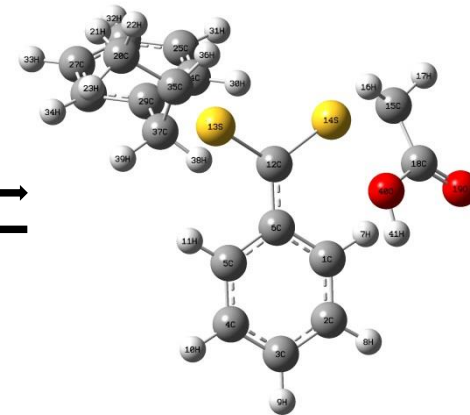
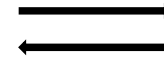
ANEXO 1



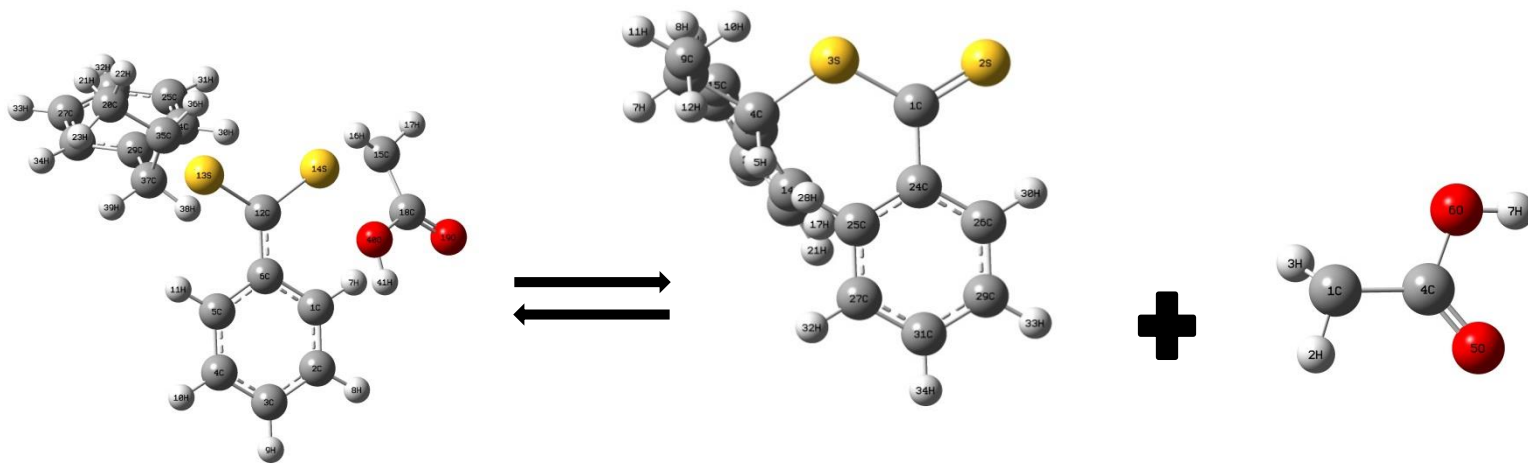
St



ASTBG



MCTA-St

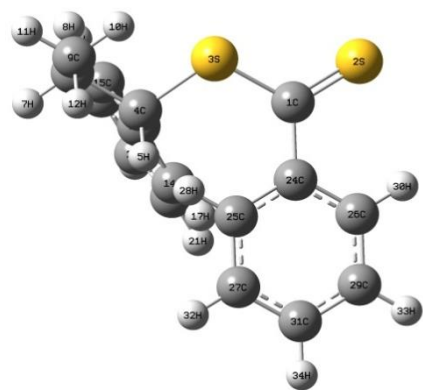


MCTA-St

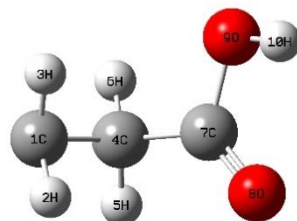
MCTA-CD-St

MRP

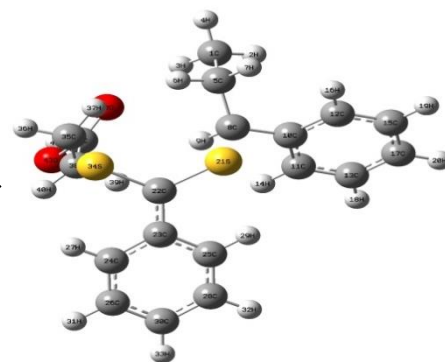
REACCIÓN 1



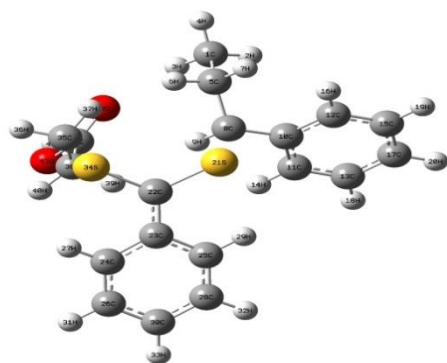
MCTA-CD-St



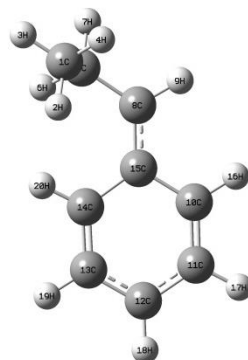
RADICAL AA



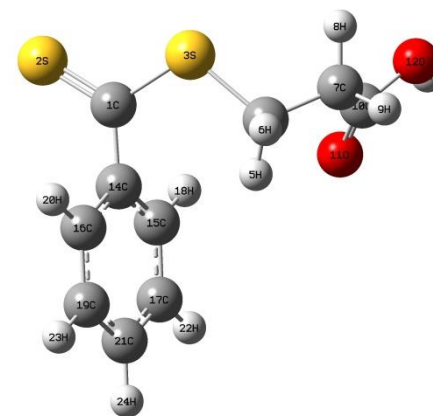
ADUCTO 2



ADUCTO 2

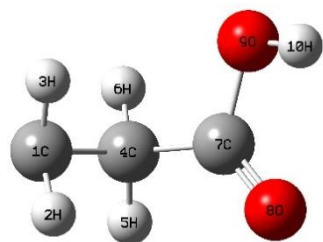


St

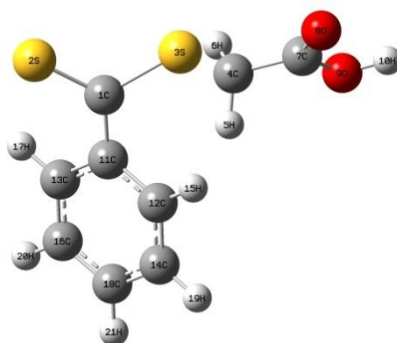


ASTBG-AA-D

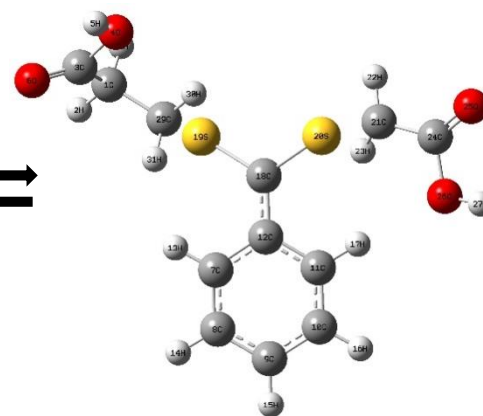
REACCIÓN 2



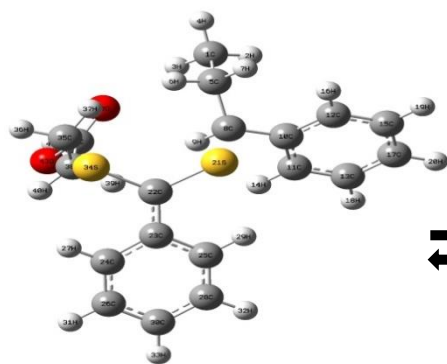
RADICAL AA



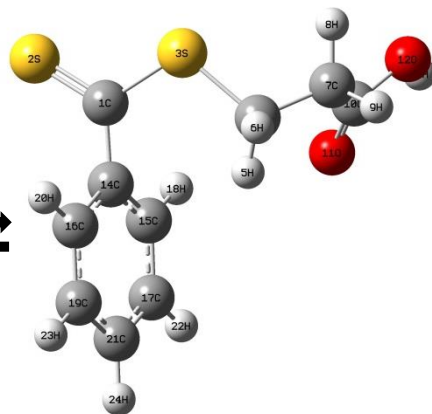
ASTBG



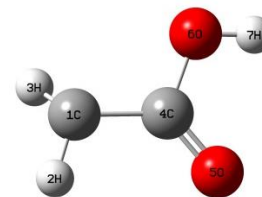
MCTA-AA



ADUCTO 2

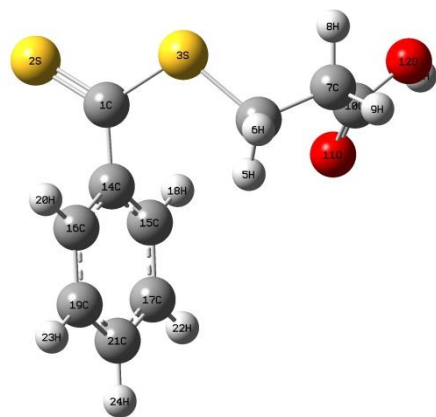


ASTBG-AA-D

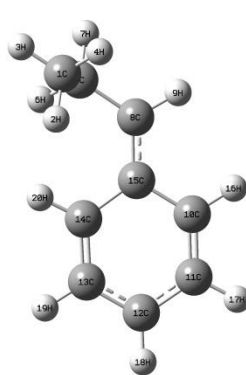


MRP

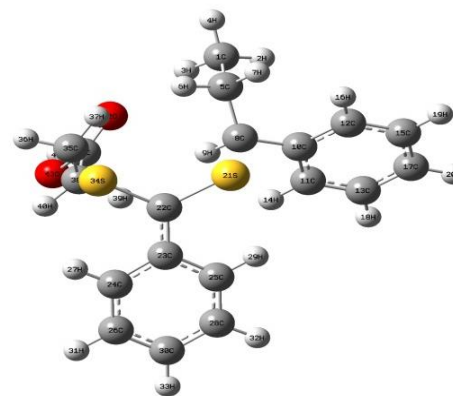
REACCIÓN 3



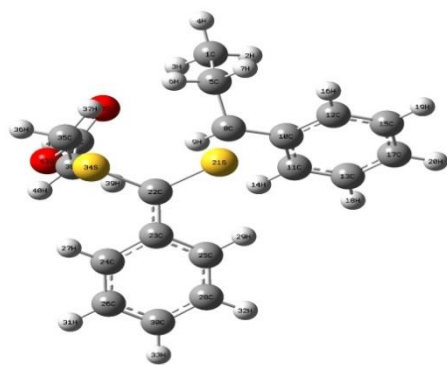
ASTBG-AA-D



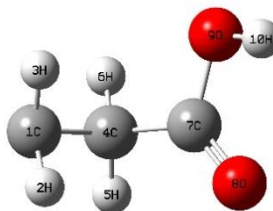
St



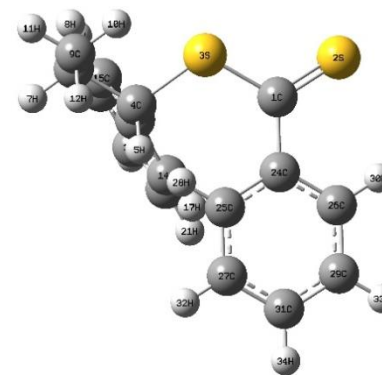
ADUCTO 2



ADUCTO 2



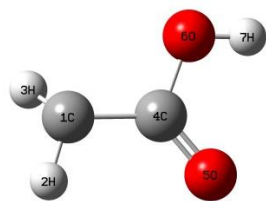
RADICAL AA



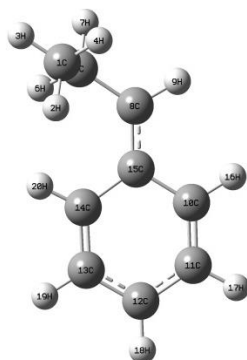
MCTA-CD-St

REACCIÓN 4

REACCIONES DE LOS RADICALES

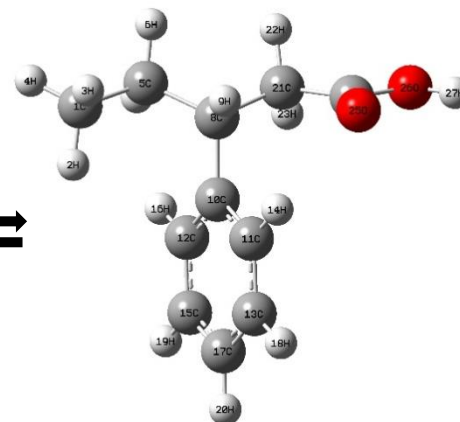


MRP

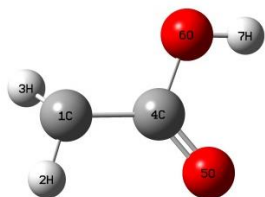


St

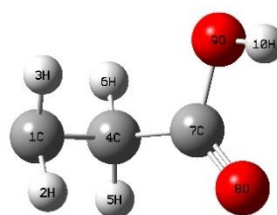
REACCIÓN 1



Radical R-St

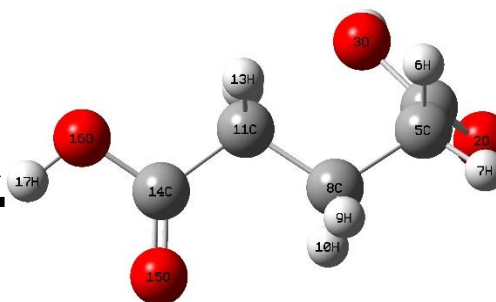


MRP

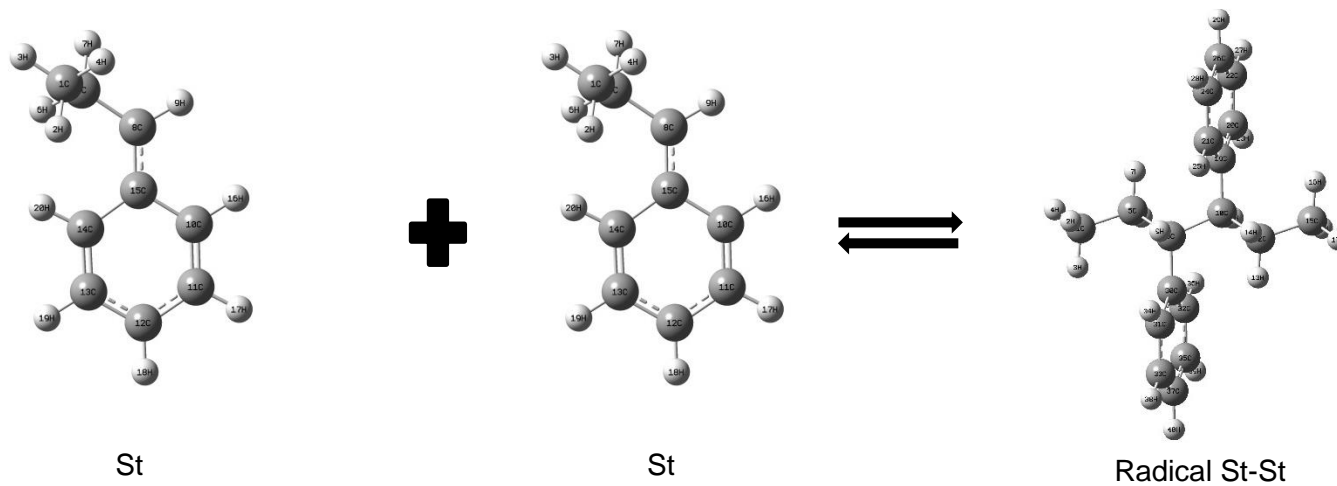


RADICAL AA

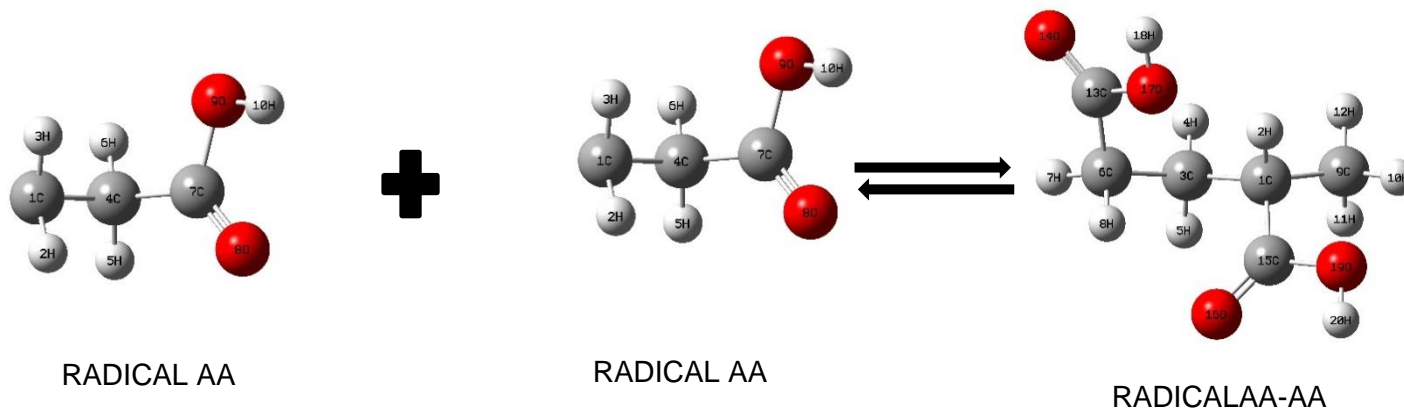
REACCIÓN 2



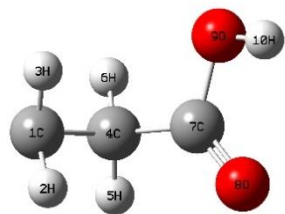
RADICAL R-AA



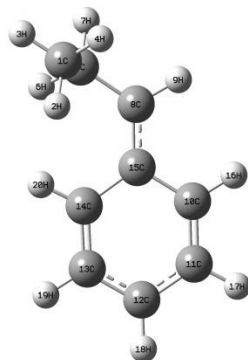
REACCIÓN 3



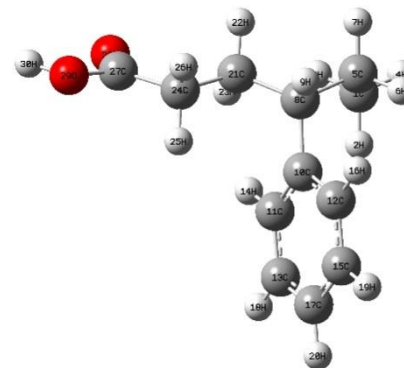
REACCIÓN 4



RADICAL AA



St



Radical St-AA

REACCIÓN 5

ANEXO 2

TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

Técnicamente las reacciones de polimerización pueden efectuarse de diferentes maneras según la naturaleza del monómero y la utilización que se le vaya a dar al polímero.

A) Polimerización en solución

El desprendimiento de calor puede contrarrestarse polimerizando en solución. En este proceso, el monómero se disuelve en un disolvente no reactivo y se cataliza. El calor queda limitado por la dilución y esto disminuye la velocidad de reacción. La polimerización en solución es muy útil cuando el polímero se va a utilizar en forma líquida, como en el caso de los recubrimientos. El peso molecular de los polímeros varía entre bajo e intermedio. La concentración del polímero casi siempre es baja para evitar una viscosidad excesiva. La elevación del peso molecular del polímero aumenta notablemente la viscosidad de la solución. [16]

B) Polimerización en masa

La polimerización en masa, quizás es el método más utilizado de síntesis de polímeros, se practica ampliamente en la fabricación de los polímeros de condensación, en los que las reacciones son ligeramente exotérmicas y la mayor parte de la reacción tiene lugar cuando la viscosidad de la mezcla es todavía lo bastante baja para permitir con facilidad la mezcla, la transferencia de calor y la eliminación de las burbujas. El control de tales polimerizaciones es relativamente fácil.

La polimerización en masa de los monómeros vinílicos es más difícil, pues las reacciones son altamente exotérmicas, y con los iniciadores usuales que se descomponen térmicamente, proceden a una velocidad que depende fuertemente de la temperatura. Esto, unido a un problema de transferencia de calor en que se incurre debido al pronto incremento de la viscosidad en esta reacción, presenta

dificultad de control y a una tendencia al desarrollo de “puntos calientes” y “zonas incontroladas” localizadas. Excepto en la preparación de piezas coladas, por ejemplo, de poli (metacrilato de metilo), la polimerización en masa se usa rara vez comercialmente para la fabricación de polímeros vinílicos. Sin embargo, el poliestireno y el poli (cloruro de vinilo) se fabrican algunas veces en masa. [7]

SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN

Los polímeros sintéticos son compuestos químicos que se originan a través de reacciones químicas, llamadas reacciones de polimerización, mediante las cuales los monómeros se van uniendo entre sí, consecutivamente, por enlaces químicos covalentes para dar lugar a la estructura macromolecular de elevado peso molecular. Dichas reacciones de polimerización constituyen procesos sintéticos (monómeros), los cuales son capaces de reaccionar en dos puntos de su molécula, es decir, poseen naturaleza bifuncional. Esta bifuncionalidad es la que permite que una molécula de dicho monómero pase a convertirse en un eslabón de una cadena polimérica por unión covalente con el eslabón anterior y con el eslabón posterior. Son muy variadas las estructuras químicas bifuncionales que pueden actuar como monómeros. Además, según el tipo de monómero, la reacción de formación de la macromolécula será distinta. [1]

ANEXO 3

QUIMICA COMPUTACIONAL

AB INITIO

El término “*ab initio*” proviene del latín y significa “desde el principio”. Se da este nombre a las computaciones derivadas directamente de principios teóricos (tales como la Ecuación de Schrödinger), sin incluir información experimental. Las aproximaciones usadas son usualmente matemáticas, tales como usar una forma funcional más simple de una función, u obtener una solución aproximada a una ecuación diferencial.

El tipo más común de cálculo *ab initio* es llamado cálculo Hartree-Fock (HF), en el cual la aproximación principal es llamada aproximación de campo central. Este método no incluye las repulsiones Coulombicas electrón-electrón en el cálculo. Sin embargo, su efecto neto está incluido en el cálculo. Este es un cálculo variacional, lo cual significa que las energías aproximadas calculadas son iguales o más grandes a la energía exacta. Debido a la aproximación de campo central, las energías de los cálculos HF son siempre más grandes que la energía exacta y tienden a un valor límite llamado límite Hartree-Fock.

La segunda aproximación en los cálculos HF es que la función de onda debe ser descrita por una forma funcional, la cual sólo es conocida exactamente para unos cuantos sistemas electrónicos. Las funciones usadas más a menudo son las combinaciones lineales de orbitales tipo Slater (e^{-ax}) u orbitales tipo Gaussian (e^{-ax^2}), abreviados STO y GTO. La función de onda está constituida de combinaciones lineales de orbitales atómicos, o más a menudo de combinaciones lineales de funciones base. Debido a esta aproximación, la mayoría de los cálculos HF producen una energía mayor al límite Hartree Fock. El conjunto exacto de funciones base usado es especificado por una abreviación, tal como STO-3G.

La mayoría de los cálculos *ab initio* comienzan con un cálculo HF, seguido por correcciones posteriores para la repulsión electrón-electrón explícita, denominadas correlaciones. Algunos de estos métodos son la teoría perturbacional Möller-Plesset (MP_n, donde n es el orden de la corrección), el

método generalizado enlace valencia (GVB), Multiconfigurations self consistent field (MCSCF), interacción configuracional (CI) y Coupled Cluster theory (CC). Como un conjunto, estos métodos se denominan cálculos correlacionados.

Un método que evita los errores del HF es llamado Quantum Monte Carlo (QMC). Existen diferentes tipos de QMC: variacional, difusión y funciones de Green. Estos métodos trabajan con una función de onda explícitamente correlacionada y evalúan integrales numéricamente usando una integración Monte Carlo. Estos cálculos pueden consumir mucho tiempo, pero son probablemente los métodos más certeros conocidos.

Un método *ab initio* alternativo es la Teoría de funcionales de la Densidad (DFT), en el cual la energía total se expresa en términos de la densidad electrónica total, en vez usar la función de onda. En este tipo de cálculos, hay un Hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada de la densidad electrónica total.

El aspecto favorable de los métodos *ab initio* es que eventualmente convergen en la solución exacta, una vez que todas las aproximaciones se han hecho suficientemente pequeñas en magnitud. Sin embargo, a veces el cálculo más pequeño produce el mejor resultado para una cierta propiedad. [24]

TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

RUTA DE CALCULO

a) Funcionales

Se han definido una gran variedad de funcionales, generalmente distinguidos por la manera en la que tratan los componentes de intercambio y correlación, denominados funcionales tradicionales:

Los funcionales de Correlación e Intercambio Locales involucran sólo las densidades electrónicas del spin. Los funcionales de intercambio local más conocidos son los tipos Slater y $X\alpha$, y los funcionales de correlación fuertemente

utilizados son los tratamientos de densidad del spin local de Vosko, Wilk y Nusair (VWN).

Los funcionales de Gradiente Corregido involucran la densidad electrónica del spin y su gradiente. Dichos funcionales algunas veces también se refieren en la literatura como funcional no locales. Un funcional de intercambio de gradiente corregido popular es el funcional LYP. Por otro lado, Perdew también ha propuesto algunos funcionales de correlación de gradiente corregido importantes conocidos como Perdew 86 y Perdew–Wang 91.

También existen los Funcionales Híbridos, los cuales definen al funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio HF, local y de gradiente corregido. Entonces este funcional de intercambio se combina con el funcional de correlación local y/o de gradiente corregido. Los funcionales más bien conocidos de estos funcionales híbridos son: formulación de tres parámetros de Becke, (B3LYP). Estos funcionales híbridos han probado ser superiores a los funcionales tradicionales.

b) Conjunto base

Dos importantes factores para determinar resultados más exactos son el tipo de cálculo desarrollado y el conjunto de bases seleccionado.

Generalmente los orbitales tienen la forma funcional dada por la Ecuación 2.1:

$$\varphi = Y_{lm} \sum_i C_i \sum_j C_{ij} e^{-\zeta_{ij} r^2} \quad \text{Ec. 2.1}$$

La función Y_{lm} le genera al orbital la simetría correcta (s, p, d). El exponente $e(-r^2)$ se denomina como una función Gaussiana primitiva. La contracción de los coeficientes C_{ij} y el exponente ζ_{ij} se leen como base de datos de las funciones estándar y no cambian en el curso del cálculo. Este conjunto predefinido de coeficientes y exponentes se denomina *conjunto de bases*. Se ha desarrollado una enorme cantidad de trabajo involucrando la optimización de los conjuntos de bases para obtener una mejor descripción de un átomo individual dado. Utilizando

las bases predefinidas, el programa sólo puede optimizar los coeficientes orbitales moleculares C_i , que como ha sido visto, cada C_i puede ser la suma de una a nueve funciones gaussianas primitivas, llamada contracción. Un conjunto de bases de funciones contraídas se llaman *conjunto de bases segmentadas*.

Después de que la química computacional empezó a utilizar conjuntos de bases segmentadas, comenzaron a desarrollarse cálculos sin el uso de contracciones. Estas funciones de bases sin contracciones se llaman generalmente funciones de base contraídas. El peligro con las bases segmentadas es que tienen también pocas contracciones que resultarán en una función con muy poca flexibilidad para describir propiamente el cambio en la densidad electrónica desde un átomo individual a un átomo en la molécula. Comparando un conjunto de bases segmentada con un número razonable de contracciones, generalmente los cálculos con un conjunto de bases contraída requieren más fuentes computacionales para desarrollar el intercambio y mejorar en la exactitud de los resultados.

Las diferencias en los resultados debido a la calidad del conjunto de bases comparado con otro conjunto de bases se refieren como *efectos de los conjuntos de bases*. A razón de evitar los problemas de estos efectos, se han desarrollado algunos trabajos de alta exactitud con conjuntos de bases numéricas. Estos conjuntos de bases describen la distribución electrónica sin utilizar funciones con formas predefinidas.

Los conjuntos de bases mínimas se emplean para moléculas muy grandes, resultados cualitativos y en ciertos casos resultados cuantitativos.

Otra familia de conjuntos de bases, comúnmente referidos como conjuntos de bases Pople se indican por la notación 6-31G. Este conjunto de bases es muy popular, particularmente para moléculas orgánicas. Otras combinaciones de estos conjuntos de bases son: 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-311G y 7-41G.

Los conjuntos de bases Pople se pueden modificar por la adición de uno o dos asteriscos, ejemplo: 6-31G* ó 6-31G**. Un asterisco simple indica que es un

juego de primitivas tipo *d*. Dos asteriscos permiten que un juego de primitivas tipo *p* sean adicionadas a los hidrógenos. Estas son llamadas *funciones de polarización* debido a que ellos dan a la función de onda más flexibilidad para cambiar la forma. Al adicionar funciones polarizadas usualmente se disminuye la variación de la energía total. Las funciones de polarización se utilizan porque ellas a menudo resultan en geometrías y frecuencias vibracionales más aproximadas.

También pueden adicionarse uno o dos signos + tal como 6-31+G* ó 6-31++G*. Un signo más indica que se han adicionado funciones difusas a los átomos que no sean hidrógenos. El segundo + indica que las funciones difusas se adicionan para todos los átomos. Estas funciones difusas son primitivas con exponentes pequeños, entonces describen la forma de la función de onda lejos del núcleo.

Entonces, inicialmente las reacciones fueron evaluadas con la misma ruta de cálculo para determinar la optimización de la geometría mínima, determinación de energías y modos vibracionales.

REACTIVIDAD QUIMICA

PRINCIPIOS DE REACTIVIDAD

Asociados a la dureza existen dos principios de reactividad química. El primero fue enunciado por Pearson y es el denominado principio HSAB (hard-soft ácido-base). Según este principio tanto cinética como termodinámicamente los ácidos duros (blandos) prefieren coordinarse con bases duras (blandas). Ácidos duros son átomos o moléculas aceptores de electrones con una carga positiva considerable y pequeño tamaño, mientras que los ácidos blandos se caracterizan por tener una pequeña carga positiva y gran tamaño. Por su parte, bases duras son átomos o moléculas dadores de electrones poco polarizables, difícilmente oxidables y de baja electronegatividad, todo lo contrario que las bases blandas.

El principio HSAB ha permitido organizar un gran número de reacciones a partir del conocimiento de la estructura molecular y de las propiedades de los átomos constituyentes.

El otro principio de reactividad química basado en la dureza molecular es el principio de máxima dureza. Propuesto de forma empírica por Pearson, este principio afirma que los sistemas moleculares tienden en el equilibrio a un estado de máxima dureza. Basándose en este principio y en la relación inversa entre dureza y polarizabilidad, Chattaraj y Sengupta introdujeron el principio de mínima polarizabilidad. En una reacción exotérmica, el cumplimiento de estos dos principios obliga a que el producto sea el sistema con mayor dureza y mínima polarizabilidad, mientras que el estado de transición tiene que ser la especie con menor dureza y máxima polarizabilidad a lo largo del camino de reacción. [25]

Una prueba formal del principio de máxima dureza fue dada por Parr y Chattaraj con las restricciones de potencial químico electrónico (μ) y potencial externo ($v(r)$) constantes. Esto significa que el principio está matemáticamente probado para distorsiones moleculares que no modifiquen ni μ ni $v(r)$, unas condiciones que difícilmente se cumple. Aun así, la relajación de estos requisitos parece posible, y se ha visto que en la mayoría de los casos los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad se respetan a pesar de que μ y $v(r)$ varíen durante la vibración molecular, en la rotación interna o a lo largo del camino de reacción. También es cierto que para algunas reacciones químicas en las que μ y $v(r)$ cambian de forma sustancial, estos principios se incumplen.

De acuerdo con los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad, en la mayoría de casos estudiados la configuración nuclear de equilibrio es un máximo de dureza y un mínimo de polarizabilidad para movimientos a lo largo de una coordenada de vibración asimétrica.

Teóricamente se emplean populares conceptos químicos cualitativos como la electronegatividad y la dureza para entender varios aspectos de la reactividad química y se ha desarrollado una rigurosa base teórica con DFT. Estos índices de reactividad global se aprecian mejor en términos como el principio de eualización de la electronegatividad, el principio ácido–base, principio de dureza máxima,

principio de polarizabilidad mínima, entre otros. Los descriptores de reactividad local; es decir, los Índices de Fukui, han sido útilmente usados en los estudios de selectividad de sitios en una molécula. [5]

Chattaraj, et al., en 2004 propusieron que la electronegatividad y la dureza son dos importantes descriptores de la reactividad global, empleados para conocer la naturaleza del enlace químico. Pauling fue el primero en definir la electronegatividad como *el poder de un átomo en una molécula de atraer electrones asimismo* propiciando la diferencia en los valores de electronegatividad de los átomos que conforman una molécula, lo cual se genera por el flujo de electrones. Debido a que experimentalmente, la electronegatividad no puede ser fácilmente observable existen muchos conceptos que se asemejan a la realidad. La electronegatividad puede determinarse por el método de Pauling, que se basa en datos termoquímicos, mostrando una correlación directa con el momento dipolar, el cual es una medida del carácter iónico de un enlace.

Aunque los descriptores de reactividad global son ampliamente utilizados para describir comportamientos químicos dentro de un sistema dado, se ha reportado que las funciones locales contienen información acerca de la reactividad inherente de las moléculas y control estereo específico asociado en una reacción química. DFT sugiere que el principio HSAB, el cual fue inicialmente formulado para el estudio de los cambios globales dentro de una reacción, también puede ser aplicado a interacciones locales. El principio HSAB versión local establece que un sitio de reacción que tiene valores de suavidad grande podría preferir reaccionar con especies blandas o con el sitio más suave de una especie y un sitio de reacción duro debería involucrarse con interacciones duro–duro. El principio HSAB ha sido utilizado para entender los sitios selectivos en una molécula. Se ha observado que las interacciones suave–suave son preferidos en las funciones de Fukui máxima y las funciones de Fukui mínimas son sitios preferidos en las interacciones duro–duro.

TERMOQUÍMICA

Los modelos de química cuántica permiten una amplia gama de posibilidades para químicos especialistas en síntesis orgánica deseando no sólo racionalizar las distribuciones del producto en reacciones cinéticamente controladas, si no también anticiparlas. Ahondando en esto, se tiene la habilidad de direccionar y obtener estados de transición para reacciones orgánicas y el conocimiento obtenido *a priori* de la experiencia, que los modelos son capaces de proveer una fuente cuantitativa de energías de estado de transición, es decir, los caminos asociados por los diferentes productos, por ejemplo.

ANEXO 4

ANÁLISIS Y ENSAYOS DE POLÍMEROS

ESPECTROMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los espectros de emisión o absorción aparecen cuando las moléculas experimentan transiciones entre estados cuánticos que corresponden a dos energías internas diferentes. Las frecuencias en el infrarrojo en intervalos de longitudes de onda de $1-50 \mu\text{m}^{-1}$ están asociadas a la vibración molecular y a los espectros de vibración-rotación. En los polímeros, el espectro de absorción infrarrojos es con frecuencia asombrosamente simple, teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. Esta simplicidad de los resultados se obtiene, en primer lugar, por el hecho de que muchas de las vibraciones normales tienen la mayor parte de las veces la misma frecuencia y, como consecuencia, aparecen en el espectro como una única banda de absorción; y en segundo lugar, por la rigurosidad de las reglas de absorción. [6]

La mayoría de los monómeros y polímeros pueden identificarse mediante espectroscopia de infrarrojo (IR) en la que la energía, en el intervalo de longitudes de onda de 1 a 5 μm , está asociada con el espectro de vibración y rotación-vibración molecular de las moléculas del polímero. Estos movimientos son comparables a los de moléculas pequeñas de estructura parecida (compuestos modelos). [30]

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar si se supone que todos son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. La frecuencia de la radiación absorbida coincide a su vez con la frecuencia de la vibración molecular que, en realidad, es la causa del proceso de absorción.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interaccionar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos.

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de $\tilde{\nu} \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda > 100 \mu\text{m}$).

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y en la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. Lo general, el espectro infrarrojo de un gas consta de una serie de líneas muy próximas entre si debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales para cada estado vibracional. Por otra parte, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida; en este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales-rotacionales desaparecen y solo quedan bandas vibracionales algo ensanchadas.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento (stretching) y deflexión (bending). En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, balanceo, aleteo y torsión.
[30]

ANÁLISIS TÉRMICO

El término se aplica a dos formas diferentes de análisis, de las que una de ellas está más estrechamente vinculada a la calorimetría tradicional.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

En los materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes en DSC son la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_f). En los polímeros amorfos la T_g es la única transición que se registra y aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte, en los muy cristalinos la T_g es difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero. Los procesos de fusión/cristalización dan información cualitativa sobre la temperatura del pico de fusión y cuantitativa sobre la cristalinidad del polímero (área de pico). La fusión se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base, que, si se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. Lo contrario es indicio de descomposición y debe estudiarse con más detalle por análisis termogravimétrico. La cristalinidad se evalúa usando como referencia el calor de fusión de un material 100% cristalino que puede estimarse a partir de las contribuciones de grupo.

Normalmente en una calorimetría rutinaria se registran cuatro barridos. En el primer barrido se obtiene información acerca de la fusión de una muestra cristalizada directamente en el proceso de polimerización. Inmediatamente después de la fusión se procede el enfriamiento lento de la muestra para observar la cristalización del fundido (2° barrido). Posteriormente se realiza un segundo calentamiento (3° barrido) para verificar la fusión de la muestra cristalizada a partir del fundido y la reproducibilidad de las fusiones observadas. Por último, después de haber sometido la muestra a un enfriamiento rápido, se hace un tercer calentamiento (4° barrido) que permite determinar la temperatura de transición vítrea del material.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

En el análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, extensión del curado en polímeros de condensación, composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros, y composición de polímeros con relleno, así como otras muchas. [6]

En esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien, variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico. El análisis de TGA representa una forma fácil y rápida de análisis de la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero.

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En la ciencia de los polímeros generalmente el término morfología se refiere a la organización y forma superior al orden atomístico y el término estructura se refiere a los detalles de la disposición atomística y molecular, esto se puede observar por técnicas tales como la Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), la cual se describe a continuación:

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se pueden proyectar en una pantalla.

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen) siendo $d_{\min} \propto Cs^{1/3} \lambda^{2/3}$, donde Cs es el coeficiente de aberración esférico de las lentes del objetivo. En las mejores condiciones con aparatos buenos se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor < 500 Å) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes TEM se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas.

El contraste que se observa en las microfotografías TEM se debe a las diferencias en el potencial electrostático en el cristal. Otra limitación de la técnica TEM es que muchos materiales no sobreviven a las condiciones que existen en la cámara del microscópico: a) alto vacío y b) impacto de electrones acelerados.