

**POLÍMEROS DEL 2-VINILDIBENZOTIOFENO Y  
COPOLÍMEROS EN BLOQUE CON ESTIRENO VÍA  
POLIMERIZACIÓN VIVIENTE, Y POLIMERIZACIÓN DEL  
DIBENZOTIOFENO POR PLASMA. SÍNTESIS Y  
CARACTERIZACIÓN.**

Tesis que presenta  
Alejandro Avila Ortega

Para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(QUÍMICA)

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA  
POSGRADO EN QUÍMICA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ASESOR:

Dr. Humberto Vázquez Torres

México, D.F. Septiembre del 2007

El presente trabajo fue desarrollado en los laboratorios del área de Polímeros de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa(UAM-I) bajo la asesoría del Dr. Humberto Vázquez Torres; en el laboratorio de polímeros de la Universidad Autónoma de México (UNAM) a cargo del Dr. Rafael Herrera y, en los laboratorios del Dr. Roderic Quirk en la Universidad de Akron del instituto Maurice Morton. El autor agradece las facilidades otorgadas por las instituciones mencionadas.

*De ti toda la palabra  
De ti todos los verbos  
De ella el génesis entero  
De Dulce Maria el ejemplo y la acción.  
Del que aguarda la alegría de tocar la trompeta.....  
No he parado de reír*

### *Dedicatoria*

*Este trabajo esta dedicado para ti papá y para ti mamá*

### *Agradecimientos*

*A Dios, a nuestro señor Jesús y a la madre de Dios por  
estar siempre conmigo.  
A mis abuelitas muy queridas: Marcelina y Esperanza por  
su amor y ternura  
A mis hermanas: Romy, Gina, y Grisel, las quiero mucho,  
A mis sobrinos: Ilse, Marco, Alex, Emiliano, Sofía y  
Romina siempre estaré con ustedes*

## Agradecimientos

A mi asesor: Dr. Humberto Vázquez Torres por sus consejos y amistad y por todo el tiempo dedicado para mi formación, Muchas Gracias Doc.

A mi H. Síno: Dr. Roberto Olayo (UAM-I), Dr. Rubén Arroyo (UAM-I), Dr. Rafael Herrera (UNAM), Dr. Eduardo González (UAM-I), Dra. Larissa Alexandrova (UNAM), por el tiempo dedicado a la lectura de este trabajo, por sus recordaciones y sugerencias.

Agradezco al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la ayuda económica que me proporcionaron para el desarrollo de mi trabajo. Así también quiero agradecer al departamento de Física de la UAM-I y a cada unos de sus profesores con los cuales trabajé primero, como ayudante de posgrado C y luego como profesor de tiempo parcial por contribuir con mi formación académica.

Quiero Agradecer muy especialmente:

A la señora Helena, al Dr. Olayo, al Dr. Antonio López y al Dr. Juan Morales por su amistad y gran ayuda para poder realizar este trabajo

También quiero agradecer a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con este sueño: A mis profesores del posgrado en Química (UAM-I), Al Dr. Manuel Cervantes, Al Q. I. Arizmendi, Q.I. Verónica Moreno, Dr. Sergio García, Dr. Ricardo vallado, Dr. Eduardo Salazar, Lic Daniel Ruiz, Lic Maria del Carmen Villa señor, Dr. Raúl Montiel, Dr. Alexander, Dra. Misaela Francisco, Técnico Manuel Delgado, M en C. Atilano Gutiérrez, Químico Marco, Dra. Manuela Ocampo, Dra. Camila Garcés, Dr. Mustafa Sen, Dr. Antonio Carrillo, Dr. Mike, Ing. David Alpizar Carrillo. A mis compañeros y amigos de la UAM-I, del CICY, Ormex, Monty Industries, y de FEMSA Muchas Gracias a Todos

---

## INDICE

	Pág.
Resumen.	1
Introducción.	2
Objetivos.	5
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.</b>	
<b>1.1. POLIMERIZACIÓN.</b>	6
<b>1.2. POLIMERIZACIÓN EN CADENA “CONTROLADAS”.</b>	7
<b>1.2.1. Polimerización aniónica viviente.</b>	13
<b>1.2.1.1. Monómeros.</b>	14
<b>1.2.1.2. Iniciadores.</b>	16
<b>1.2.1.3. Disolventes.</b>	16
<b>1.2.2. Polimerización radicalica controlada “viviente”: Polimerización por transferencia de átomo.</b>	17
<b>1.2.2.1. Monómeros.</b>	19
<b>1.2.2.2. Iniciadores .</b>	20
<b>1.2.2.3. Catalizadores.</b>	21
<b>1.2.2.4. Disolventes.</b>	22
<b>1.2.2.5. Temperatura y tiempo de reacción.</b>	23
<b>1.3. POLIMERIZACIÓN POR PLASMA.</b>	24
<b>1.4. POSIBLES APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS DERIVADOS DEL DIBENZOTIOFENO.</b>	27
<b>1.5. SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS.</b>	28
<b>CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	
<b>2.1. MATERIALES</b>	30
<b>2.2. SÍNTESIS DEL MONÓMERO 2-VINILDIBENZOTIOFENO (2VDBT)</b>	31
<b>2.2.1. Síntesis del 2-bromodibenzotiofeno (2BDBT).</b>	32
<b>2.2.2. Síntesis del Reactivo de Grignard del 2BDBT.</b>	32
<b>2.2.3. Síntesis del 2VDBT.</b>	32
<b>2.3. CARACTERIZACIÓN DEL 2BDBT Y DEL 2VDBT.</b>	33
<b>2.4. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DEL 2VDBT</b>	34
<b>2.4.1. Homopolimerización del 2VDBT</b>	34
<b>2.4.2. Polimerización del estireno</b>	35
<b>2.4.3. Copolimerización en bloque del 2VDBT con estireno</b>	35
<b>2.4.4. Determinación de las razones de reactividad de los monómeros 2VDBT y estireno</b>	35
<b>2.4.5. Copolimerización de mezclas de los monómeros 2VDBT y estireno</b>	36
<b>2.5. POLIMERIZACIÓN RADICALICA DE TRASFERENCIA DE ATOMO DEL 2VDBT</b>	36
<b>2.5.1. Homopolimerización radicalica de transferencia de átomo del 2VDBT</b>	36
<b>2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS HOMOPOLÍMEROS Y DE LOS COPOLÍMEROS.</b>	36
<b>2.7. POLIMERIZACIÓN POR PLASMA DEL DBT.</b>	37
<b>2.8. CARACTERIZACIÓN DEL PPDBT</b>	39

---

<b>2.9. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS SUSTRATOS MODIFICADAS CON PPDBT.</b>	<b>39</b>
---	-----------

### **CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

<b>3.1. SÍNTESIS DEL 2VDBT</b>	<b>40</b>
3.1.1. Síntesis y caracterización del 2BDBT	40
3.1.2. Síntesis del reactivo de Grignard del 2BDBT	43
3.1.3. Síntesis y caracterización del 2VDBT	43
<b>3.2. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DEL 2VDBT</b>	<b>48</b>
3.2.1. Cinética	48
3.2.2. Caracterización espectroscópica y térmica del poli(2VDBT)	53
<b>3.3. POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO</b>	<b>57</b>
<b>3.4. COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE 2VDBT Y ESTIRENO</b>	<b>57</b>
3.4.1. Síntesis	57
3.4.2. Caracterización espectroscópica y térmica del poli(2VDBT- <i>b</i> -St)	58
<b>3.5. COPOLÍMEROS AL AZAR DEL 2VDBT Y ESTIRENO</b>	<b>61</b>
3.5.1. Caracterización térmica de los copolímeros de poli(2VDBT- <i>co</i> -St).	62
3.5.2. Caracterización espectroscópica de los copolímeros de poli(2VDBT- <i>co</i> -St).	64
3.5.3. Razones de reactividad aniónicos del 2VDBT y estireno.	67
3.5.4. Cálculos de $r_{2VDBT}$ y $r_{St}$ por el método de Kéllen y Tüdös	68
3.5.5. Cálculos de $r_{2VDBT}$ y $r_{St}$ por el método de Joshi-Joshi	70
<b>3.6. POLIMERIZACIÓN DEL 2VDBT POR RADICALICA VIVIENTE</b>	<b>70</b>
3.6.1. Cinética	70
3.6.2. Caracterización espectroscópica y térmica	72
<b>3.7. POLIMERIZACIÓN POR PLASMA DEL DBT</b>	<b>76</b>
3.7.1. Caracterización óptica de las películas de PPDBT	76
3.7.2. Caracterización de las películas de PPDBT por FT-IR.	77
3.7.3. Caracterización de la película de PPDBT por $^{13}C$ -RMN.	79
3.7.4. Caracterización térmica de la película de PPDBT.	79
3.7.5. Caracterización superficial de los sustratos modificados con PPDBT.	80
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>82</b>
<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>82</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>85</b>
<b>Apéndice 1. Modelos de Kéllen-Tüdös y de Joshi-Joshi</b>	<b>90</b>
<b>Apéndice 2. Determinación de la tensión superficial por ángulo de contacto</b>	<b>95</b>

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros derivados del dibenzotiofeno (DBT) pueden ser importantes por sus posibles aplicaciones en óptica no lineal entre otros<sup>1-4</sup> y por ser polímeros que pueden ser funcionalizados a través del átomo de azufre<sup>5-7</sup> y de esta forma obtener polímeros con diversos grupos funcionales. Además, el DBT adquiere más importancia al ser uno de los compuestos azufrados más abundantes en el petróleo<sup>8</sup> y, como se sabe, cada vez las normas ambientales restringen el contenido de azufre en los petróleos,<sup>9</sup> por lo que a pesar de que se usa la hidrodesulfuración catalítica,<sup>10</sup> sus altos costos de operación han incentivado la búsqueda de nuevos sistemas para remover el azufre del petróleo; entre tales sistemas podemos mencionar la biodesulfuración<sup>11</sup> y el estampado molecular.<sup>12</sup> Esta última está siendo estudiada con el propósito de separar del petróleo el DBT y sus derivados como desechos, por lo que sería importante explorar su aprovechamiento a través de la obtención de polímeros con unidades de DBT.

En este trabajo se presenta la obtención de polímeros con unidades de DBT a través de tres técnicas de polimerización: 2 vivientes (aniónica y radicalica controlada de transferencia de átomo) y una por plasma.

Para la obtención de polímeros de DBT por medio de técnicas de polimerización viviente fue necesario funcionalizar el DBT para poder polimerizarlo por los dos mecanismos vivientes; mientras que para la obtención de polímeros con DBT por la técnica de polimerización por plasma no fue necesaria la modificación de la molécula del DBT.

La funcionalización del DBT en este trabajo consistió en la adición de un grupo vinilo en la posición 2 para obtener el monómero 2-vinildibenzotiofeno (2VDBT). La reacción de síntesis del 2VDBT comprendió tres etapas: la síntesis del 2-bromo dibenzotiofeno (2BDBT) por bromación del DBT en cloroformo; la formación del reactivo de Grignard del 2BDBT; Finalmente la reacción de este reactivo de Grignard con el bromuro de vinilo catalizada con un compuesto organometálico níquel-fósforo siguiendo un procedimiento similar al reportado para la síntesis de derivados del estireno.<sup>13</sup>

Las técnicas de polimerización viviente son de gran interés porque permiten la síntesis de polímeros con una arquitectura y funcionalidad bien definida<sup>14-16</sup>; mientras que en la polimerización por plasma se obtienen polímeros con una estructura diferente a la del monómero; sin embargo, el interés sobre esta técnica radica en las posibles aplicaciones que tiene en la

modificación de superficies<sup>17</sup> y en la obtención de películas que podrían ser usadas como sensores, entre otras aplicaciones.<sup>18,19</sup>

La polimerización aniónica requiere ser llevada a cabo en condiciones libres de impurezas (agua, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, etc) es decir, en atmósfera inerte.<sup>20</sup> Además de que sólo pueden ser aplicadas para un grupo muy restringido de monómeros, como los no polares, por lo que el acrilonitrilo, entre otros, no se polimerizan mediante un mecanismo aniónico viviente.<sup>21</sup>

Por lo anterior, los últimos años han sido testigos del rápido crecimiento de nuevas metodologías de polimerización radicalica controlada con carácter viviente, la cual ha sido un gran éxito en la química de polimérica porque los procesos de polimerización con radicales son más tolerantes tanto a impurezas como a diversos grupos funcionales: no se requieren condiciones experimentales especiales, y pueden polimerizarse una gran cantidad de monómeros polares y no polares.<sup>22,23</sup>

El 2VDBT ha sido polimerizado por otros autores<sup>24</sup> a través de un mecanismo de radicales libres, pero con un pobre control sobre el peso molecular y una alta polidispersidad; sin embargo, en este trabajo se logró polimerizar de forma controlada el 2VDBT por el mecanismo aniónico y por radicalica controlada de transferencia de átomo. La polimerización aniónica del 2VDBT fue realizada con *n*-butillitio en benceno, y mostró un carácter viviente, por lo que el 2VDBT puede ser considerado como uno más de la familia de los pocos monómeros vinílicos que polimerizan de forma aniónica viviente.

Una vez comprobada la naturaleza viviente del 2VDBT, se procedió a sintetizar copolímeros en bloque mediante la adición sucesiva de monómeros. Primero se polimerizó el 2VDBT y, luego, se añadió estireno para crecer el bloque de poliestireno. Después se comprobó que también se podían obtener copolímeros en bloque, si hacíamos crecer primero el estireno, y luego añadíamos el 2VDBT como segundo monómero. Los copolímeros obtenidos mostraron de nuevo polidispersidad estrecha y con un peso molecular predecible.

El conocimiento sobre la rapidez con que se pueden incorporar 2 monómeros en la cadena polimérica cuando copolimerizan es de suma importancia debido a que permite el control y predicción de la composición del copolímero final (al azar, en gradiente, o alternado) sabiendo manejar la composición de los comonómeros en la alimentación.<sup>25</sup> Por ello se determinaron las razones de reactividad del 2VDBT y del estireno, usando el modelo extendido de Kelen y Tüdös,<sup>26</sup> y el de Joshi-Joshi.<sup>27</sup> Ambos modelos coincidieron en mostrar que el 2VDBT es más reactivo que

---



---

## RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales poliméricos con propiedades especiales esta siendo cada vez más extensa por las posibles aplicaciones en las diversas áreas tecnológicas y científicas, las cuales requieren cada vez más y mejores materiales poliméricos diseñados *ex profeso* para cumplir determinadas especificaciones en usos definidos. Por ello, constantemente se está estudiando la química de polimerización de nuevos monómeros, por diversos mecanismos. En la actualidad las técnicas de polimerización vivientes permiten el control, como ninguna otra técnica, de la arquitectura del polímero y sus parámetros moleculares, posibilitando, de esta forma, estudios más precisos de la relación de la estructura con las propiedades de los polímeros y copolímeros de arquitecturas simples y complejas.

Los polímeros que contengan unidades de dibenzotiofeno (DBT) son importantes porque el azufre del dibenzotiofeno puede ser funcionalizado a sulfóxido y derivados de sulfonio, las cuales le conferirían propiedades catalíticas a dichos derivados poliméricos. Para obtener un polímero con el grupo DBT, se sintetizó 2-vinildibenzotiofeno (2VDBT) mediante la reacción del reactivo de Grignard formado por el bromuro de vinilo y 2-bromo dibenzotiofeno (2BDBT). El monómero 2VDBT se polimerizó por un mecanismo aniónico con *n*-butillitio como iniciador en benceno, en atmósfera inerte y condiciones anhidras. Los resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC) de los polímeros del 2VDBT mostraron bajas polidispersidades y masas molares predecibles, con lo cual se comprobó que el 2VDBT polimerizó de forma viviente. El carácter viviente de esta polimerización permitió obtener copolímeros en bloque con el estireno mediante la adición secuenciada de monómeros. También fueron evaluadas las razones de reactividad de los monómeros durante su copolimerización, y se encontró que al inicio de la copolimerización hay una tendencia de incorporar más unidades de 2VDBT en el copolímero que de estireno; además, durante el transcurso de la copolimerización, la composición de los monómeros en el copolímero se acerca a la composición inicial de alimentación de los mismos en el reactor. Debido a que los sistemas de polimerización radicalica controlada son más tolerantes a diversos grupos funcionales e impurezas, se polimerizó el 2VDBT mediante polimerización radicalica de transferencia de átomo, usando el sistema catalítico Cu(I)Br/PMDETA, y 2-bromo-propionato de metilo como iniciador. La polimerización procedió de forma controlada, según los resultados de GPC al obtenerse polidispersidades similares al sistema de polimerización aniónica.

Otra técnica que se empleó para obtener polímeros con unidades de DBT fue la polimerización por plasma. El DBT se hizo sublimar para poder polimerizarlo en el reactor de plasma. Se obtuvieron películas de polímero DBT, PPDBT, cuya estructura resulta modificada en mayor o menor grado, dependiendo de la potencia de campo eléctrico aplicado en la polimerización. Las superficies de diversos sustratos modificadas con el plasma de DBT resultaron hidrofóbicas, como se esperaba, debido al carácter poco polar del PPDBT, formado por anillos aromáticos y grupos alquílicos. Estos últimos resultantes de ruptura parcial de algunos anillos aromáticos del DBT.

el estireno y que, cuando copolimerizan ambos monómeros, el copolímero contiene mayor porcentaje de 2VDBT; conforme la copolimerización avanza la composición de los monómeros en el copolímero se asemeja a la composición inicial de la mezcla de los monómeros.

Debido al creciente desarrollo de la polimerización radicalica controlada, por ser más tolerante a impurezas en el medio de reacción,<sup>28</sup> fue importante polimerizar el 2VDBT a través de este mecanismo usando el sistema catalítico Cu(I)Br/PMDETA y 2-bromo propionato como iniciador para obtener polímeros del 2VDBT con un buen control del peso molecular y bajas polidispersidades, similares a las de las polimerizaciones aniónicas.

Se demostró que el 2VDBT puede polimerizar de forma controlada por ambos mecanismos, el aniónico y el de radicalica controlada de transferencia de átomo, con lo que se abre una posibilidad para obtener materiales mucho más complejos (estrellas, tribloque, etc) así como el estudio de más compuestos poliméricos que contengan unidades de 2VDBT.

Finalmente, en este trabajo se reporta por primera vez la polimerización del sólido DBT a través de la polimerización por plasma. Se obtuvieron películas de polímero por medio de la polimerización por plasma de DBT; las cuales mostraron ser hidrofóbicas debido a que están formadas de anillos aromáticos y grupos alquílicos procedentes de la ruptura del DBT durante la polimerización.

## OBJETIVOS

**Objetivo Principal:** ESTUDIAR LA QUÍMICA DE POLIMERIZACIÓN DEL 2-VINILDIBENZOTIOFENO Y DEL DIBENZOTIOFENO MEDIANTE LOS MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA CONTROLADA, DE TRASFERENCIA DE ÁTOMO, Y POR PLASMA

**Hipótesis:** Debido a que el 2-vinildibenzotiofeno tiene un mayor grado de aromaticidad que el estireno, por tener tres anillos aromáticos, se espera que estabilice más al anión y, en consecuencia, tenga una mayor reactividad que le estireno en homopolimerización y copolimerización aniónica.

### Objetivos Particulares:

- Sintetizar y caracterizar el monómero 2VDBT.
- Evaluar la cinética de polimerización del 2VDBT por medio de un mecanismo aniónico.
- Sintetizar los copolímeros en bloque aniónicos Poli2VDBT-*b*-PST y PST-*b*-P2VDBT.
- Determinar las razones de reactividad aniónica para el 2VDBT y el estireno.
- Evaluar la cinética de polimerización del 2VDBT por medio de un mecanismo de transferencia de átomo.
- Polimerizar el DBT por plasma.
- Caracterizar las películas del polímero de DBT obtenidas por plasma.

## Capítulo 1

### ANTECEDENTES

#### 1.1. POLIMERIZACIÓN.

Los materiales poliméricos naturales han sido muy importantes desde hace muchos años en el desarrollo y sustentación de las diferentes culturas de los cinco continentes. En cambio, el impacto de los materiales poliméricos sintéticos, así como los polímeros naturales químicamente modificados, en el desarrollo tecnológico de muchos países sólo fue notorio en años relativamente recientes, a partir del primer cuarto del siglo XX. Esto se debió al desarrollo de nuevos métodos de síntesis orgánica y de instrumentos de análisis y caracterización de compuestos orgánicos de tamaño molecular diverso. A partir de que se sintetizaron los primeros polímeros, la investigación básica y sus aplicaciones han mostrado un aumento permanentemente. El notorio auge en el uso de los polímeros se debe a que son de fácil procesamiento y que pueden sustituir a los materiales metálicos, y a los mismos polímeros naturales, en muchas de sus aplicaciones; además, son más baratos y livianos que varios de los materiales tradicionales; asimismo, la gran versatilidad de su estructura y arquitectura molecular nos ha permitido desarrollar materiales poliméricos con propiedades adecuadas para satisfacer las condiciones necesarias para su uso en muy diversas aplicaciones; es decir, *materiales a la medida de las necesidades*.

La polimerización es un proceso químico por medio del cual cientos o miles de monómeros (compuestos de bajo peso molecular) se unen entre sí por enlaces químicos covalentes, formando cadenas grandes (polímeros) de unidades monoméricas (Figura 1.1).<sup>29</sup>

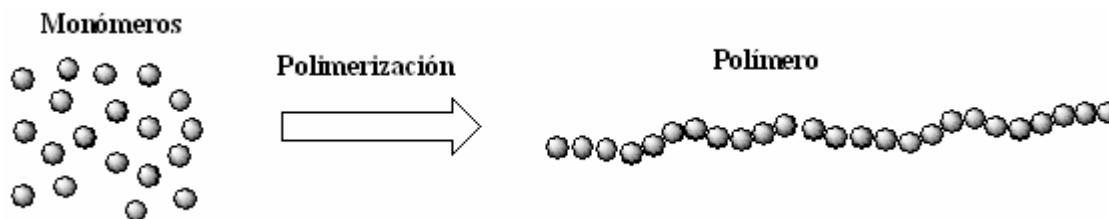


Figura 1.1. Esquema de una polimerización

Los polímeros se pueden clasificar con base en: a) la estequiometría de la reacción que les dé origen (si hay eliminación, o no, de moléculas pequeñas); b) la composición de la cadena principal (si la cadena está constituida por enlaces de carbono o distintos a éste); y, c) el mecanismo por el cual se unen los monómeros para constituir los polímeros. El tercer criterio es el que más ventajas tiene para entender la naturaleza de los procesos mediante los que se obtienen estos importantes materiales.

Con base en el mecanismo de reacción de los diferentes monómeros, la polimerización se puede clasificar en: A) Polimerización por etapas (a la que corresponde la polimerización por condensación, por ejemplo, la poliesterificación de monómeros con difuncionalidad de ácido y de alcohol, o un diácido con un dialcohol); y, B) polimerización de adición o en cadena. Ambos tipos de polimerización exhiben características cinéticas muy diferentes entre sí. Por ejemplo, la obtención de polímeros de alta masa molar por el primer mecanismo requiere de una conversión tan alta como 0.999; mientras que esta exigencia no es necesaria en el segundo, sino, más bien, que sean insignificantes –o que no ocurran- las reacciones de transferencia y terminación de la especie propagante.

El tipo de polimerización por **cadena** se puede subdividir, a su vez, en otros mecanismos más específicos, según el tipo de especie química propagante: a) polimerización por **radicales libres** (los radicales libres son la especie propagante); b) **polimerización iónica** (ya sea catión -catiónica- o anión –aniónica- la especie propagante); y, c) polimerización por apertura de anillo (por ejemplo, de la  $\epsilon$ -caprolactona o el óxido de etileno).<sup>25,29-30</sup>

## 1.2. POLIMERIZACIONES EN CADENA “CONTROLADAS”.

La polimerización por cadena tradicional, generalmente de monómeros vinílicos, produce cadenas de polímero de diverso tamaño, como resultado de que la reacción de iniciación no sucede muy rápidamente, sino que ocurre con una frecuencia que decae exponencialmente en tiempo de minutos y hasta de horas. En consecuencia, durante todo este tiempo se están iniciando cadenas que posteriormente se propagarán.

En la polimerización en cadena controlada el paso de iniciación deberá ocurrir rápidamente para que todas las cadenas inicien su crecimiento, como se muestra en la Figura 1.2.<sup>31</sup>

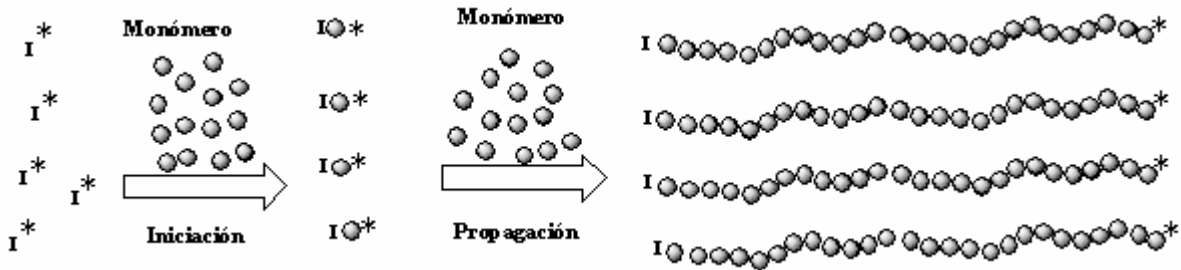


Figura 1.2. Esquema del paso de iniciación y propagación

Además, durante la reacción de propagación, también tienen lugar las reacciones de transferencia (Figura 1.3) y terminación (Figura 1.4) de las especies propagantes; dichas reacciones ocurren en función de la concentración de estas especies en el medio de reacción. Las reacciones de transferencia ocurren cuando el sitio activo contenido en la cadena polimérica es transferido a otro agente, y, de esta forma, cesa el crecimiento de la cadena, pues el agente de transferencia podría transferir su sitio reactivo a una unidad de monómero para generar una nueva cadena polimérica.<sup>32</sup>

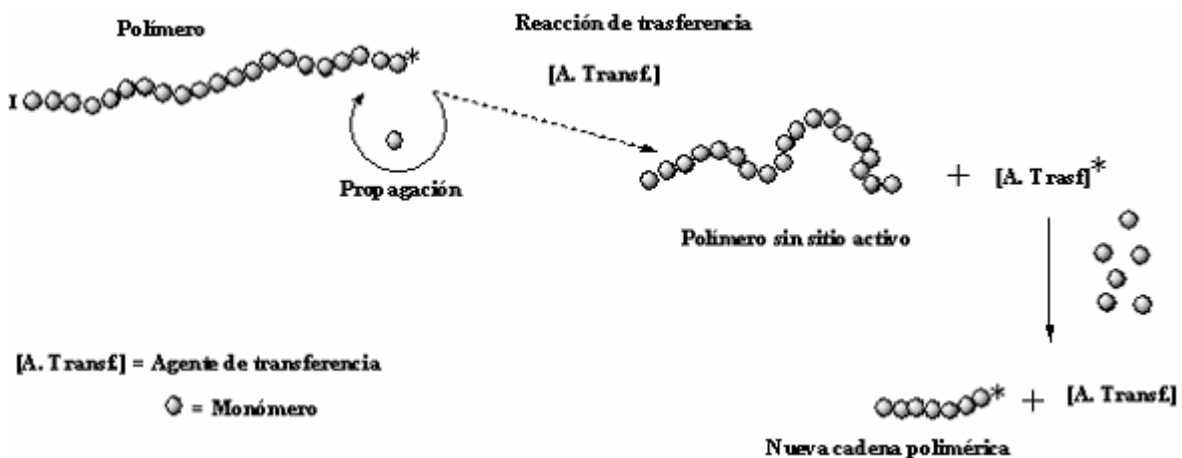
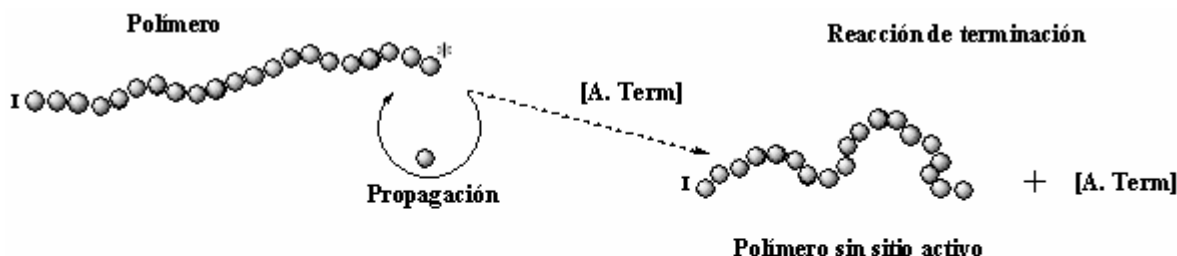


Figura 1.3. Esquema de las reacciones de transferencia

Las reacciones de terminación de cadena causan que se detenga el crecimiento de las cadenas poliméricas, y pueden ocurrir de forma espontánea o causadas deliberadamente por un proceso de terminación controlado.<sup>33</sup>



[A. Term] = Agente de terminación

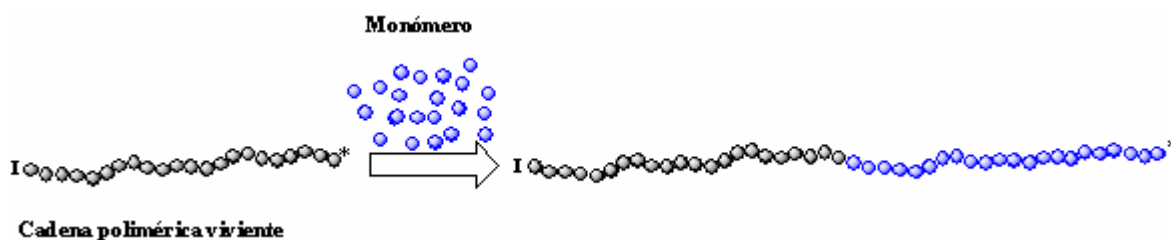
● = Monómero

Figura 1.4. Esquema de una reacción de terminación

Sin embargo, en las dos últimas décadas del siglo XX se mejoró el control de cada una de las etapas anteriores, con lo que se logró que prácticamente todas las cadenas inicien su crecimiento en un lapso muy pequeño, además de reducir o eliminar las reacciones de terminación y de transferencia de los sitios activos de las cadenas. Esto ha resultado en un refinamiento de los subtipos de polimerización por cadena; de tal manera que en cada una de ellas se puede mantener el crecimiento uniforme de las cadenas, sin que ocurra la “muerte” de los sitios activos, sino que éstos se mantengan “vivos”.<sup>31</sup> Así, se le agrega el adjetivo “viviente” al nombre particular de la polimerización; por ejemplo, polimerización **radicálica “viviente”** o polimerización **aniónica “viviente”**.

Muchos monómeros se pueden polimerizar por más de un mecanismo, y éste lo determina la estructura química del monómero y el tipo de iniciador usado en la polimerización. La producción de polímeros comerciales tiene lugar por los mecanismos de polimerización por pasos y en cadena. Dentro del segundo, el más usado es el de radicales libres y, en menor grado, la polimerización iónica, principalmente la aniónica.<sup>35</sup>

Mediante la polimerización por radicales libres “tradicional” se obtienen polímeros con muy alta masa molar, pero generalmente con una polidispersidad alta (es decir, cadenas de muy diferente tamaño). Debido a que las propiedades mecánicas dependen fuertemente de la masa molar, y en particular de la masa molar ponderal promedio del polímero, se han desarrollado técnicas de polimerización en cadena “controlada”, ya sea ésta por radicales libres o iónica. La polimerización “controlada” nos permite obtener homopolímeros con cadenas de tamaño uniforme, y también copolímeros, terpolímeros, etc., en los que participan dos o más monómeros, con estructura y arquitectura controladas (dibloque, tribloque, estrella, etc.), también con tamaño uniforme de sus cadenas.<sup>36</sup> Así, por ejemplo, se puede sintetizar un copolímero dibloque (Figura 1.5) iniciando la polimerización de un primer monómero mediante un mecanismo viviente y dejando que se agote, o casi, todo el monómero para generar el primer bloque; luego se agrega el segundo monómero para que reaccione con los sitios, aún activos, de las cadenas vivientes y, así, forme el segundo bloque.<sup>37</sup>



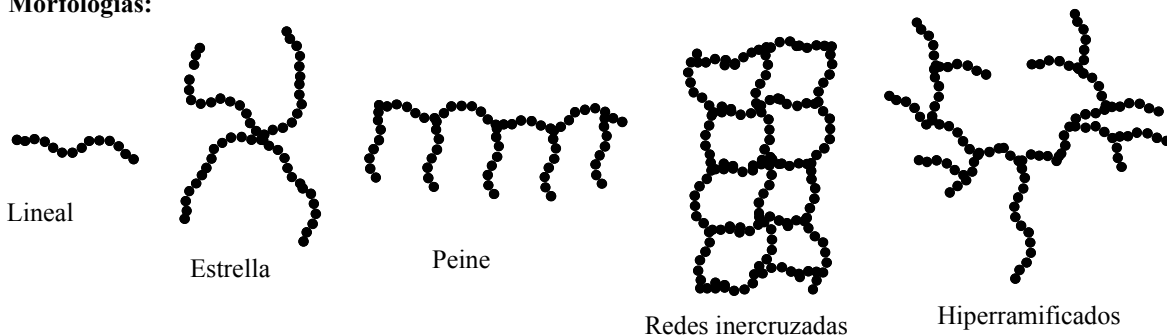
**Figura 1.5. Copolímero en dibloque**

Sin embargo, no siempre se pueden tener las condiciones experimentales adecuadas para una buena polimerización de ambos monómeros en el mismo sistema de reacción: ciertas condiciones de disolvente y temperatura, en las que uno de ellos se polimeriza adecuadamente, no necesariamente son las mejores para la polimerización del segundo monómero, o, peor aún, el segundo monómero no polimeriza por el mismo mecanismo del primero. Este problema se ha resuelto haciendo que termine una cadena con un grupo funcional susceptible de ser activado posteriormente con un iniciador de polimerización de mecanismo diferente al primero y, de esta forma, unir el segundo bloque.<sup>38</sup> Las técnicas anteriores han servido para obtener homopolímeros (sólo de un monómero) con una muy

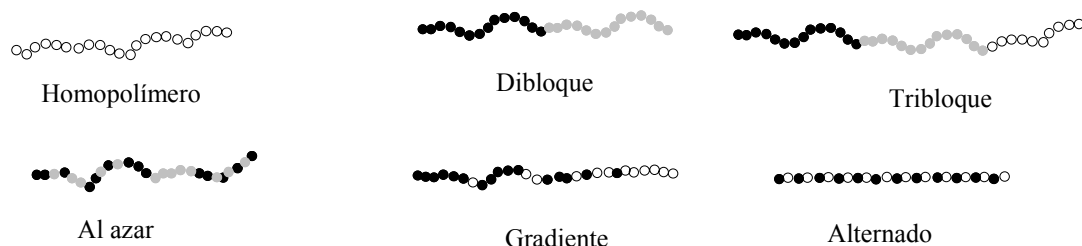


estrecha distribución de los tamaños de cadena; es decir, una baja polidispersidad. Asimismo, se han podido preparar copolímeros con diferente arquitectura (dibloques, tribloques, de injerto, de estrella, etc. (Figura 1.6) y tamaño uniforme de las cadenas.<sup>39</sup>

**Morfologías:**



**Composición:**

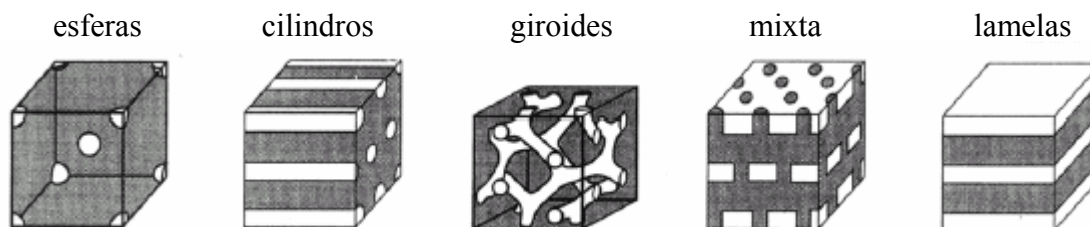


**Funcionalidades:**



**Figura 1.6. Morfologías y estructuras que se pueden obtener por medio de las polimerizaciones vivientes.**

Los copolímeros en bloque presentan generalmente separación de fases –láminas, cilindros, obleas, esferas, o girioides- a escala micrométrica y nanométrica (Figura 1.7). Como consecuencia de esa morfología, los copolímeros de bloques exhiben propiedades físicas excepcionales que pueden aplicarse –o se han aplicado- para el desarrollo y miniaturización de nuevos dispositivos optoelectrónicos, entre otras aplicaciones.<sup>40-41</sup>



**Figura 1.7. 5 Tipos diferentes de microestructuras ordenadas**

Un criterio que se usa frecuentemente para evaluar si un sistema se comporta de forma viviente, o no, es el siguiente: se grafica la masa molar numeral promedio ( $M_n$ ) contra la conversión; si esta relación es estrictamente lineal, significa que el polímero crece con el consumo del monómero, es decir, la conversión, sin la ocurrencia de reacciones de transferencia. Sin embargo, esta linealidad se conservaría a pesar de que hubiera reacciones de terminación de cadena, y tal criterio no garantizaría el carácter viviente de la polimerización. Debido a esto, se aplica un segundo criterio, que consiste en verificar que la cinética de propagación sea de pseudo primer orden, lo cual garantizaría que no ocurren reacciones de terminación de cadena. En efecto, si el consumo del monómero con el tiempo como se expresa con la ecuación 1.4, y si consideramos constante la concentración de sitios activos  $[P^-]$ , podemos integrar la ecuación 1.4 para obtener la ecuación 1.5.

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = K_p [P^-] [M] = K_{obs} [M] \quad (1.4)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = K_{obs} t \quad (1.5)$$

Donde  $[M]_0$  y  $[M]$  son la concentración inicial y a tiempo  $t$ , respectivamente, del monómero, y  $K_{obs}$  es el producto de la constante de propagación ( $k_p$ ) y la concentración de sitios activos  $[P^-]$ . Así que un gráfico del lado izquierdo de la ecuación 1.5,  $(\ln[M]_0/[M])$ , como función del tiempo deberá ser lineal si no hay reacciones de terminación. El cumplimiento de estos dos criterios, aplicados conjuntamente a una polimerización

garantizan su carácter viviente.<sup>36</sup>

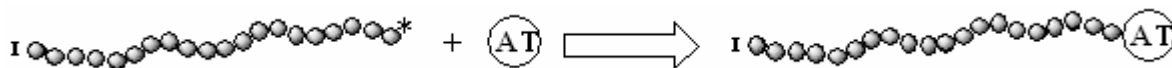
Otra particularidad de la polimerización viviente iónica es que permite el control relativamente fácil de la masa molar mediante la elección adecuada de la relación entre la concentración del iniciador y la del monómero; por ejemplo, la masa molar numeral promedio en una polimerización cercana a 100% de conversión, se calcula con la siguiente ecuación.

$$Mn = (\text{g de monómero}) / \text{moles de iniciador} \text{ o también}$$

$$Mn = (\text{moles de monómero} * [\text{Masa molar del monómero}]) / \text{moles de iniciador}$$

Debido a que las cadenas poliméricas conservan su sitio activo en un sistema viviente, el paso de terminación se provoca deliberadamente con la adición de agentes de terminación (AT) que reaccionen con los sitios activos, dejándolos inactivos (Figura 1.8).

La terminación deliberada permite controlar el tipo de grupo funcional que tendrá la cadena, mediante la elección de un agente de terminación adecuado que tenga la funcionalidad deseada.<sup>36,37</sup>

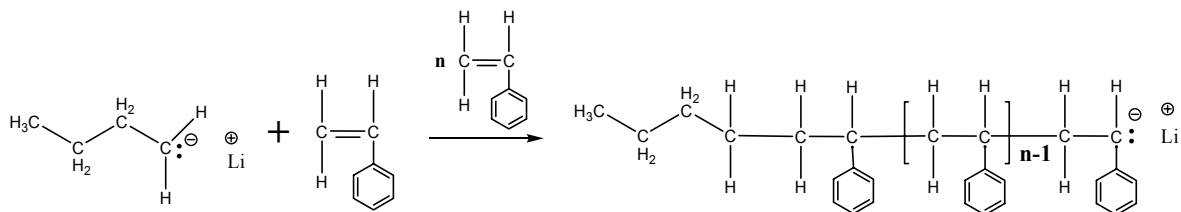


**Figura 1.8. Reacción de terminación deliberada**

### 1.2.1. Polimerización aniónica viviente.

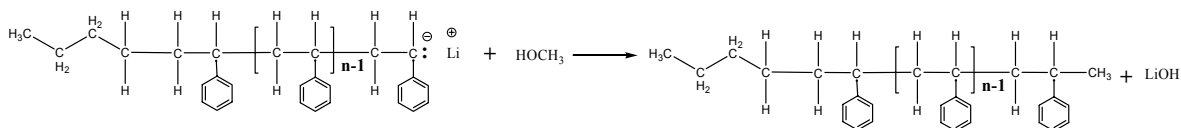
La polimerización aniónica viviente es un método poderoso que permite la manipulación y el control de la arquitectura macromolecular del polímero<sup>38,39</sup> y es, aún hoy, el único que permite sintetizar una gran variedad de materiales con un alto grado de uniformidad en la composición molecular.<sup>40,41</sup> Esta ventaja hace muy atractiva a la polimerización aniónica viviente para sintetizar polímeros modelo que se necesitan para establecer la relación de la estructura con las propiedades. Sin embargo, la alta reactividad de los centros aniónicos hacia agentes atmosféricos (oxígeno, humedad, dióxido de carbono) y otros contaminantes hace necesario el uso de aparatos y técnicas con un diseño adecuado que evite la terminación de la cadena viviente.<sup>42,43</sup> La polimerización aniónica de monómeros vinílicos<sup>44</sup> procede a través de la formación de un sitio reactivo carbaniónico en el

monómero; dicho sitio reactivo, una vez contenido en el monómero, se deberá propagar con la adición de  $n$  unidades de monómero para formar la cadena polimérica. El sitio activo se conserva hasta el agotamiento de todo el monómero en polimerizaciones vivientes, como se muestra en la Figura 1.9.



**Figura 1.9. Polimerización del estireno**

Los iniciadores más ampliamente usados para las polimerizaciones aniónicas son los organometálicos, los cuales poseen un enlace del tipo iónico entre un carbono y un metal;<sup>45</sup> mientras que el agente de terminación más empleado es el metanol,<sup>46</sup> el cual incorpora un metilo al extremo de la cadena, como se muestra en la Figura 1.10.

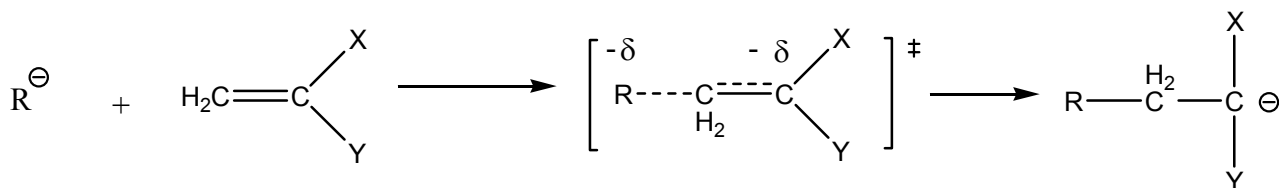


**Figura 1.10. Reacción de terminación del poliestireno**

### 1.2.1.1. Monómeros:

Los monómeros susceptibles de polimerizarse a través de un mecanismo aniónico son capaces de estabilizar la especie carbaniónica bajo las condiciones de polimerización. Los monómeros más estudiados son los derivados del estireno, los dienos y también monómeros cíclicos que puedan reaccionar con nucleófilos que permitan la apertura del anillo.<sup>47-49</sup>

En el caso de monómeros vinílicos, el doble enlace debe tener sustituyentes del tipo electro atractores de carga que puedan estabilizar la carga negativa que se desarrolla en el estado de transición de la adición del monómero como se muestra en la figura 1.11

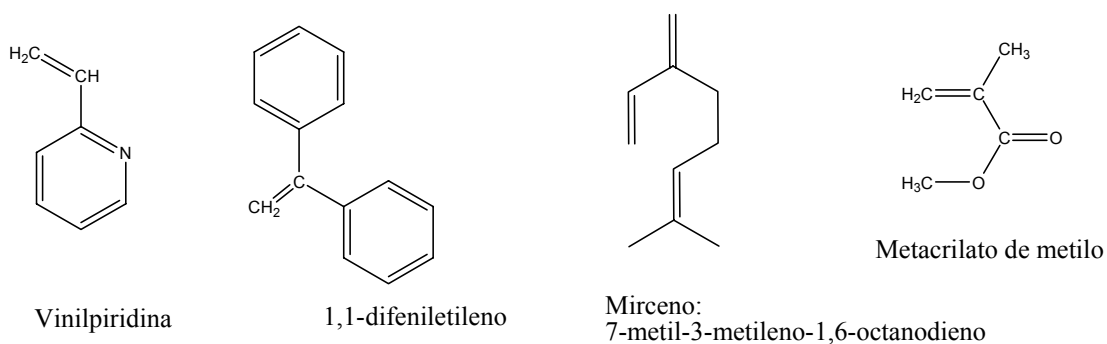


**Figura 1.11. Adición de una especie aniónica al doble enlace del monómero.**

Consecuentemente, grupos relativamente donadores de protones ácidos, como los grupos amino, carboxílicos, hidroxílicos o acetilénicos, o los grupos altamente electrofilos que reaccionen con bases o nucleofilos, interferirían durante la polimerización aniónica y, por lo tanto, los monómeros como el acrilonitrilo, cianoacrilatos, oxido de propileno, cetona vinílicas, sulfonas vinílicas, sulfoxidos vinílicos, monómeros halogenados, no polimerizan de forma viviente.<sup>50-51</sup>

La polimerización de algunos monómeros que contengan grupos polares como los metacrilatos sólo es posible bajo ciertas condiciones muy particulares de polimerización (por ejemplo, iniciadores con un impedimento estérico, bajas temperaturas de polimerización, el uso de contraiones selectos, etc.).<sup>52,53</sup> En muchos casos ocurre la terminación de cadena, lo que resulta en un pobre control sobre la masa molar y su distribución.<sup>50,51</sup>

El intervalo de monómeros que pueden ser polimerizados por un mecanismo aniónico sin que presenten reacciones de transferencia y de terminación de cadena incluyen a los derivados del estireno, dienos, metacrilatos, epóxidos siloxanos cíclicos y lactosas (Figura 1.12).



**Figura 1.12. Ejemplos de monómeros que polimerizan por un mecanismo aniónico viviente**

**1.2.1.2. Iniciadores:**

Los iniciadores más versátiles y más usados son los compuestos de alquil-litio, como el *n*-butillitio y el *sec*-butillitio, entre otros<sup>54,55</sup>, debido a que la mayoría de ellos son comercialmente disponibles y pueden prepararse fácilmente mediante la reacción del correspondiente cloruro de alquilo con el metal litio; además de ser solubles en una gran variedad de disolventes, incluyendo hidrocarburos.

**1.2.1.3. Disolventes:**

El número de disolventes útiles para la polimerización aniónica está limitado por la alta reactividad (basicidad y nucleofilicidad) del iniciador aniónico y de las terminales de cadena aniónicas. Para el estireno y monómeros diénicos se emplean generalmente alcanos, ciclohexano, hidrocarburos aromáticos y éteres.<sup>21,56-57</sup> El uso de alcanos como disolventes se ha documentado bien, aunque pueden presentar transferencia de cadena especialmente a elevadas temperaturas y en la presencia de bases de Lewis.<sup>58</sup> El benceno y el tolueno presentan un ligero aumento en la rapidez de iniciación y propagación en comparación con los alcanos;<sup>59,60</sup> pero el benceno puede participar en reacciones de metalación, bajo ciertas condiciones<sup>61,62</sup>, y el tolueno puede presentar reacciones de transferencia durante la polimerización del estireno y de los dienos.<sup>63</sup> La importancia de estas reacciones de transferencia es mayor cuando se aumenta la temperatura en la presencia de aditivos polares como los éteres o aminas.

Los éteres pueden reaccionar con los iniciadores organometálicos y también con los aniones de poliestiril y polidienil hasta disminuir la concentración de los centros activos y terminar el crecimiento de cadena.<sup>61,64</sup> La reacción de terminación de pseudo primer orden de las cadenas terminales en disolventes polares como el THF puede tener un efecto significativo en la capacidad y eficiencia de preparación de copolímeros en bloque.<sup>65</sup> Sin embargo, se suele polimerizar en este tipo de disolvente a una temperatura de -78°C, en donde la iniciación del estireno es casi instantánea.<sup>66</sup>

### 1.2.2. Polimerización radicalica controlada “viviente”. Polimerización por transferencia de átomo.

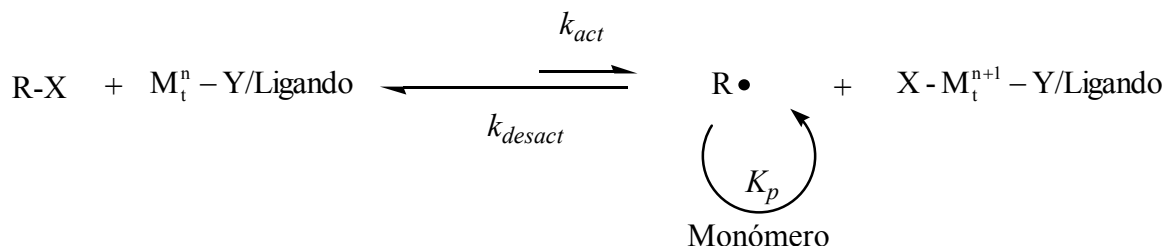
La síntesis de polímeros con una arquitectura y funcionalidad bien definidas es actualmente de gran interés desde los puntos de vista básico y tecnológico. Para obtenerlos se usan generalmente técnicas de polimerización viviente, las cuales se llevan a cabo en ausencia de reacciones irreversibles de transferencia y terminación de cadena,<sup>31-32,67</sup> principalmente mediante polimerizaciones aniónicas, catiónica, de coordinación y de apertura de anillo. Sin embargo, recientemente, el desarrollo de métodos de polimerización radicalica “viviente” controlada ha sido un éxito en la química polimérica porque los procesos de polimerización con radicales son generalmente más tolerantes a diversos grupos funcionales e impurezas, por lo cual este método va ganando importancia para la producción de polímeros de uso industrial.<sup>68</sup>

A pesar de la posible utilidad de la polimerización radicalica controlada en la industria, todavía no había sido tomada en cuenta en este ámbito debido al poco control en el acoplamiento bimolecular de radicales y a las reacciones de desproporción.

Durante los últimos años ha habido un notable crecimiento en el desarrollo y entendimiento de nuevos métodos de polimerización radicalica controlada,<sup>69,70</sup> basados en el rápido establecimiento del equilibrio dinámico entre una pequeña cantidad de radicales libres “crecientes” y una gran mayoría de especies “durmientes”. Las cadenas “durmientes” pueden ser halogenuros de alquilo que, en la cercanía de un monómero y en presencia de un catalizador, reaccionan y se reestablece su estado de latencia, como es el caso de la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP, por sus siglas en Inglés).

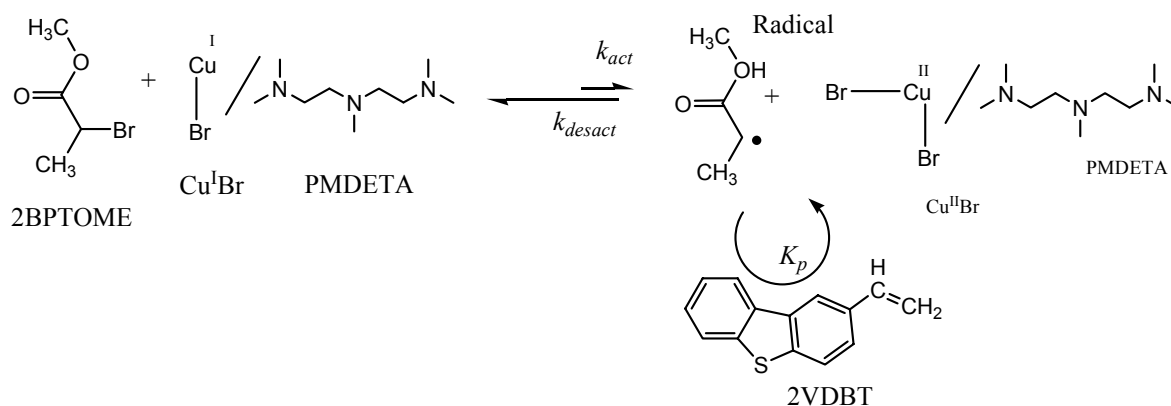
**La polimerización por radicalica de transferencia de átomo (ATRP)** comprende la transferencia reversible de un halógeno del halogenuro de alquilo, al metal de transición formando especies o radicales  $R\cdot$ , capaces de propagarse al monómero y, de esta forma, oxidar el metal de transición  $X-Mt^{n+1}$  (Figura 1.13 ; X = átomo de halógeno, L= ligando). Idealmente, este ciclo de activación/desactivación (Figura 1.13) mantiene muy baja la concentración de los radicales libres ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  M) mientras que la concentración de las cadenas que crecen es generalmente más grande ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M). Esto permite una iniciación cuantitativa y una baja probabilidad de terminación por acoplamiento radical-radical. Sin

embargo, la terminación no puede evitarse del todo, dada una cantidad finita de radicales.<sup>23b</sup>

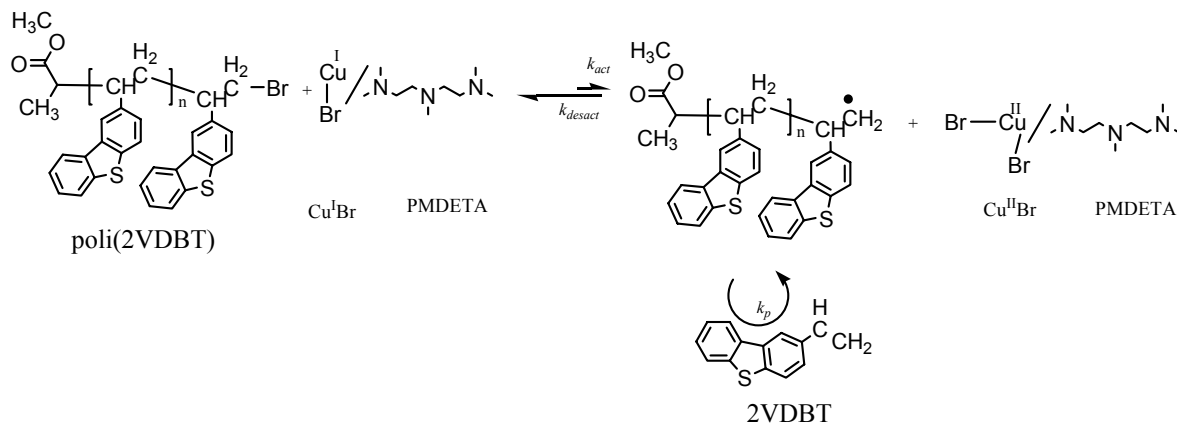


**Figura 1.13. Mecanismo de polimerización radicalica de transferencia de átomo.**

En las figuras 1.14 y 1.15 se presentan los mecanismos de iniciación y propagación respectivamente para la polimerización por ATRP del 2VDBT.



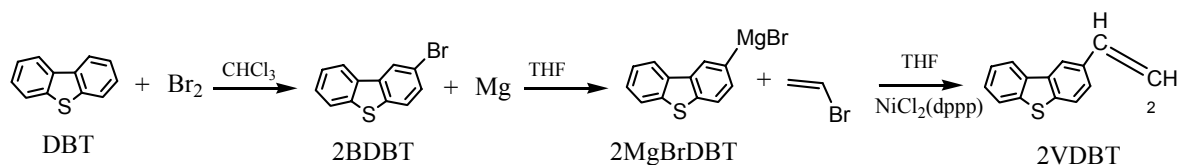
**Figura 1.14. Mecanismo de polimerización (iniciación) ATRP para el 2VDBT.**



**Figura 1.15. Mecanismo de propagación para la polimerización por ATRP del 2VDBT**



El 2-vinildibenzotiofeno (2VDBT, Figura 1.16) es un monómero que se obtiene de la funcionalización del dibenzotiofeno con un grupo vinílico. Dicho monómero ya se ha polimerizado por radicales libres, a través de la reacción del grupo vinílico, pero el homopolímero resultante exhibió una alta polidispersidad ( $M_w/M_n = 7$ ) atribuida, en parte, a la poca solubilidad de polímero en el solvente usado.<sup>24</sup>



**Figura 1.16. Funcionalización del DBT**

En el presente trabajo, desarrollado en el Laboratorio de Polímeros del Departamento de Física de la UAM-Iztapalapa, se ha homopolimerizado el 2VDBT vía polimerización aniónica con butillitio, con alto rendimiento y muy buen control de la polidispersidad (hasta de 1.05). Este mismo monómero se ha copolimerizado con estireno, y los copolímeros dibloque obtenidos han mostrado también un valor de la polidispersidad similar a la de su homopolímero.

El sistema de polimerización por radicalica controlada por transferencia de átomo está compuesta por el monómero, un halogenuro de alquilo como iniciador (con un halógeno pseudotrasferible), un catalizador (compuesto por un especie que contenga un metal de transición con un adecuado ligando), y a veces, otro aditivo. Para una exitosa polimerización radicalica de transferencia de átomo también se debe tomar en cuenta el disolvente usado así como la temperatura de polimerización.

### 1.2.2.1. Monómeros

Existe una variedad de monómeros que han sido polimerizados exitosamente usando la polimerización radicalica de transferencia de átomo. Los monómeros típicos incluyen los derivados del estireno, metacrilatos, metacrilamidas y acrilonitrilo, los cuales contienen sustituyentes que pueden estabilizar las especies radicalicas en propagación<sup>71,72</sup>. La polimerización radicalica por transferencia de átomo es muy particular porque, incluso bajo las mismas condiciones y usando el mismo catalizador, cada monómero tiene su propio

equilibrio de transferencia de átomo para sus especies activa y durmiente.

La magnitud de la constante de equilibrio ( $K_{eq}=k_{act}/k_{desact}$ ) determina la rapidez de polimerización cuando no hay reacciones colaterales.

La polimerización radicalica por transferencia de átomo no ocurre, o se da en forma muy lenta, si la constante de equilibrio es muy pequeña. En contraste, una constante de equilibrio muy grande originará una gran cantidad de reacciones de terminación, debido a la gran cantidad de concentración de radicales libres. Esto estará acompañado por una gran cantidad de especies oxidativas, con su número de oxidación más alto, lo cual desplazará el equilibrio hacia la especies durmientes y puede resultar en una aparente polimerización lenta.<sup>73</sup> Cada monómero posee su rapidez intrínseca de propagación de radicales; así, para un monómero específico, se necesitará ajustar la concentración de radicales propagativos y la velocidad de la desactivación de los radicales para mantener la polimerización controlada. Sin embargo, debido a que la polimerización radicalica controlada es un proceso catalítico, la dirección general de la constante de equilibrio no sólo depende del radical (monómero) y las especies durmientes, sino también de la cantidad y reactividad del metal de transición añadido.

### 1.2.2.2. Iniciadores

El papel principal del iniciador es determinar el número de cadenas poliméricas crecientes. Si la iniciación es rápida y las reacciones de transferencia y terminación despreciables, entonces el número de cadenas que crece es constante e igual a la concentración inicial del iniciador. La masa molar teórica o el grado de polimerización se incrementa inversamente con la concentración inicial de iniciador en una polimerización viviente.

De manera simultánea, la polidispersidad disminuye con la conversión, dependiendo de la velocidad relativa de desactivación. En las polimerizaciones radicalicas de transferencia de átomo, los halogenuros de alquilo (R-X) se usan generalmente como iniciadores, y la rapidez de polimerización es de primer orden con respecto a la concentración de R-X.

Para obtener polímeros con una estructura bien definida y con una estrecha distribución de sus masas molares, el grupo halógeno, X, debe migrar rápida y selectivamente entre la cadena creciente y el complejo formado con el metal de transición; así, cuando el halógeno es bromo o cloro, el control de la masa molar es el mejor; pero, por ejemplo, el yodo

funciona mejor para polimerizar acrilatos en polimerizaciones radicáticas de transferencia de átomo catalizada mediante cobre.<sup>74</sup> El fluor no se usa porque el enlace C-F es demasiado polar y no sufre escisión homolítica. Entre los iniciadores mas usados son los alcanos halogenados, halogenuros bencilicos,  $\alpha$ -haloesteres,  $\alpha$ -halonitrilos y haluros sulfonilos (Figura 1.17)

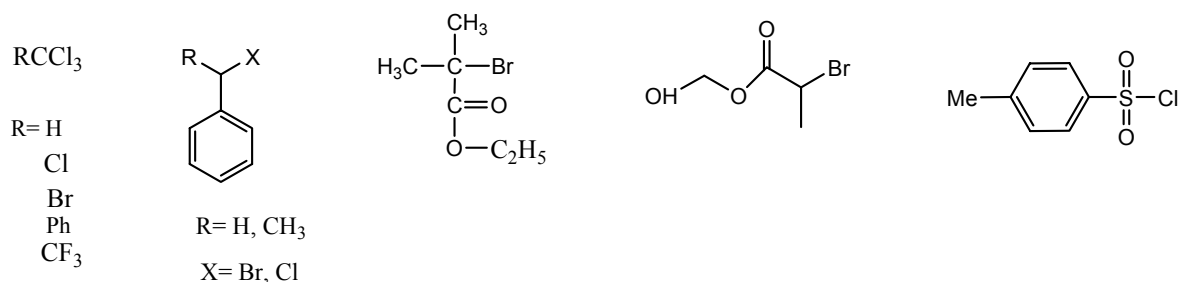


Figura 1.17. Ejemplos de iniciadores para ATRP.

### 1.2.2.3. Catalizadores

El catalizador es, quizás, el componente más importante en la polimerización radicalica de transferencia de átomo debido a que determina el valor de la constante de equilibrio en la transferencia del átomo de halógeno y determina, por lo tanto, el equilibrio dinámico entre las especies durmientes y las especies activas. En general el catalizador esta compuesto por un metal y un ligando.

Entre los metales, se han usado el hierro, paladio, rutenio, níquel. Entre los ligando se han usado ligando con nitrógeno y fósforo. En la figura 1.18 se muestran diversos tipos de catalizadores.

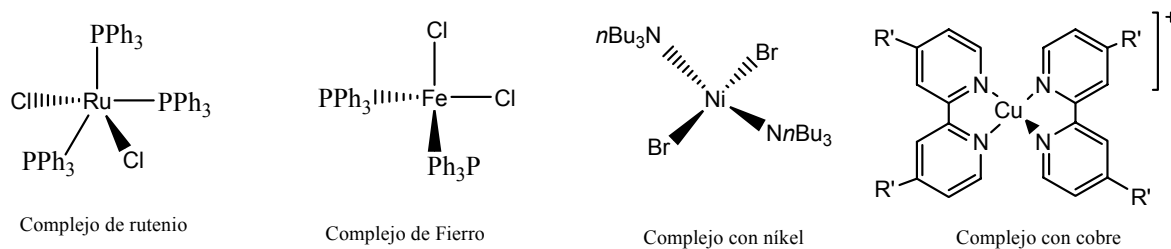
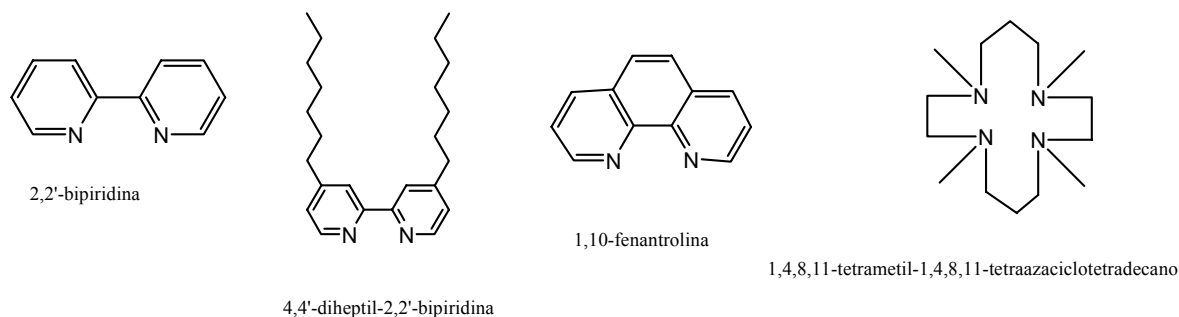


Figura 1.18 Diversos tipos de catalizadores.

Existen diversos prerrequisitos para que un catalizador sea eficiente: el centro metálico debe tener al menos dos estados de oxidación disponibles que difieran en un electrón; el centro metálico debe tener una afinidad razonable hacia el halógeno; la esfera de

coordinación alrededor del metal deberá ser expandible para acomodar selectivamente al pseudohalógeno; el ligando deberá acomplejar al metal en forma relativamente fuerte. Se ha estudiado una gran variedad de complejos con metales de transición como catalizadores en sistemas para la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo.

En la Figura 1.19 se presentan diversos compuestos que han sido utilizados como ligandos para acomplejar el cobre en la polimerización por ATRP



**Figura 1.19. Ejemplos de ligando que se usan en ATRP con cobre**

#### 1.2.2.4. Disolventes.

La polimerización radicalica viviente puede ser llevada a cabo en solución o en masa, o también en un sistema heterogéneo (emulsión, suspensión). Diversos solventes como: benceno, tolueno, anisol, difeniléter, acetato de etilo, acetona, dimetilformamida, etilencarbonato, alcohol, agua, dióxido de carbono, y muchos otros, han sido utilizados para diversos monómeros. El disolvente es necesario especialmente cuando un polímero es insoluble en su propio monómero (por ejemplo, el poliacrilonitrilo). Muchos factores dependen de la elección del disolvente. La transferencia de cadena hacia el disolvente debe ser mínima, y también se debe considerar la interacción entre el disolvente y el sistema catalítico.

Deben ser descartados los disolventes que envenenen al catalizador (ácidos carboxílicos o el fósforo cuando se use el cobre en la polimerización por ATRP)<sup>75</sup> y los que favorecen las reacciones colaterales, como la eliminación de HX del haluro de poliestiril, las cuales son más pronunciadas en disolventes polares.<sup>76</sup>

También debe ser considerada la posibilidad de que la estructura del sistema de catalítico cambie en diferentes disolventes. Por ejemplo, la polimerización radicalica controlada del n-butil acrilato con  $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$  procede más rápido en carbonato de etileno que en masa.<sup>117</sup>

Esto se debe a un cambio estructural de una especie dimérica de las especies Cu(I) en masa a un sistema monomérico de las especies Cu(I) en carbonato de etileno, según el mecanismo propuesto para explicar la diferencia de rapidez de polimerización entre ambos sistemas.<sup>77</sup>

#### **1.2.2.5. Temperatura y tiempo de Reacción:**

La rapidez de la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo aumenta con la temperatura, debido al aumento de la constante de propagación de los radicales y de la constante de equilibrio de transferencia de átomo; esto, como resultado de la alta energía de activación para la propagación de los radicales, en comparación con la de terminación de radicales. Así, altos valores de  $k_p/k_t$  proveen un mejor control (viviente) cuando se emplean altas temperaturas. En contraste las reacciones de transferencia y otras reacciones colaterales se hacen más pronunciadas a elevadas temperaturas.<sup>76,78</sup> En general, la solubilidad del catalizador es mayor a elevadas temperaturas; pero a temperatura muy elevada también puede ocurrir la descomposición del catalizador. La temperatura óptima depende en su mayoría del monómero, el catalizador<sup>79,80</sup> y la masa molar deseada.

La rapidez de polimerización disminuye considerablemente a altas conversiones de monómero. Sin embargo, la rapidez de cualquier reacción colateral no cambia considerablemente, pues la mayoría de ellas son independientes de la concentración de monómero.

Cuando se prolongan los tiempos de reacción y se llega a conversiones cercanas a la desaparición del monómero, la polidispersidad del polímero final puede no aumentar, pero sí provoca la pérdida de grupos funcionales.<sup>81</sup> Así que, para obtener polímeros con una alta cantidad de grupos funcionales, la conversión no debe exceder el 95%.

### 1.3. POLIMERIZACIÓN POR PLASMA

La polimerización por plasma es la técnica para la formación de materiales poliméricos bajo la influencia de un plasma. Una de las formas más simples para generar un plasma es el uso de una descarga por resplandor en vacío, el término polimerización por descarga de resplandor, se ha usado como sinónimo de la polimerización por plasma, a pesar de que esta puede llevarse a cabo a través de otros medios diferentes a la descarga de resplandor.

La definición clásica de plasma se limita a un vapor o gas ionizado que conduce electricidad y es al mismo tiempo eléctricamente neutro. Sin embargo existe una nueva definición de plasma, la cual es menos restrictiva; esta definición simplemente denota un vapor o gas más o menos ionizado compuesto de electrones, iones, átomos de gas, y moléculas en su estado basal o en su estado de más alta energía. Plasma en este sentido puede ser frío, por lo que un plasma generado por medio de una descarga de resplandor se llama también plasma de baja temperatura para distinguirlo del plasma caliente.

En el laboratorio, el plasma puede ser generado por combustión, por descarga eléctrica, por reacciones nucleares controladas.

Una de las diversas formas de mantener las condiciones de plasma continuamente por un periodo relativamente largo de tiempo es el uso de un campo eléctrico o magnético el cual produce la corriente donde dominan los electrones por lo que este se conoce también como descarga electrónica. Es por esta razón, que un buen número de trabajos experimentales en el estudio de la polimerización por plasma se llevan a cabo usando algún tipo campo electromagnético y baja presión para producir la descarga eléctrica.

Existen diversos tipos de descargas eléctricas, todas se caracterizan por la presencia de electrones libres. Entre los diversos tipos de descarga eléctrica, la descarga de resplandor es por mucho la que más se usa en la polimerización por plasma.

La multiplicación eléctrica se debe a un aumento en la energía de los electrones primarios conforme se mueven a través del campo eléctrico aplicado, hasta que los electrones ganan suficiente energía para ionizar las moléculas de gas, las cuales colisionan con los electrones.<sup>82</sup>

Desde hace muchos años, en los treinta para ser más específicos, es bien sabido que algunos compuestos orgánicos forman depósitos sólidos en condiciones de plasma, el cual es generado por medio de algún tipo de descarga eléctrica, pero no fue sino hasta los

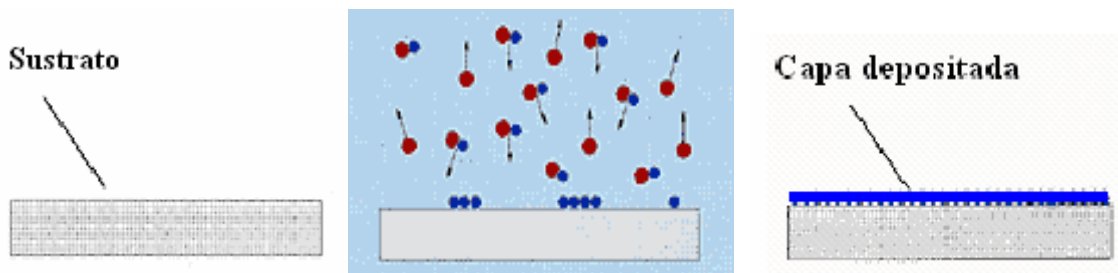
sesentas, que se empezó acuñar o a referir a la polimerización por plasma como un nuevo método de síntesis de polímeros, así como también un medio para hacer recubrimientos especiales sobre metales.<sup>83</sup>

Hoy en día la polimerización por plasma esta ganando reconocimiento como un proceso importante para la formación de una gama de materiales completamente nuevos. Los materiales obtenidos por la polimerización por plasma son significativamente diferentes comparados con los polímeros convencionales (por ejemplo, poliestireno, polimetilmetacrilato, etc.) y son también diferentes de la mayoría de los materiales inorgánicos.

La polimerización por plasma se considerada como un método para la formación de nuevos materiales más que un método de preparación de polímeros convencionales. Consecuentemente, el termino polimerización por plasma no debe estar limitado solo a la formación de materiales orgánicos si no también a cubrir un área mas grande que incluya metales o elementos inorgánicos, a pesar de que la mayoría de los trabajos académicos se centran en la formación de materiales poliméricos a partir de compuestos orgánicos.

Históricamente, la formación de polímeros bajo condiciones de polimerización por plasma fue reconocida como una metodología que daba un deposito insoluble que solo era un problema a la hora de la limpieza de los aparatos. Este depósito indeseable, sin embargo, tiene características extremadamente importantes que hoy en día se buscan en la tecnologías modernas de recubrimientos por su excelente adhesión a los sustratos y por ser resistentes a una gran variedad de químicos.

Para apreciar la particularidad de la polimerización por plasma, es necesario comparar la gran cantidad de pasos necesarios para obtener un buen recubrimiento por medio una técnica de recubrimiento tradicional: (1) síntesis del polímero (con todos sus pasos), (2) preparación de la disolución polimérica,(3) aplicación de esta solución sobre la superficie a recubrir (este paso puede presentar problemas cuando se intenta recubrir superficies con geometría irregular), (4) eliminación del solvente, (5) curado, mientras que la técnica de recubrimiento por plasma solo requiere de un solo paso (Figura 1.20).



**Figura 1.20 (a) sustrato, (b) sustrato en presencia de una polimerización por plasma, (c) sustrato modificado superficialmente por plasma.**

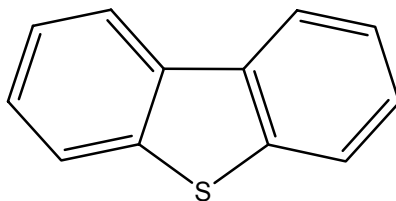
La mayoría de los trabajos académicos relacionados con la polimerización por plasma, usan tiempos de polimerización que solo permiten la obtención de una pequeñísima capa de polímero o incluso solo se obtiene una superficie modifica químicamente sin alterar las propiedades de bulto del sustrato.<sup>83</sup> Sin embargo Olayo y colaboradores<sup>84-86</sup> han obtenido materiales poliméricos a partir de la polimerización por plasma de monómeros como la anilina, pirrol, etc., esto se logra generalmente con tiempos de polimerización más largos.

Tradicionalmente se emplean monómeros que son líquidos a temperatura ambiente, como el tiofeno<sup>87</sup>, pirrol, anilina, hexametildisiloxano; sin embargo, también es posible polimerizar monómeros que a temperatura ambiente son sólidos. Su polimerización se logra a través de un buen vacío ( $10^{-4}$  Pa), y llevando el reservorio de monómero a una adecuada temperatura para que pueda sublimar y pasar en fase gaseosa a la cámara de reacción.

La polimerización de monómeros con estructuras aromáticas (anilina, tiofeno, pirrol, etc.) tiene gran interés por proveer polímeros electro conductores.<sup>87</sup> Durante la polimerización de tales monómeros, se buscan las condiciones de polimerización para minimizar la fragmentación del monómero y conservar, lo más que se pueda, la estructura del monómero para obtener mejores propiedades eléctricas.<sup>88</sup>

El dibenzotiofeno (DBT) es un sólido a temperatura ambiente y consta en su molécula de 2 anillos bencénicos unidos a un tiofeno (Figura 1.21); la estructura del DBT podría ayudar a minimizar la ruptura de la molécula durante su polimerización y obtenerse polímeros del DBT con una mayor cantidad de estructuras aromáticas.





**Figura 1.21. Estructura del DBT**

#### **1.4. POSIBLES APLICACIONES DE LOS POLIMEROS DERIVADOS DEL DIBENZOTIOFENO.**

Los polímeros que contengan dibenzotiofeno pueden ser muy interesantes porque el azufre del DBT puede ser convertido a diferentes grupos funcionales, como los sulfóxidos, las sulfonas, y derivados de sales de sulfonio.<sup>5,7</sup>

El dibenzotiofeno ha sido copolimerizado por medio de una reacción de condensación con el formaldehído, obteniéndose copolímeros de dibenzotiofeno-formaldehído, los cuales fueron insolubles en disolventes como benceno, THF, cuando la conversión fue mayor a 78%, debido a la formación de material entrecruzado.<sup>89</sup>

Por otro lado el grupo de Takeshi Endo ha polimerizado el 2-vinildibenzotiofeno a través de un mecanismo de radicales libres tradicional, obteniendo un pobre control en la masa molar con una polidispersidad mayor a 7.<sup>24</sup>

El mismo grupo ha convertido estos polímeros del 2-vinildibenzotiofeno en sales de sulfonio para ser utilizados como cocatalizadores en diferentes tipos de reacciones.<sup>5</sup>

Otra de las aplicaciones que se pueden vislumbrar para los polímeros que contengan dibenzotiofeno es para aumentar la eficiencia cuántica de los polialquilfluorenos con la incorporación del DBT en la estructura del copolímero. En efecto, los copolímeros al azar de fluoreno y DBT que se obtuvieron por medio la síntesis de Susuki mostraron una mejora en la eficiencia de emisión cuántica en la fluorescencia azul del polifluoreno cuando el contenido de DBT no fue mayor al 20%.<sup>1a,1b</sup>

Al final de la década de los 70's, los polímeros conjugados fueron proclamados como materiales del futuro, que darían paso a la nueva generación de aparatos electrónicos.<sup>90</sup> Los politiofenos son una clase representativa de polímeros conjugados que forman algunos de los materiales más estables térmicamente y ambientalmente, los cuales pueden ser usados

como conductores eléctricos, aparatos de óptica no lineal, polímeros como diodos emisores de luz, ventanas inteligentes, recubrimientos antiestáticos, sensores, baterías, protectores electromagnéticos, celdas solares, absorbedores de microondas, etc.<sup>91</sup>

Los politiofenos y sus derivados funcionan bien en algunas de las aplicaciones arriba mencionadas y en algunos casos no funcionan tan bien;<sup>90</sup> por lo que se sigue trabajando en el diseño de nuevo materiales que puedan permitir o perfeccionar alguna aplicación.<sup>91</sup>

El dibenzotiofeno y sus derivados, por ser moléculas muy parecidas al tiofeno, podrían ser utilizadas, ya sea como monómero o polímero para alguna de las aplicaciones arriba mencionadas.<sup>92</sup>

### **1.5. SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS.**

La combustión de compuestos que contienen azufre es una fuente de contaminación ambiental. El SO<sub>2</sub> formado se combina con el agua en la atmósfera y forma ácido sulfúrico, el cual es el principal componente de la lluvia ácida. Los óxidos de azufre son dañinos también para los humanos, por ser irritantes al aparato respiratorio. También el azufre en las gasolinas reduce la eficiencia de los convertidores catalíticos, debido a que estos remueven menor cantidad de compuestos orgánicos volátiles, óxidos nitrosos, monóxido de carbono en la presencia de azufre.<sup>93</sup> Por estas razones, el nivel de azufre es regulado en el diésel y las gasolinas.

Actualmente la hidrodesulfuración es el método más importante para la eliminación de compuestos orgánicos que contienen azufre de los combustibles. Este proceso es costoso debido al uso de gas hidrógeno a elevadas temperaturas y presiones; mientras que la hidrodesulfuración elimina relativamente fácil los grupos derivados del tiol, deja por otro lado compuestos mucho más complejos como el dibenzotiofeno y compuestos relacionados, que son los compuestos azufrados más abundantes en el diésel.<sup>94</sup>

Para eliminar tales compuestos, se deben aplicar mayores temperaturas, presiones y tiempos de residencia, haciendo el proceso más caro. Además la hidrogenación puede tener como efecto colateral la hidrogenación de alquenos, lo que reduciría el número de octanaje de la gasolina.<sup>95</sup>

Las limitaciones de la tecnología actual y el incremento en las restricciones del contenido de azufre en el petróleo están impulsando el desarrollo de nuevas tecnologías para eliminar

el azufre. Entre tales tecnologías podemos mencionar la biodesulfuración<sup>96</sup> y el estampado molecular.<sup>97</sup>

El estampado molecular permite separar compuestos a través de una columna que posee un reconocimiento molecular que le permite retener determinados compuestos.

Esta columna está compuesta por un polímero entrecruzado, el cual posee la impresión de ciertos compuestos que se elijan a propósito para que sean reconocidos posteriormente cuando el polímero estampado se impregna con dichos compuestos nuevamente. Este reconocimiento se usa para retener y separar los compuestos reconocibles por el polímero estampado.<sup>12</sup>

## CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALES.

En la siguiente tabla se muestran los reactivos usados para la síntesis y polimerización del monómero 2-vinildibenzotiofeno.

Tabla 2.1. Reactivos usados en la síntesis y polimerización del 2VDBT.

Material (solventes)	Acrónimo o fórmula molecular	Punto de ebullición (°C)	Marca	Pureza
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	60.5	T.J. Baker	(99.9 %)
Tetrahidrofurano	THF	65	Aldrich	(98.9 %)
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	Aldrich	(99.5 %)
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	64.7	T.J. Baker	(99.8 %)
Etilenglicol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	196-198	Aldrich	(> 98 %)
Glicerina	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	182	Aldrich	(99 %)
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	68-70	Aldrich	(> 98.5 %)
Reactivos. (sólidos).	Acrónimo o fórmula molecular	Punto de fusión (°C)	Marca	Pureza
Dibenzotiofeno	DBT	97-100	Aldrich	(98 %)
Magnesio	Mg	1090	Aldrich	(99.5 %)
Dicloruro de níquel	Cl <sub>2</sub> Ni (dppp)	213	Aldrich	(99.9)
Difenilfosfino-propano níquel				
Bromuro de cobre	Cu(I)Br	504	Aldrich	(98 %)
Agentes de secado	Fórmula molecular	Punto de fusión (°C)		
Sulfato de magnesio	MgSO <sub>4</sub>		Aldrich	(99 %)
Hidruro de calcio	CaH <sub>2</sub>	816	Aldrich	(90-95 %)
Sodio	Na	97.8	Aldrich	(99.95 %)
Material para cromatografía de columna	Fórmula molecular		Marca	Características
Silica	SiO <sub>2</sub>		Aldrich	Grado 12 malla 28-200 y tamaño de poro de 22 Å
Alúmina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Aldrich	Tipo Brockmann, malla ~150 y 58 Å de tamaño de poro
Reactivos (líquidos)	Acrónimo	Punto de ebullición (°C)	Marca	Pureza
Estireno	St	145-146	Aldrich	(99 %)
Bromo	Br <sub>2</sub>	-7.2	Aldrich	(99.5 %)
Metil-2-bromo propionato	M2BPTO	51	Fluka	(99.5 %)
Pentametil dietilentriamina	PMDETA	198	Aldrich	(99 %)
Reactivos en disolución	Fórmula o Acrónimo		Marca	Características
Bromuro de vinilo	CH <sub>2</sub> =CHBr		Aldrich	Aldrich 1.0 M en THF
<i>n</i> -butil litio	<i>n</i> -BuLi		Aldrich	Aldrich 1.6 M en hexanos
Sustratos	Acrónimo		Marca	
Poli(butilmetacrilato-co-isobutilmetacrilato)	PBMA-co-PIBMA		Scientific Polymer Products, Inc	
Poli(estireno-co-butilmetacrilato)	PS-co-PBMA		Scientific Polymer Products, Inc	

### **Secado de disolventes**

El cloroformo se secó dejándolo agitar con hidruro de calcio en atmósfera de nitrógeno por 12 horas y luego se destiló en atmósfera de nitrógeno, y se guardó en un matraz balón tapado con una septa.

El THF, el benceno y el éter dietílico fueron secados mediante agitación con hidruro de calcio por 12 horas en atmósfera inerte; luego se destilaron sobre sodio metálico y se dejaron en agitación con atmósfera inerte por 24 horas. Al cabo de ese tiempo se volvieron a destilar, esta vez sobre sodio metálico y benzofenona en atmósfera inerte hasta lograr la formación del complejo sodio y benzofenona de color violeta que indica ausencia de humedad. Finalmente se procedió a destilar los solventes en nuevos recipientes para ser usados en las distintas reacciones.

El metanol que se usó para “matar” el polímero fue desgasificado con varios ciclos de congelamiento-fusión y vacío.

El estireno se secó con hidruro de calcio en agitación por 24 horas; después se procedió a desgasificarlo por aplicación de ciclos de congelamiento-fusión y vacío. Finalmente el estireno se destiló a presión reducida y se guardó en un recipiente en atmósfera inerte. Todos los demás reactivos se usaron sin purificación previa.

## **2.2. SÍNTESIS DEL MONÓMERO 2-VINILDIBENZOTIOFENO (2VDBT).**

La síntesis del monómero 2VDBT se realizó a partir del DBT en tres etapas: a) síntesis del 2-bromodibenzotiofeno, b) síntesis del reactivo de Grignard del 2-bromodibenzotiofeno y c) acoplamiento cruzado del reactivo de Grignard del 2-bromodibenzotiofeno con el bromuro de vinilo.

Todos los pasos mencionados arriba fueron llevados a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno, y usando jeringas, cánulas, septas, y una caja de guantes que permitió el manejo de los reactivos en una atmósfera inerte de nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno y de humedad en los reactivos

### **2.2.1. Síntesis del 2-bromodibenzotiofeno (2BDBT).**

El 2-bromodibenzotiofeno se preparó mediante el método de bromación reportado por otros autores<sup>7a</sup>, pero ligeramente modificado en el presente trabajo. En un matraz de 3 bocas equipado con agitación magnética, se colocaron 125 g (0.667 mol) de DBT y 700 mL de cloroformo. El matraz se colocó en un baño de hielo a 0 °C y se dejó en agitación. En una boca del matraz se colocó un embudo de adición; en la otra boca se adaptó la entrada de nitrógeno, y en la tercera boca se le colocó un condensador con la salida superior para el flujo de nitrógeno. Con un embudo de adición se añadió gota a gota una solución de bromo (0.677 mol) disuelto en cloroformo (700 mL) a la solución anterior del DBT, manteniéndola en agitación y a una temperatura a 0 °C. Al final de la adición, la mezcla reactante se dejó en agitación con flujo de nitrógeno durante 3 días a temperatura ambiente. Después de transcurrido ese tiempo, se filtró el precipitado de la reacción y se lavó con metanol. El producto obtenido se disolvió en cloroformo y se cristalizó en este disolvente para obtener el 2-bromodibenzotiofeno.

### **2.2.2. Síntesis del Reactivo de Grignard del 2BDBT.**

En un matraz de tres bocas, equipado con agitación magnética y un condensador, se colocaron 20.32 g (0.836 mol) de magnesio. Con un embudo de adición conectado a este matraz se añadieron lentamente 220 g (0.836 mol) de 2BDBT disueltos en 1190 mL de THF. La mezcla reactante se calentó y se dejó en reflujo en atmósfera de nitrógeno. Finalmente, una vez consumido el magnesio por la reacción, se dejó enfriar el sistema de reacción hasta temperatura ambiente. Este sistema contiene el reactivo de Grignard del 2BDBT, ya producido, que se usará enseguida.

### **2.2.3. Síntesis del 2VDBT por medio de un acoplamiento cruzado del reactivo de Grignard del 2BDBT con bromuro de vinilo.**

El reactivo de Grignard del 2BDBT, preparado en el paso anterior y en su recipiente original, se enfrió hasta de 0 °C con la ayuda de un baño de hielo. Una vez alcanzada esta temperatura se añadió, mediante un embudo de adición, una solución de catalizador preparada a partir de 453 mg (0.836 mmol) de NiCl<sub>2</sub> (dppp) disueltos en 643 mL de éter dietílico. Subsecuentemente, se adicionaron gota a gota 836.2 mL (0.836 mol) de una

solución 1 M de bromuro de vinilo en THF. Al cabo de esta última adición se dejó que la mezcla reactante se enfriara hasta temperatura ambiente y se mantuvo bajo flujo de nitrógeno y en agitación por 20 horas. Después se añadieron 643 mL de ácido clorhídrico (0.95 N) y 643 mL de éter dietílico a la mezcla reactante y se transfirió a un embudo de separación. Se descartó la fase acuosa, y la fase orgánica se lavo 3 veces con otras 3 porciones de agua (643 mL) desechando la fase acuosa en cada lavado.

La fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio y luego se filtró para eliminar el sulfato de magnesio. El filtrado se colocó en un sistema de rotavapor para eliminar el disolvente; el residuo resultante se disolvió en hexano para purificarlo por medio de una columna cromatografica de sílica gel, como fase estacionaria, y hexano como fase móvil. El producto obtenido se recristalizó 3 veces a partir de hexano para dar el 2VDBT con un rendimiento del 85 %.

### **2.3. CARACTERIZACIÓN DEL 2BDBT Y DEL 2VDBT.**

La caracterización del 2BDBT y del 2VDBT se realizó por Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), Resonancia Magnética Nuclear protónica ( $^1\text{H}$ -RMN) y de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ -RMN), y por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis de infrarrojo se realizó en un FT-IR Perkin Elmer modelo GX System spectrometer en el modo de transmisión colocando soluciones diluídas (THF) de muestra sobre pastillas de KBr, para luego ser secadas a 100 °C y obtener una película delgada. Para cada muestra se realizaron 25 barridos, en un intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , empleando una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia protónica ( $^1\text{H}$ -RMN) y de 13-carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN) se obtuvieron a una frecuencia de 500 MHz y 125 MHz, respectivamente, en un espectrómetro Bruker DMX500 de alta resolución para líquidos, utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano como referencia interna. Los desplazamientos químicos están dados en ppm.

La temperatura de fusión del 2BDBT y del 2VDBT se determinó por calorimetría diferencial de barrido, utilizando un DSC de TA Instrument 2920. Las muestras fueron corridas en un intervalo de 20 °C a 200 °C para el 2BDBT y de 0 °C a 80 °C para el 2VDBT con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno para

ambos casos.

Se realizó el análisis elemental del 2BDBT y del 2VDBT en un analizador Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400. La determinación de la pureza del 2BDBT y del 2VDBT se realizó por DSC para obtener puntos de fusión corregidos.<sup>98</sup>

## **2.4. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DEL 2VDBT.**

### **2.4.1. Homopolimerización del 2VDBT.**

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno en un reactor equipado con 3 bocas y un tubo con llave que nos permitió tomar muestras de la mezcla reactante. Todo el material se secó con un flujo de nitrógeno seco, y se lavó después con benceno seco antes de usarse. Las soluciones se transfirieron mediante cánulas o con jeringas y agujas a través de septas, evitando, de esta forma, que hubiera contacto con el aire.

#### **Procesos de Secado del 2VDBT:**

El monómero 2VDBT fue un sólido, el cual se secó en tres pasos: primero el monómero se disolvió en benceno anhidro con hidruro de calcio para dejarse en agitación por 24 horas en atmósfera inerte; luego de ese tiempo, la solución se filtró dentro de una caja de guantes, y se hizo pasar a través de una pequeña columna de sílica; posteriormente se desgasificó aplicando 3 ciclos de desgasamiento, y finalmente el monómero se secó por un proceso de liofilización.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a 30 °C en benceno usando diferentes cantidades de *n*-BuLi a diferentes concentraciones [18.4, 4.0, 3.4, 2.6, 1.5 M] durante 6 horas. Generalmente se usó una razón de masa/volumen de monómero y disolvente de 0.01-0.04 g/mL.

Las polimerizaciones se terminaron con metanol; luego el polímero terminado se precipitó con exceso de metanol, se separó por filtración y se dejó secar en una estufa con vacío.

De una reacción de homopolimerización del 2VDBT con concentración de iniciador [*n*-BuLi] = 3.4 M se tomaron alícuotas de la mezcla reactante a diferentes tiempos. A cada muestra de polímero se le añadió metanol para terminar las cadenas vivas y se precipitó luego en exceso de metanol. Las muestras de polímero se filtraron y se colocaron en una



estufa a vacío para estudiar la cinética de polimerización del monómero.

#### **2.4.2. Polimerización del estireno**

Se polimerizó estireno, siguiendo un procedimiento similar al realizado para la polimerización del 2VDBT, descrito anteriormente: se usaron dos concentraciones de *n*-BuLi, 12.3 y 0.25 mmol/L para iniciar la polimerización y obtener poliestireno de bajo y alto peso molecular respectivamente. Las muestras de poliestireno así obtenidas se usaron para comparar sus espectros de FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN con los espectros correspondientes de los copolímeros en bloque y al azar del 2VDBT y estireno.

#### **2.4.3. Copolimerización en bloque del 2VDBT con estireno**

Los copolímeros del 2VDBT con estireno fueron preparados por medio de la adición secuenciada de monómeros. El primer bloque de polímero se preparó agregando el monómero al reactor y luego la cantidad deseada de *n*-BuLi. Se dejó crecer el primer bloque de polímero a 30 °C en benceno por 3 horas. Al cabo de ese tiempo se tomó una muestra base de este homopolímero y se mató con metanol para su posterior caracterización. Después se añadió al reactor el segundo monómero, dejándolo crecer por otras 3 horas antes de agregar metanol; de esta forma, se obtuvo copolímero en dibloque. Tanto la muestra base como el copolímero en dibloque fueron precipitados en metanol para separarlos de la solución.

#### **2.4.4. Determinación de las razones de reactividad de 2VDBT y estireno**

Se introdujo al reactor una solución de 2VDBT en estireno en diferentes proporciones molares; luego se añadió el iniciador, y rápidamente se detuvo la reacción con metanol para obtener polímero a bajas conversiones. Las muestras de polímero se precipitaron en exceso de metanol, se filtraron y se secaron a vacío. El monómero se separó del polímero por precipitación fraccionada con benceno y metanol. Luego, el polímero, ya sin monómero, se disolvió en benceno para precipitarlo después en metanol. El polímero precipitado se secó en vacío.

Las relaciones molares de 2VDBT/St empleadas en la alimentación fueron de 15/85, 24/76, 46/54, 65/35 a una concentración de iniciador de  $1 \times 10^{-3}$  M a 30 °C.

La composición final de 2VDBT y St en los copolímeros se determinó por medio de análisis elemental. Estos resultados se usaron posteriormente para la determinación de las razones de reactividad del 2VDBT y estireno usando la metodología de Kéllen-Tüdös y la de Joshi-Joshi (apéndice 1).

#### **2.4.5. Copolimerización de mezclas de los monómeros 2VDBT y estireno**

Se introdujo al reactor una solución de 2VDBT con estireno en diferentes proporciones molares; luego se añadió el iniciador para dejar la copolimerización por 6 horas. Al cabo de ese tiempo, se terminó la reacción con metanol. Los polímeros se precipitaron en exceso de metanol, se filtraron y se secaron en vacío. Las relaciones molares de 2VDBT/St empleadas fueron de 15/85, 24/76, 48/52, 67/33 a una concentración de iniciador de 0.5 mM a 30 °C .

### **2.5. POLIMERIZACIÓN POR TRASFERENCIA DE ÁTOMO DEL 2VDBT**

#### **2.5.1. Homopolimerización radicalica de transferencia de átomo del 2VDBT.**

El monómero se colocó en un vial en atmósfera de nitrógeno. Luego se agregaron el catalizador Cu(I)Br, el disolvente (o sin disolvente cuando la polimerización fue llevada a cabo en masa) y se añadió PMDETA con una jeringa. Luego se tapó el vial con una septa y se sometió a varios ciclos de desgasificación mediante la congelación con nitrógeno líquido y descongelamiento y en vacío, hasta que ya no había más gases atrapados en la solución. Posteriormente se añadió el iniciador 2-bromopropionato de metilo. Finalmente el vial se colocó en un baño a 80 °C con agitación y se dejó reaccionar el tiempo deseado. Después se colocó el vial en nitrógeno líquido y luego se añadieron 5 ml de THF; se abrió el vial y el polímero en solución se hizo pasar a través de una columna de alúmina para eliminar el catalizador. El polímero se precipitó de la solución con un exceso de metanol, se filtró y se secó en una estufa de vacío.

### **2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS HOMOPOLIMEROS Y DE LOS COPOLÍMEROS.**

Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear protónica (<sup>1</sup>H-RMN) y de 13-carbono (<sup>13</sup>C-RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis

termogravimétrico (TGA) y se determinó la masa molar por cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en Inglés).

El análisis de infrarrojo se realizó en un FT-IR Perkin Elmer modelo GX System spectrometer en el modo de transmisión. El polímero se depositó sobre pastillas de KBr colocando gotas de una solución diluida de polímero en THF, y dejando evaporar el disolvente a 100 °C. Para cada muestra se realizaron 25 barridos, en un intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , empleando una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia protónica ( $^1\text{H}$ -RMN) y de 13-carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN) se obtuvieron a 500 MHz y a 125 MHz, respectivamente, en un espectrómetro Bruker DMX500 de alta resolución para líquidos, utilizando cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano como referencia interna.

Las temperaturas de transición vítrea fueron obtenidas por calorimetría diferencial de barrido, utilizando un DSC de TA Instrument 2920. Las muestras fueron corridas en un intervalo de 25 °C a 200° C a una rapidez de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno. El análisis termogravimétrico se efectuó en la termobalanza de TA Instrument a un intervalo de temperaturas de 50-600° C con una rapidez de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno.

La masa molar promedio numeral ( $M_n$ ) y la masa molar promedio ponderal ( $M_w$ ), así como el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) fueron determinados usando un GPC de Waters con un refractómetro diferencial R-401 equipado con una columna Plgel 5 $\mu$  Mixed-C a un flujo de 1 mL/min de THF como disolvente.

La masa molar fue determinada a partir de los tiempos de retención usando una curva de calibración hecha a partir de estándares de poliestireno (PSt) monodispersos de Polymer Laboratories. Los valores de masa molar de los polímeros y copolímeros fueron calculados como equivalentes para el PS en THF a 25 °C con los siguiente constantes de Mark-Houwink:  $K = 1.6 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ ,  $a = 0.7$ .

## **2.7. POLIMERIZACION POR PLASMA DEL DBT.**

Se usó un reactor de plasma de acoplamiento resistivo, el cual tiene las características que se muestran en la Figura 2.1. El reactor consiste de un tubo de vidrio pyrex de 20.0 cm de longitud y diámetro externo de 9.0 cm. En los extremos tiene dos bridas de acero

inoxidable, en el centro de cada brida hay un acceso para un electrodo de 6.0 cm de diámetro, también de acero inoxidable. Cada brida cuenta con dos puertos de acceso, en uno de los puertos se conecta el sistema de vacío y, en el otro, un medidor de presión tipo pirani marca Edwards. Por uno de los puertos del otro extremo se introduce el vapor del monómero del DBT. Cada brida junto con su electrodo están conectadas a un amplificador de voltaje marca (ENI A150) y a un generador de radio frecuencia, marca Wavetek 164.

Se colocaron dentro del reactor diferentes tipos de superficies como el vidrio, pastilla de KBr y placas termoformadas de los polímeros PBMA-co-PIBMA, PS, y PS-co-PBMA para usarlos como sustratos en la polimerización por plasma del DBT

Se usó una radiofrecuencia de descarga de 13.5 MHz a una potencia de 20 W y 40 W. los vapores de DBT se introdujeron a la cámara de descarga por la diferencia de presión entre el reactor y el contenedor de monómero; este contenedor y el tubo que une al reactor con el contenedor de monómero fueron calentados a una temperatura de 80 °C con la ayuda de una resistencia colocada alrededor del contendor del monómero y del camino hacia el reactor, como se muestra en la figura 2. Los tiempos de reacción fueron de 60 y 120 min y al término de éstos, se apagó el generador de radiofrecuencia y la fuente de poder, dejando el sistema en atmósfera de monómero por una hora.

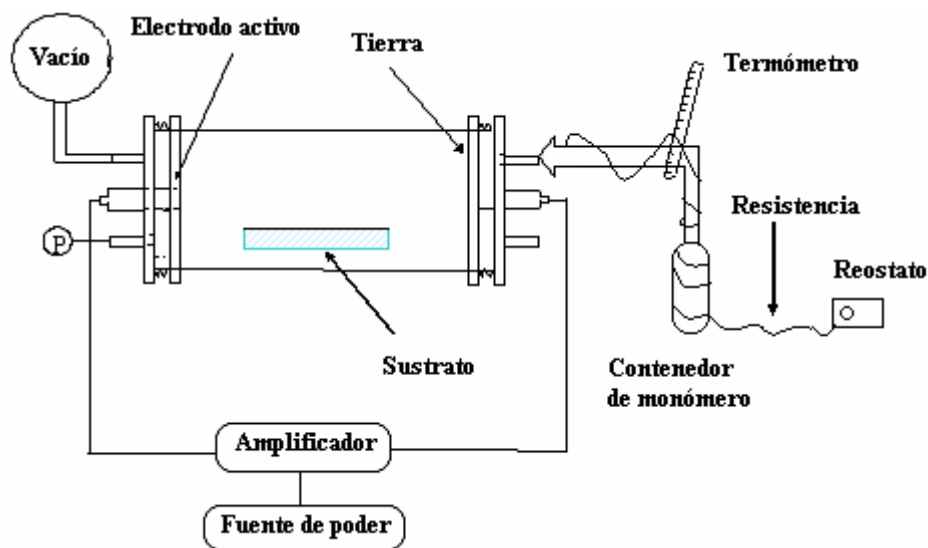


Figura 2.1. Esquema del reactor de plasma

Posteriormente se abrió el reactor para sacar el vidrio y los sustratos modificados, y fueron caracterizados por ángulo de contacto. De las paredes del reactor se procedió a desprender las películas de PPDBT para su posterior caracterización por FT-IR, TGA, y  $^{13}\text{C}$ -RMN de sólidos.

## **2.8. CARACTERIZACIÓN DEL PPDBT.**

Los análisis de FT-IR, TGA fueron realizados con las mismas condiciones y aparatos que los usados para analizar los polímeros del 2VDBT.

Para el análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN de sólidos se usó un espectrómetro de RMN para muestras sólidas de Bruker modelo ASX300 de 300 MHz.

El espesor de la película de PPDBT fue tomada con un tornillo micrométrico marca Mitotoyo modelo IDC-112ME y las microfotografías de la película se tomaron con una cámara digital Mavica Sony acoplada a un microscopio óptico

## **2.9. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS SUSTRATOS MODIFICADOS CON PPDBT.**

Para el análisis de la composición de la película de PPDBT depositada sobre el vidrio, se usó un espectrómetro PH15300 ESCA de XPS. Las muestras fueron colocadas en una superficie de vidrio a 1253.6 eV, 13 kV y 300 W con una fuente de rayos X de Mg K $\alpha$ . La cámara de análisis estuvo a una presión de  $8 \times 10^{-9}$  mbar. Los espectros fueron colectados dentro de un intervalo de 0-1000 eV de energía de enlace. Se tomaron espectros de alta resolución a 45° para explorar con una profundidad de 70 Å.

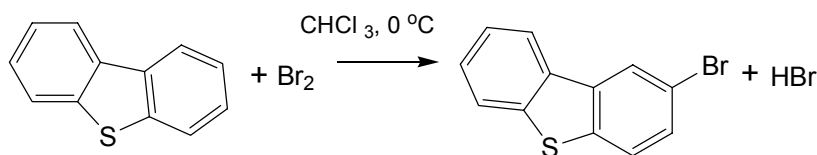
Las películas de PPDBT depositadas en los sustratos se caracterizaron por la medición del ángulo de contacto para determinar la tensión superficial del sustrato. Las superficies modificadas con PPDBT y sin modificar, fueron colocadas sobre un soporte nivelado. Sobre cada superficie se depositó una gota. Se tomó una fotografía del ángulo de contacto que se formó con la superficie. La imagen se analizó con el software (NIH Image 1.67) y se tomó la lectura del ángulo de contacto generado por la gota. La tensión superficial crítica de la película de PPDBT fue obtenida por medio del gráfico de Zisman usando 3 líquidos de prueba como el agua, glicerina y etilén glicol (apéndice 2).

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. SÍNTESIS DEL 2VDBT

#### 3.1.1. Síntesis y Caracterización del 2BDBT.

El halogenuro de arilo, 2-bromodibenzotiofeno (2BDBT) se obtuvo mediante la bromación del DBT a través de una reacción de sustitución electrofílica aromática. Dicha sustitución ocurrió principalmente sobre la posición 2 del DBT (Figura 3.1) por ser la más rica en electrones; sin embargo, durante esta reacción también se presentó, pero en menor cantidad, la subsiguiente bromación del 2BDBT en la posición 8, para dar al 2,8-dibromodibenzotiofeno (2,8-DBDBT) como producto secundario. El DBT que no reaccionó y el 2,8-DBDBT se removieron en su mayoría del 2BDBT a través de recristalizaciones sucesivas en cloroformo hasta alcanzar un P.F. corregido de 127 °C, con una pureza del 95 % determinada por DSC y con un rendimiento del 70 %. La purificación del 2BDBT del producto secundario 2,8-DBDBT es muy importante para la síntesis del monómero 2VDBT, ya que la presencia del 2,8-DBDBT originaría también la síntesis de un compuesto divinílico (2,8-DVDBT). Si éste estuviera presente en la reacción de polimerización generaría un polímero entrecruzado.



**Figura 3.1. Bromación del DBT**

El producto obtenido fue un polvo blanco, soluble en cloroformo, THF y benceno, pero insoluble en agua. Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y FT-IR, así como su termograma de DSC se encuentran en las Figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

En la Figura 3.2 se muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) del 2BDBT y, se observan los siguientes desplazamientos químicos en ppm: δ = 7.42-7.49 (m, 2H, H-7,8); 7.53 (dd, 1H, J<sub>1</sub> = 1.83 Hz, J<sub>2</sub> = 8.43 Hz, H-3); 7.68 (d, 1H, J = 8.43 Hz, H-4); 7.81-7.84 (m, 1H, H-6); 8.05-8.09 (m, 1H, H-9); 8.24 (d, 1H, J = 1.83 Hz H-1).

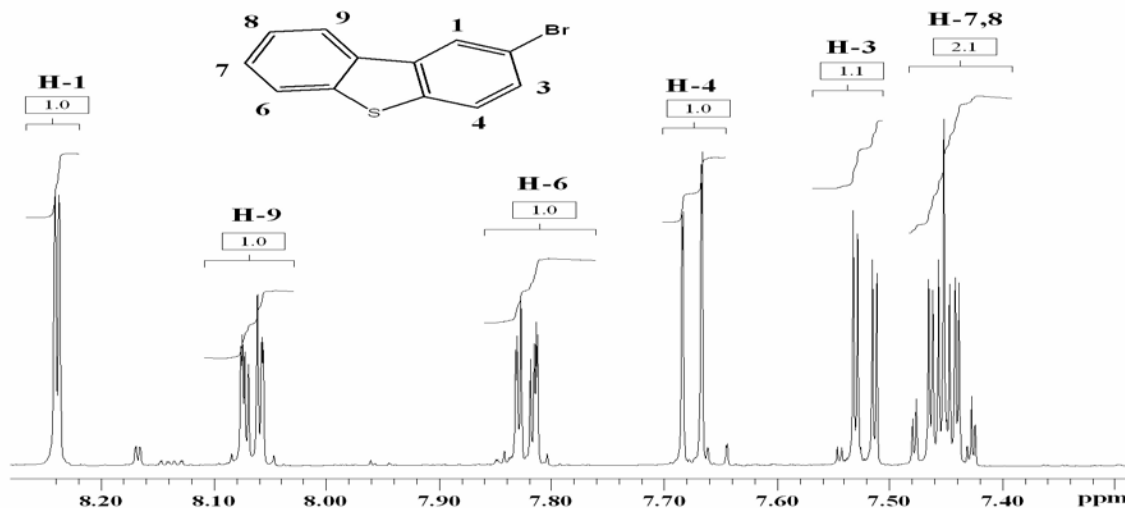


Figura 3.2. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del 2BDBT

En la Figura 3.3 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del 2BDBT, y se observan los siguientes desplazamientos químicos:  $\delta = 118.06$  ppm (C-2); 121.58 ppm (C-9); 122.72 ppm (C-6); 123.87 ppm (C-4); 124.25 ppm (C-1); 124.40 ppm (C-8); 129.98 ppm (C-7); 129.30 ppm (C-3); 134.26 ppm (C-9a); 137.17 ppm (C-1a); 137.93 ppm (C-4a); 139.87 ppm (C-5a) .

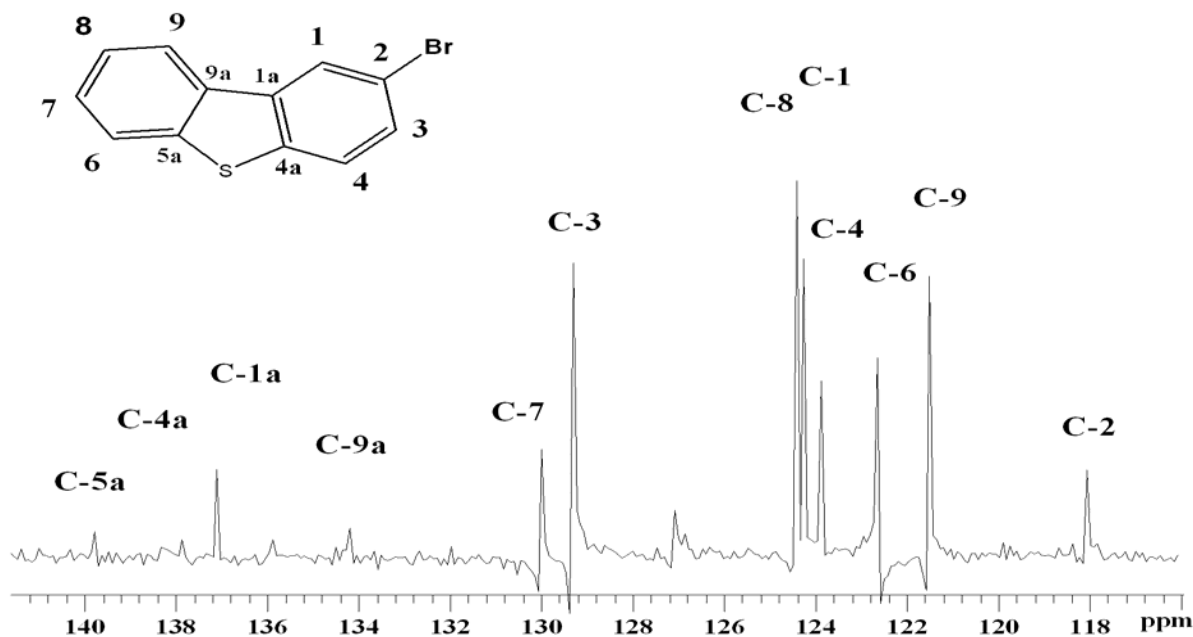


Figura 3.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN  $^1$  del 2BDBT.

Las señales características de FT-IR (KBr) del 2BDBT se presentan en la Figura 3.4 y son las siguientes:  $3052\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C-H aromático característico de tricíclicos];  $1425\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C=C de los anillos del benceno];  $1230\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C=C en el plano en el anillo del tiofeno];  $1072\text{ cm}^{-1}$  [deformación del enlace C-H fuera del plano de los dos anillos bencénicos];  $730\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C-S];  $576, 554, 503\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C-Br].

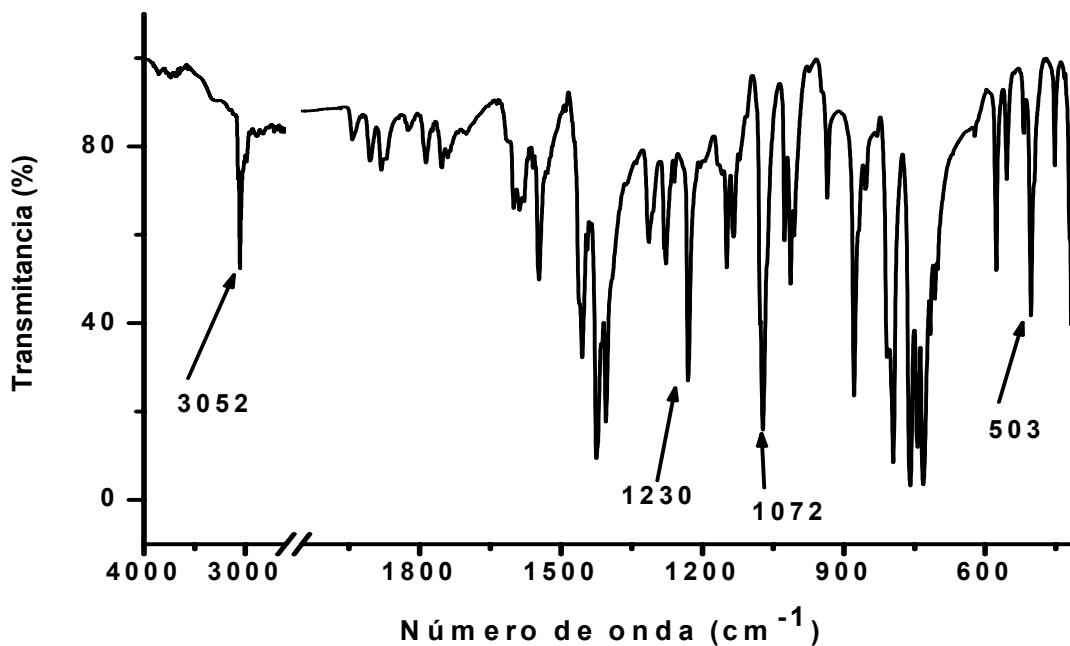


Figura 3.4. Espectro de FT-IR del 2BDBT.

Finalmente en la Figura 3.5 se muestra el termograma de DSC del 2BDBT y se observa una transición endotérmica, asociada al punto de fusión del 2BDBT, localizada en  $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ . También se observa una pureza del 94.97 %, calculada con DSC.<sup>95</sup>



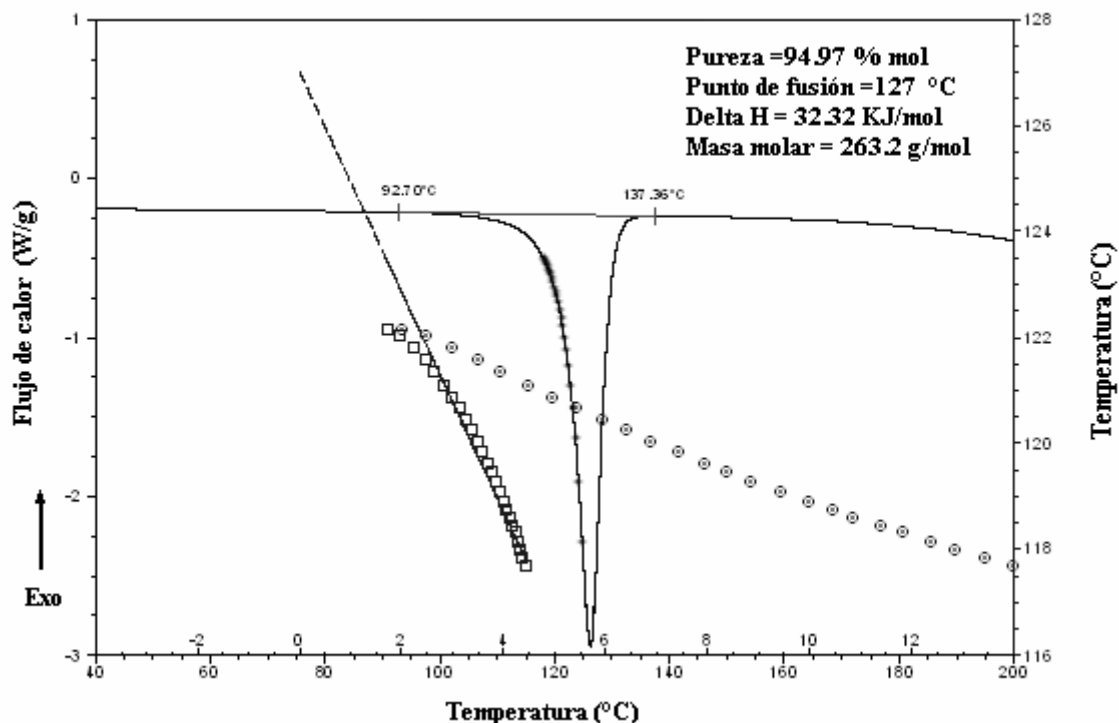


Figura 3.5. Termograma de DSC del 2BDBT.

### 3.1.2. Síntesis del reactivo de Grignard del 2BDBT.

La reacción entre el magnesio y el 2BDBT da como resultado la síntesis del reactivo de Grignard, lo cual se verificó con la aparición del color verde en la mezcla reactante en THF. (Figura 3.6).

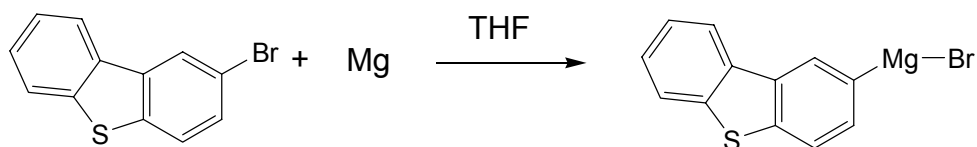


Figura 3.6. Síntesis del Reactivo de Grignard

### 3.1.3. Síntesis y caracterización del 2VDBT.

Kumada<sup>39</sup> y colaboradores han propuesto un mecanismo de reacción general para las reacciones de acoplamiento cruzado, el cual utilizamos como modelo para proponer el mecanismo de síntesis del 2VDBT (Figura 3.7). El Reactivo de Grignard del DBT reaccionó con el catalizador NiCl<sub>2</sub>(dpp) para formar un intermediario, diorganoníquel (compuesto **B** en la Figura 3.7), el cual reaccionó con el bromuro de vinilo para formar el complejo halo(orgánico) níquel **C**. Luego, éste

reaccionó con otro reactivo de Grignard para formar un nuevo complejo diorgánico **D**. El monómero 2VDBT se formó a partir del ataque (unión cruzada) del bromuro de vinilo sobre el complejo **D**. Esta última reacción regeneró el complejo **C**, con lo cual se completó el ciclo catalítico.

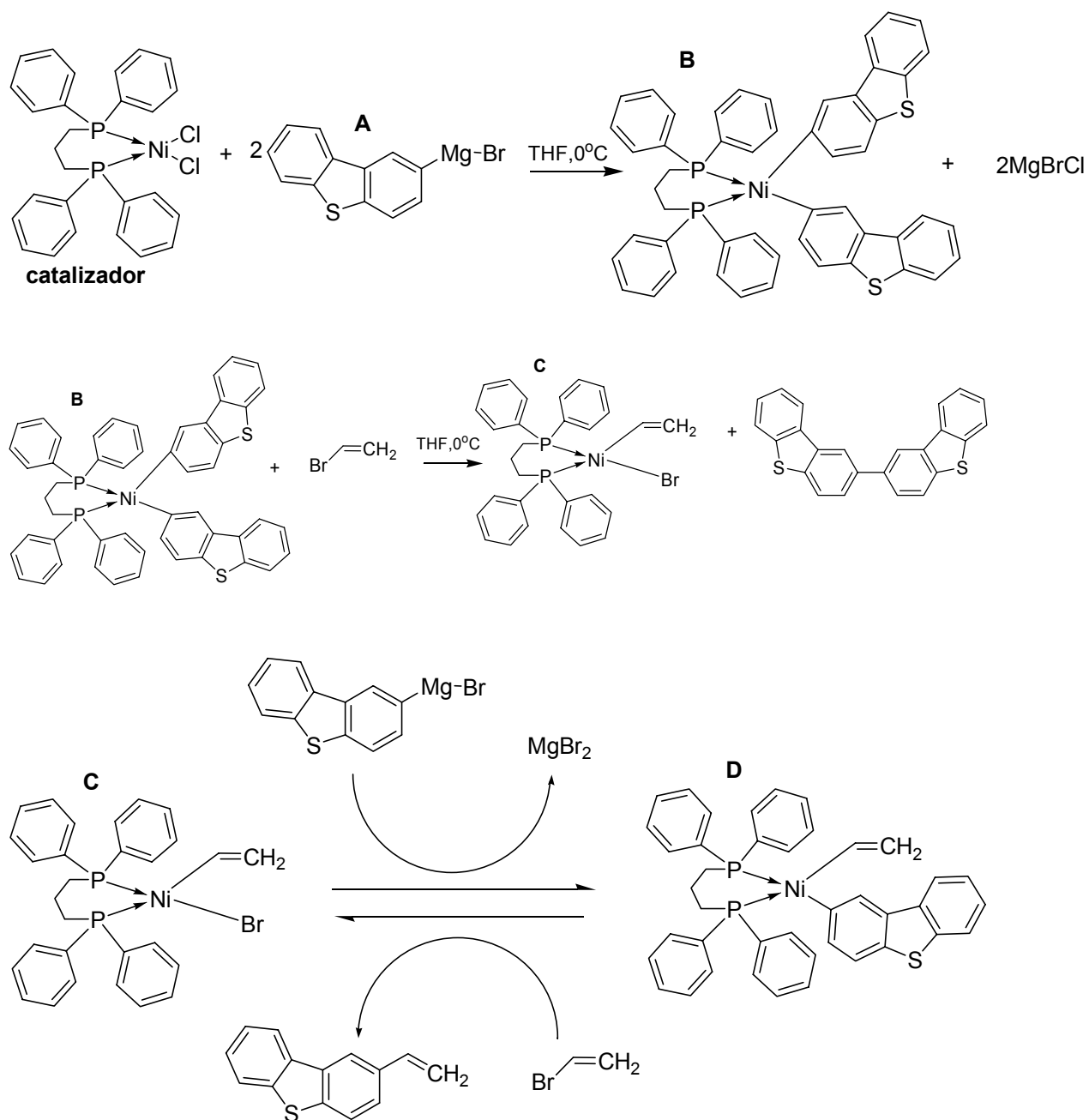


Figura 3.7. Mecanismo de síntesis del 2VDBT

El 2VDBT se obtuvo como cristales blancos solubles en benceno, cloroformo, THF, pero insolubles en agua. Los espectros de FT-IR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN, así como su termograma de DSC, se encuentran en las Figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 respectivamente

En la Figura 3.8 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del 2VDBT con los siguientes desplazamientos químicos en ppm:  $\delta = 5.30$  (d, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  *cis*,  $J = 11.37$ , Hz, H-B); 5.85 ppm (d, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , *trans*,  $J = 17.60$  Hz, H-C); 6.88 ppm (dd, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{cis}} = 11.37$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 17.60$  Hz, H-A); 7.39-7.44 (m, 2H, H-7,8,); 7.52 ppm (dd, 1H,  $J_1 = 1.46$  Hz,  $J_2 = 8.07$  Hz, H-3); 7.75 ppm (d, 1H,  $J = 8.07$  Hz, H-4); 7.83 ppm (m, 1H, H-6,); 8.13 ppm (m, 2H, H-1,9).

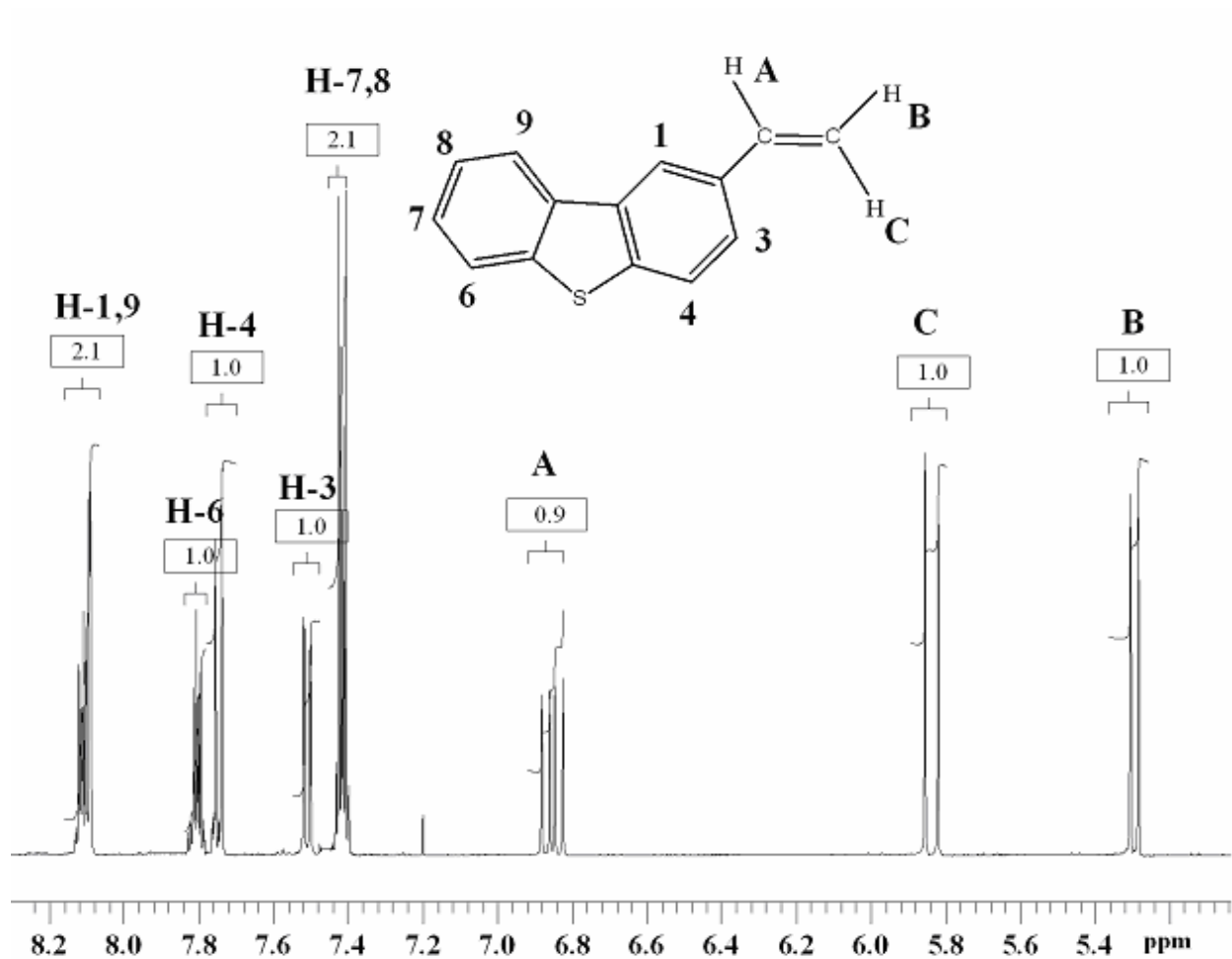


Figura 3.8. Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR del 2VDBT.

En la Figura 3.9 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz) del 2VDBT con los siguientes desplazamientos químicos:  $\delta = 113.61$  ppm ( $-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 119.44 ppm (C-1); 121.63 ppm (C-9); 122.73 ppm (C-4); 122.85 ppm (C-6); 124.39 ppm (C-8); 124.70 ppm (C-3); 126.78 ppm (C-7); 134.21 ppm (C-2); 136.72 ppm ( $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ); 139.86 ppm (C-5a); 138.84 ppm (C-4a); 135.79 ppm (C-1a); 135.38 ppm (C-9a);

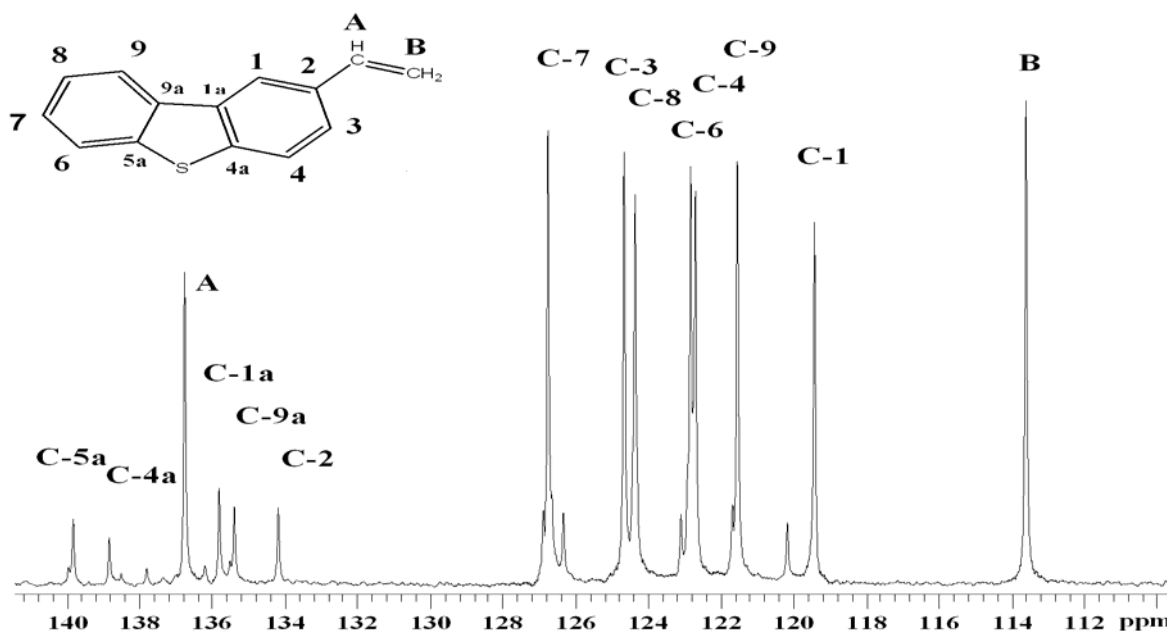
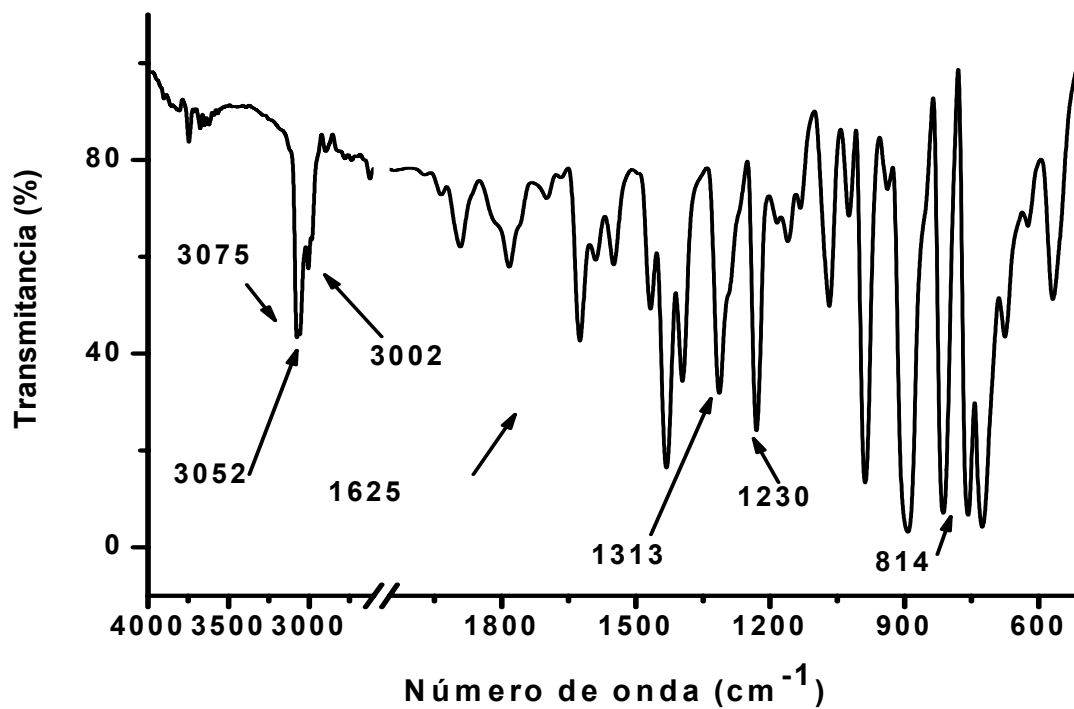


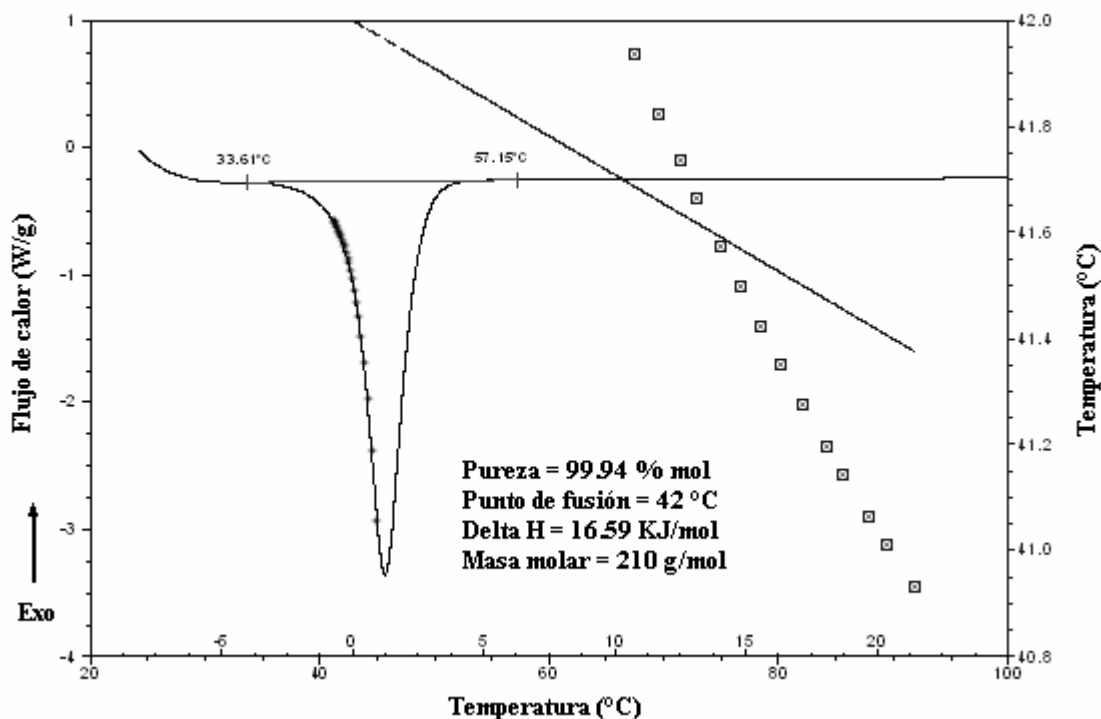
Figura 3.9. Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del 2VDBT.

Las señales características del espectro de FT-IR (KBr) del 2VDBT se presentan en la Figura 3.10 y son las siguientes:  $3075\text{ cm}^{-1}$  [vibración C-H del grupo  $\text{CH}_2$  del vinilo];  $3052\text{ cm}^{-1}$  [C-H de los anillos aromáticos característico de tricíclicos];  $3002\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C-H del metínico del vinilo];  $1625\text{ cm}^{-1}$  [C=C del vinilo];  $1431\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C=C aromático del anillo del benceno];  $1232\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C=C en el plano en el anillo del tiofeno];  $1067\text{ cm}^{-1}$  [deformación del enlace C-H fuera del plano de los dos anillos bencénicos];  $988, 906\text{ cm}^{-1}$  [C-H de deformación del metínico del vinilo];  $678\text{ cm}^{-1}$  [estiramiento C-S].



**Figura 3.10. Espectro de FT-IR del 2VDBT.**

Finalmente en la Figura 3.11 se presenta el termograma de DSC del 2VDBT y se observa un pico endotérmico asociado a su punto de fusión localizado en 42 °C, con una pureza calculada de 99.94 % calculada con DSC.<sup>95</sup>



**Figura 3.11. Termograma de DSC del 2VDBT.**

## 3.2. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA DEL 2VDBT

### 3.2.1. Cinética

El 2VDBT disuelto en benceno reaccionó con el *n*-BuLi formando el complejo  $2VDBT^-Li^+$  de color café rojizo, el cual persistió durante todo el tiempo de la reacción. Se usaron 5 diferentes concentraciones de iniciador, las cuales están reportadas en la Tabla 3.1.

Los resultados muestran que las masas molares medidas por GPC son más altas que las esperadas, y esta diferencia es mayor que el error estimado para el GPC. Esto se puede explicar tomando en cuenta que el poli(2VDBT) tendría un volumen hidrodinámico mayor en comparación con el poliestireno, debido a que el 2VDBT es más voluminoso y le puede impartir mayor rigidez a los segmentos de sus cadenas en comparación con el grupo fenilo del poliestireno.

Tabla 3.1. Polimerización aniónica del 2VDBT.<sup>a</sup>

Exp.	[iniciator] x 10 <sup>-3</sup> mol/L	M <sub>n</sub> (teor)	M <sub>n</sub> (GPC)	% Diff en M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	18.4	1500	1800	20	1.12
2	4.0	4700	5900	26	1.06
3	3.4	7800	9500	22	1.08
4	2.6	14700	17300	18	1.07
5	1.5	24000	29500	23	1.05

<sup>a</sup>Las polimerizaciones se llevaron a cabo por 6 horas en benceno a 30 °C y los rendimientos fueron cercanos al 100% en todos los casos.

<sup>b</sup>Porcentaje de diferencia:  $[(M_n(\text{GPC}) - M_n(\text{teor})) / M_n(\text{GPC})] \times 100$

En la Figura 3.12 se observa un comportamiento lineal para el gráfico de  $1/M_n$  vs  $[I]$ , lo cual indica que la masa molar del poli(2VDBT) aumenta desde valores bajos hasta valores relativamente altos conforme la cantidad de iniciador disminuye.

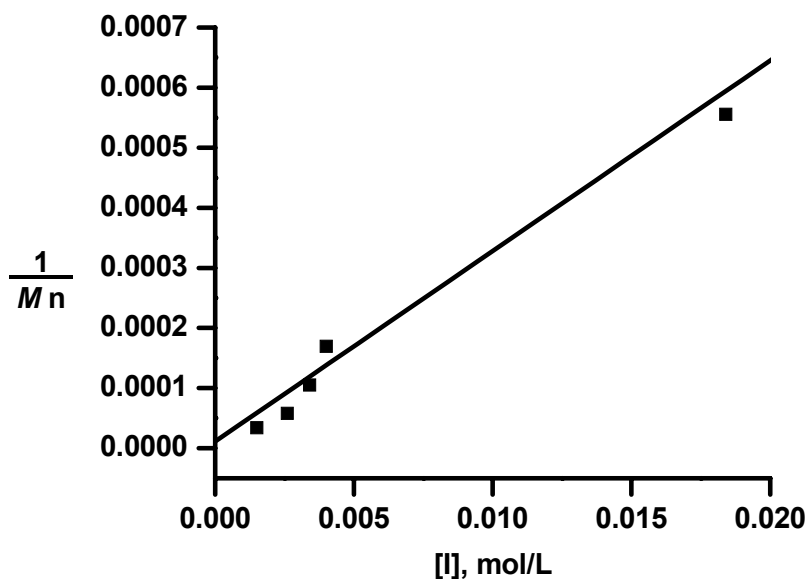


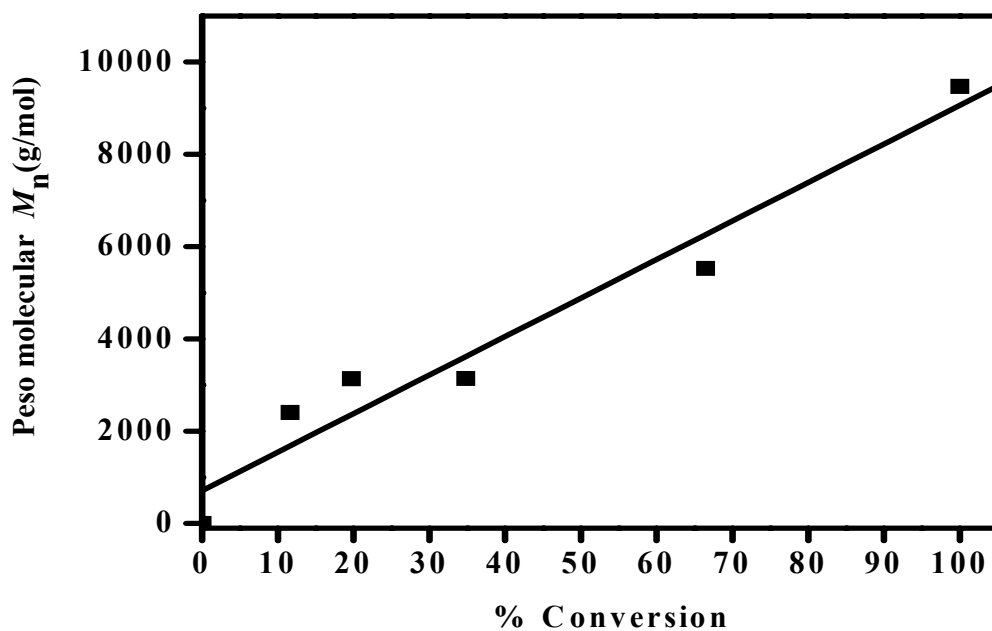
Figura 3.12. Dependencia del inverso de la masa molar promedio numeral (GPC) con la concentración de iniciador.

Con base en estos resultados podemos decir que no hay reacción o, si ocurre, es insignificante, del compuesto organolitio o de las cadenas vivientes en propagación con el grupo dibenzotiofeno del 2VDBT. Esta afirmación se refuerza con el hecho de que el porcentaje de error del valor de  $M_n$  (Tabla 3.1), obtenido de la polimerización con la concentración más alta de iniciador, fue similar al valor de error con la concentración más baja de iniciador usada en este trabajo. Si

ocurriera dicha reacción en grado significativo, por ejemplo la metalación del 2VDBT o alguna otra reacción secundaria, la concentración de iniciador habría disminuido y generado un valor muy alto en la masa molar medida por GPC, en comparación con el  $M_n$  esperado en la Tabla 3.1; particularmente en condiciones de alta concentración de iniciador.

En efecto, desde hace tiempo se sabe que el DBT puede sufrir metalación con un exceso de  $n$ -BuLi para dar el 4-litiodibenzotiofeno, cuando se emplean disolventes polares como el THF o el éter dietílico. Sin embargo, esta reacción no procede en disolventes menos polares como el benceno (usado en este trabajo), éter de petróleo o dioxano, aún cuando se deje en reflujo por 16 horas, debido a la formación de agregados de  $n$ -BuLi más estables. Este comportamiento observado implica necesariamente la ausencia de reacciones secundarias entre el iniciador y el dibenzotiofeno del 2VDBT como se evidencia en la Figura 3.12.

Un criterio que se usa frecuentemente para establecer si una polimerización procede de forma viviente es el que dice que la masa molar ( $M_n$ ) debe de aumentar linealmente con la conversión. En la figura 3.13 se observa un comportamiento lineal, el cual demuestra la ausencia de reacciones de transferencia de cadena, al aumentar la masa molar del poli(2VDBT) linealmente con la conversión.



3.13. Dependencia de la masa molar promedio numeral ( $M_n$ ) con la conversión.



Desafortunadamente, este no es un criterio riguroso para decir si una polimerización es viviente o no. Si en la polimerización estuviesen presentes reacciones de terminación, el gráfico entre  $M_n$  contra la conversión mantendría su linealidad, debido a que este gráfico sólo detecta las reacciones de transferencia de cadena.

Para ejemplificar la limitante de este criterio, es útil examinar los datos reportados para la polimerización de estireno iniciada con *sec*-butil-litio, en donde se termina deliberadamente el 5 % de las cadenas vivientes, antes de añadir una nueva carga de monómero. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2 y Figura 3.14. A partir de la Figura 3.14 de GPC, se hace evidente que algo de terminación está ocurriendo en estas polimerizaciones, como se muestra en el pico D de la Figura 3.14 para el polímero final. Se observan pequeños picos para los poliestirenos que dejaron de crecer a  $M_n = 6 \times 10^3$  g/mol y  $12 \times 10^3$  g/mol; el pico correspondiente a  $M_n = 18 \times 10^3$  g/mol no está resuelto.

**Tabla 3.2. Efecto de la terminación con metanol ( 5 % por incremento de adición de monómero) sobre  $M_n$  como función de la conversión para la polimerización del estireno iniciada con *sec*-butil-litio.**

Muestra	Porcentaje de conversión	$M_n(\text{theor})$	$M_n$ (pico)(GPC)	Datos de las masas molares <sup>a</sup>	
				$M_n(\text{GPC})$	$M_w/M_n$ (GPC)
A	25	$5.5 \times 10^3$	$5.6 \times 10^3$	$5.4 \times 10^3$	1.02
B	58	$13.6 \times 10^3$	$13.5 \times 10^3$	$13.52 \times 10^3$	1.03
C	80	$19.4 \times 10^3$	$19 \times 10^3$	$18.0 \times 10^3$	1.04
D	100	$24.8 \times 10^3$	$24.8 \times 10^3$	$23.1 \times 10^3$	1.07

<sup>a</sup> Para todo el polímero obtenido a una porcentaje de conversión dado

Cuando las masas molares de estos experimentos se grafican como función de la conversión, se obtiene un gráfico lineal como se muestra en la figura 3.14; así, aún cuando en el sistema hay una terminación del 15 % de las cadenas poliméricas, se obtendrá una relación lineal entre  $M_n$  contra % de la conversión. Y a partir de estos datos podemos decir que un gráfico lineal entre  $M_n$  y la conversión no es una prueba rigurosa para una polimerización viviente.

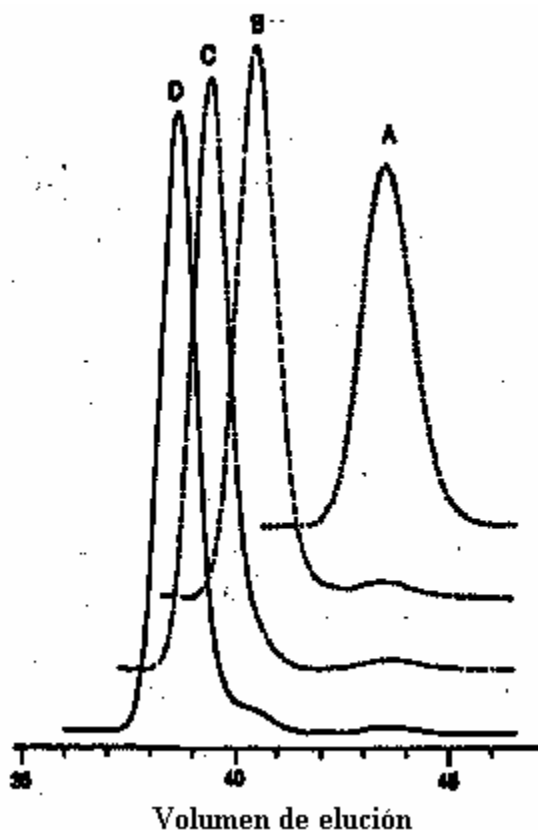


Figura 3.14. Cromatogramas de GPC del poliestireno de la tabla 3.2.

Para complementar el criterio anterior se sigue la cinética de propagación, la cual deberá seguir un comportamiento de pseudo primer orden para una polimerización viviente, y puede expresarse matemáticamente con la ecuación 3.1. Si la concentración de especies activas propagantes es constante, la integración de esta ecuación dará como resultado la ecuación 3.2., por lo que, si graficamos el lado izquierdo contra el lado derecho de la ecuación 3.2, nos deberá dar un comportamiento lineal; además, si el paso de propagación está siguiendo un comportamiento de primer orden y, si el consumo de monómero durante el proceso de polimerización es lineal con respecto al tiempo, entonces diremos que esta polimerización procede sin pasos de terminación.

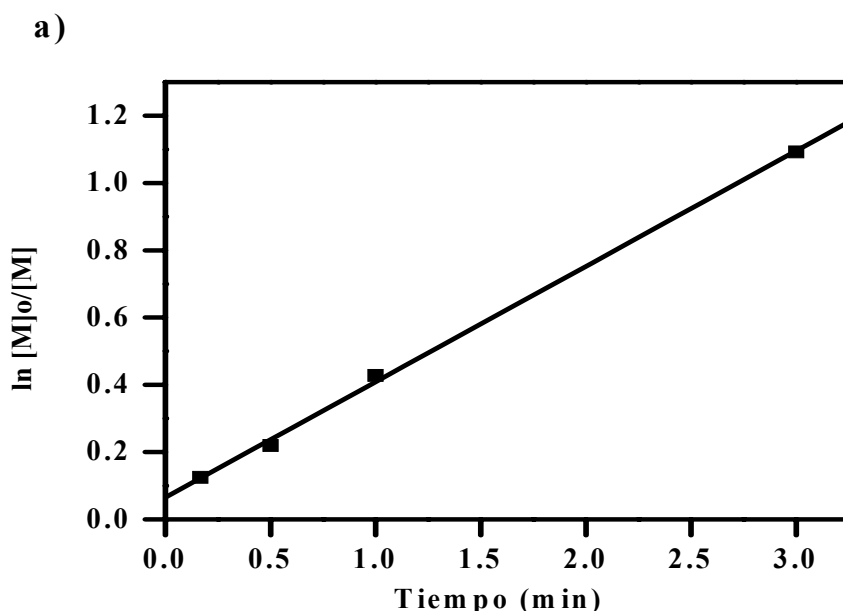
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p [P^-] [M] = K_{obs} [M] \quad (3.1)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = K_{obs} t \quad (3.2)$$

Esta combinación de criterios establece el carácter viviente de una polimerización, debido a que

el primero es sensible a las reacciones retránsferencia, pero insensible a las reacciones de terminación; mientras que el último criterio es sensible a las reacciones de terminación, pero insensible a las reacciones de transferencia.

Como se puede ver en la Figura 3.15, se observa un comportamiento lineal cuando graficamos el lado izquierdo de la ecuación 3.2 ( $\ln[M]_0/[M]$ ) como función del tiempo, lo que nos indica que en este sistema no hay reacciones de terminación de cadena porque el consumo de monómero fue una función lineal del tiempo.



### 3.15. Gráfico semi-logarítmico del consumo del 2VDBT con respecto al tiempo.

Cumplidos estos dos criterios, se demuestra el comportamiento viviente de la polimerización del 2VDBT bajo las condiciones experimentales usadas.

### 3.2.2. Caracterización espectroscópica y térmica del poli(2VDBT)

El polímero purificado fue un polvo blanco, soluble en THF, cloroformo, benceno, e insoluble en agua y metanol. En las Figuras 3.16a, 3.16b y 3.17 se pueden observar los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, y FT-IR del poli(2VDBT), respectivamente; mientras sus termogramas de DSC y TGA se muestran en las Figuras 3.18 y 3.19, respectivamente.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del poli(2VDBT) se pueden apreciar las señales de los protones alifáticos ( $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$ ) en la región entre 1.1-2.22 ppm correspondientes a la cadena principal, así como las señales de los protones aromáticos del DBT en la región comprendida de 5.9 y 8.2

ppm. La proporción de protones aromáticos con respecto a los protones alifáticos (6.9:3) resultó muy cercana al valor esperado (7:3). Este resultado confirma la formación del poli(2VDBT) a través de una polimerización vinílica del 2VDBT sin reacciones colaterales.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se confirma la presencia de carbonos metilénicos (42.2-46.9 ppm) y de carbonos metínicos (40.9 ppm).

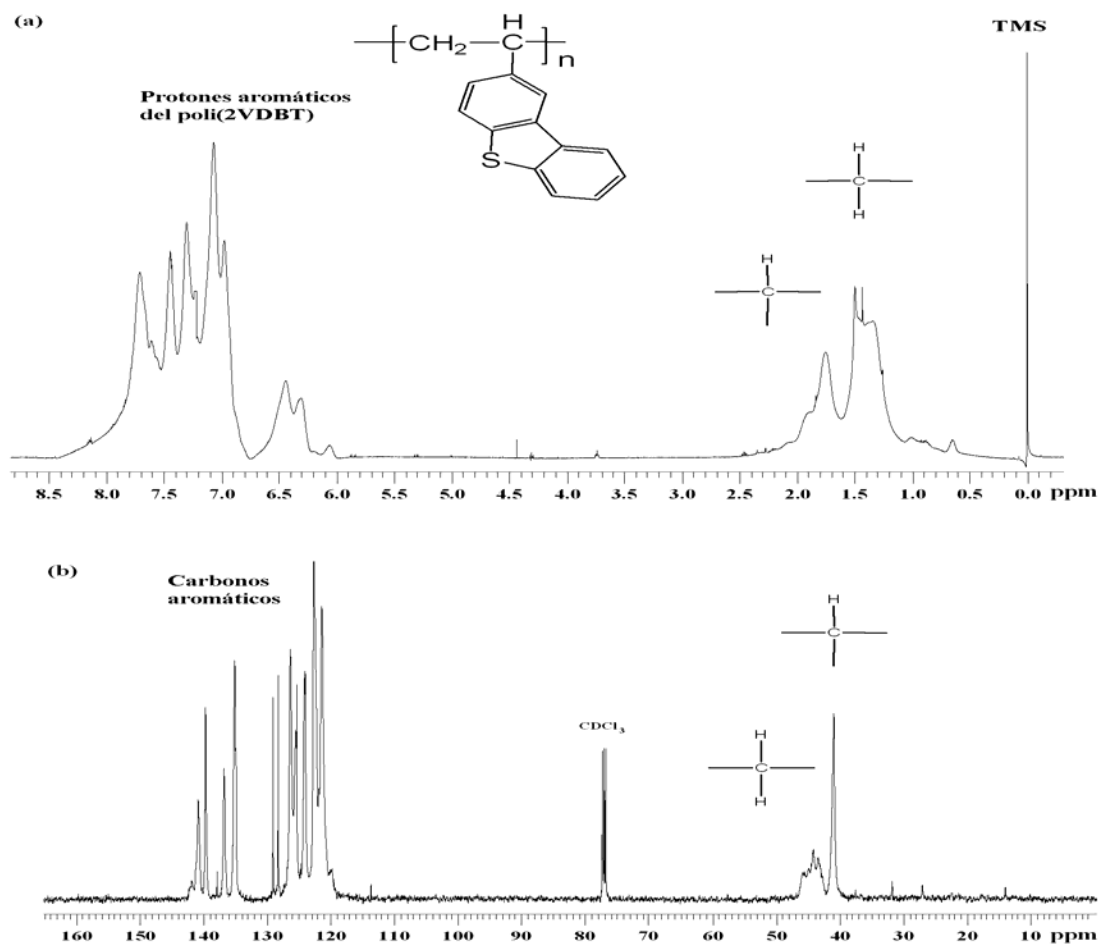
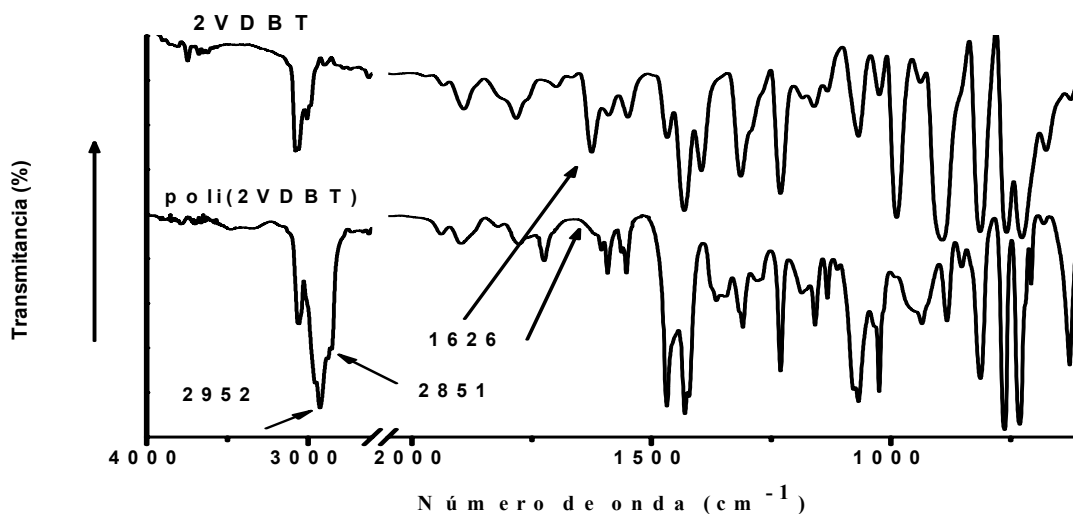


Figura 3.16. Espectros de (a)  $^1\text{H}$ -RMN y (b)  $^{13}\text{C}$ -RMN del poli(2VDBT).

En la Figura 3.17 se presenta el espectro de infrarrojo del poli(2VDBT), en donde se pueden observar las bandas de estiramiento de los enlaces metilénicos ( $-\text{CH}_2$ ) y metínicos ( $-\text{C}-\text{H}$ ) de la cadena principal en  $2957\text{ cm}^{-1}$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda del grupo vinilo absorbe alrededor de  $1625\text{ cm}^{-1}$  (ver espectro del monómero en la Figura 3.17); dicha banda no se encuentra en el espectro del polímero debido a que el grupo vinilo se consumió por la

polimerización mediante la apertura del doble enlace.



**Figura 3.17. Espectro de FT-IR del poli(2VDBT)**

En la Figura 3.17 se muestra también el espectro del 2VDBT para compararlo con el espectro del poli(2VDBT), y se puede observar que la banda correspondiente a los estiramientos C-H de los vinilos del monómero, no se encuentran en el polímero, pero en cambio sí se aprecian las bandas de estiramiento del grupo C-H y CH<sub>2</sub>, en 2952 y 2851 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a los enlaces metínicos y metilénicos de la cadena principal del polímero. Con estos espectros podemos concluir que la polimerización se llevó a cabo a través del doble enlace del vinilo del monómero. En la Figura 3.18 se presenta el termograma de DSC del poli(2VDBT) (exp. 5, Tabla 3.1), y se observa una transición que inicia en 145 °C y con un punto medio de 154 °C; dicho valor es el que el grupo de Shimomura reporta para este polímero, pero sintetizado por radicales libres y con una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 7.

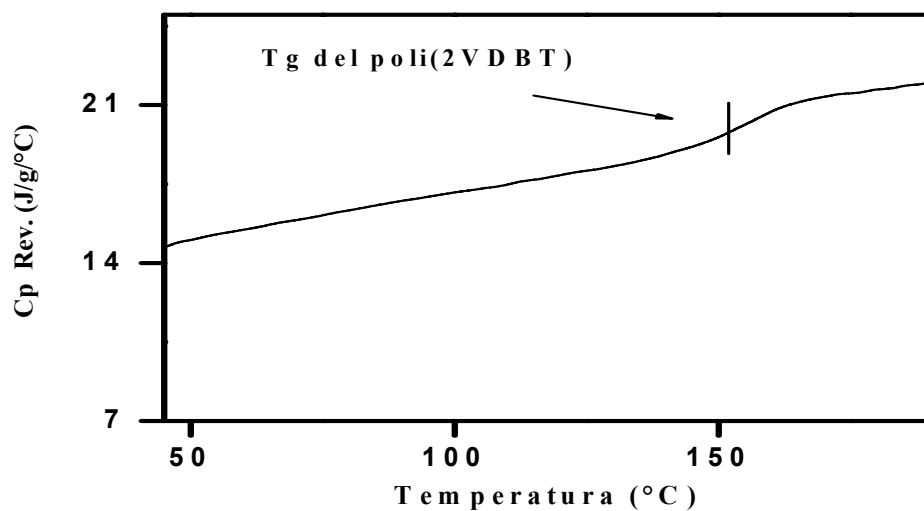


Figura 3.18. Termograma de DSC del poli(2VDBT)

Finalmente en la Figura 3.19 se observa el TGA del poli(2VDBT) con una pérdida de masa del 10% ( $T_{d10}$ ) en 350 °C para descomponerse a una temperatura de 380 °C.

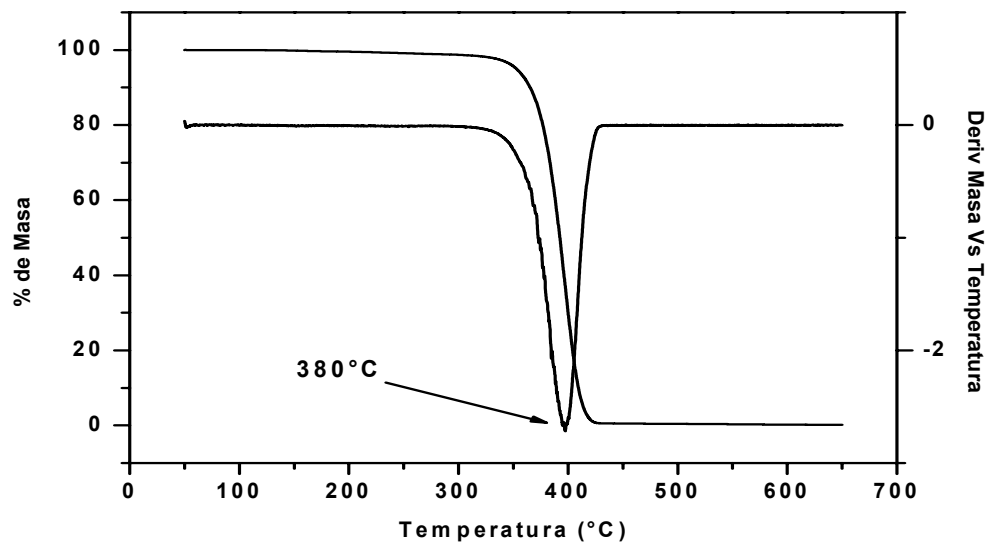


Figura 3.19. Termograma de TGA del poli(2VDBT)

### 3.3. POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO.

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados de la síntesis de poliestireno mediante la polimerización aniónica del estireno usando dos concentraciones diferentes de iniciador. Se puede observar que hubo un buen control de la masa molar, así como de su polidispersidad; lo cual hace evidente que este monómero polimeriza de forma viviente cuando se usa el benceno como disolvente y *n*-BuLi como iniciador, a una temperatura de 30° C durante 6 horas. En ambas polimerizaciones se obtuvieron conversiones cercanas al 100 %.

**Tabla 3.3. Polimerización aniónica del estireno.**

Exp.	[I] mmol/L	<i>Mn</i> (teórico)	<i>Mn</i> (GPC)	<i>Mw/Mn</i>
PSt1	12.3	2000	2200	1.05
PSt2	0.3	150000	165000	1.01

### 3.4. COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE 2VDBT Y ESTIRENO

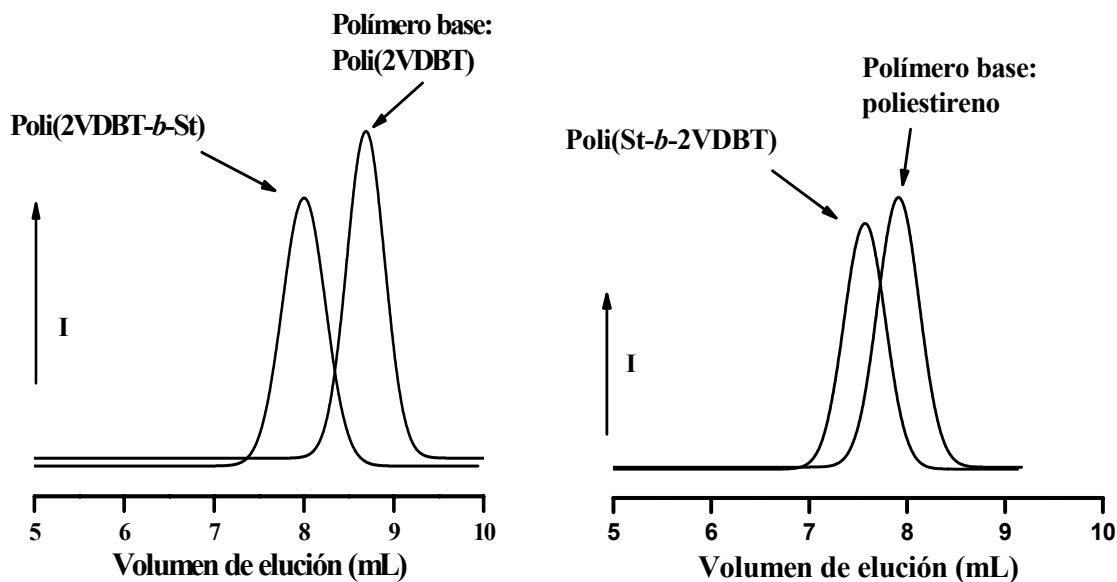
#### 3.4.1. Síntesis.

Una vez demostrado el carácter viviente de la polimerización del 2VDBT, se procedió a sintetizar copolímeros en bloque del 2VDBT con estireno. Primeramente se prepararon aniones vivientes de poli(2VDBT), los cuales se usaron para iniciar la polimerización del segundo bloque de poliestireno. El copolímero obtenido mostró un crecimiento de su masa molar con una estrecha distribución de su peso molecular (Tabla 3.4, exp. 6 y 8 y Figura 3.20a). El análisis elemental de estos copolímeros concordó con la composición esperada.

**Tabla 3.4. Síntesis aniónica de los copolímeros en bloque del 2VDBT y estireno<sup>a</sup>**

Exp.	Polímero base				Copolímero en bloque				
	1er Monómero	<i>Mn</i> teor	<i>Mn</i> (GPC)	<i>Mw/Mn</i>	2do Monómero	Comp. molar	<i>Mn</i> teor	<i>Mn</i> (GPC)	<i>Mw/Mn</i>
6	2VDBT	1,500	1,800	1.13	St	20/80	5,000	6,500	1.05
7	St	10,500	10,000	1.04	2VDBT	25/75	17,000	19,200	1.03
8	2VDBT	2,400	3,200	1.12	St	10/90	25,500	30,000	1.04

<sup>a</sup> Las polimerizaciones se dejaron transcurrir 6 horas para el crecimiento del primer bloque y otras 6 horas para el crecimiento del segundo bloque. El iniciador usado fue *n*-buLi con una concentración de 1.6 M.



**3.20. a. Cromatograma de GPC para el exp. 6: poli(2VDBT),  $M_n(\text{GPC})=1800$ ; poli(2VDBT-*b*-St),  $M_n(\text{GPC})=6500$ . 3.19 b. Cromatograma de GPC para el exp. 7: PSt,  $M_n(\text{GPC})=10,000$ ; poli(St-*b*-2VDBT),  $M_n(\text{GPC})=19,200$**

La copolimerización en bloque se repitió cambiando el orden de adición de los monómeros para verificar la capacidad de cada macroanión de ser convertido en el otro. El producto final también tuvo las características esperadas de su masa molar y distribución (Tabla 3.4 exp.7, Figura 3.20b), con lo cual se demuestra que ocurre la mutua conversión de los aniones de poliestiril y 2-vinildibenzotiofenil litio; dicha copolimerización es de carácter viviente en las condiciones experimentales en que se desarrolló el presente trabajo.

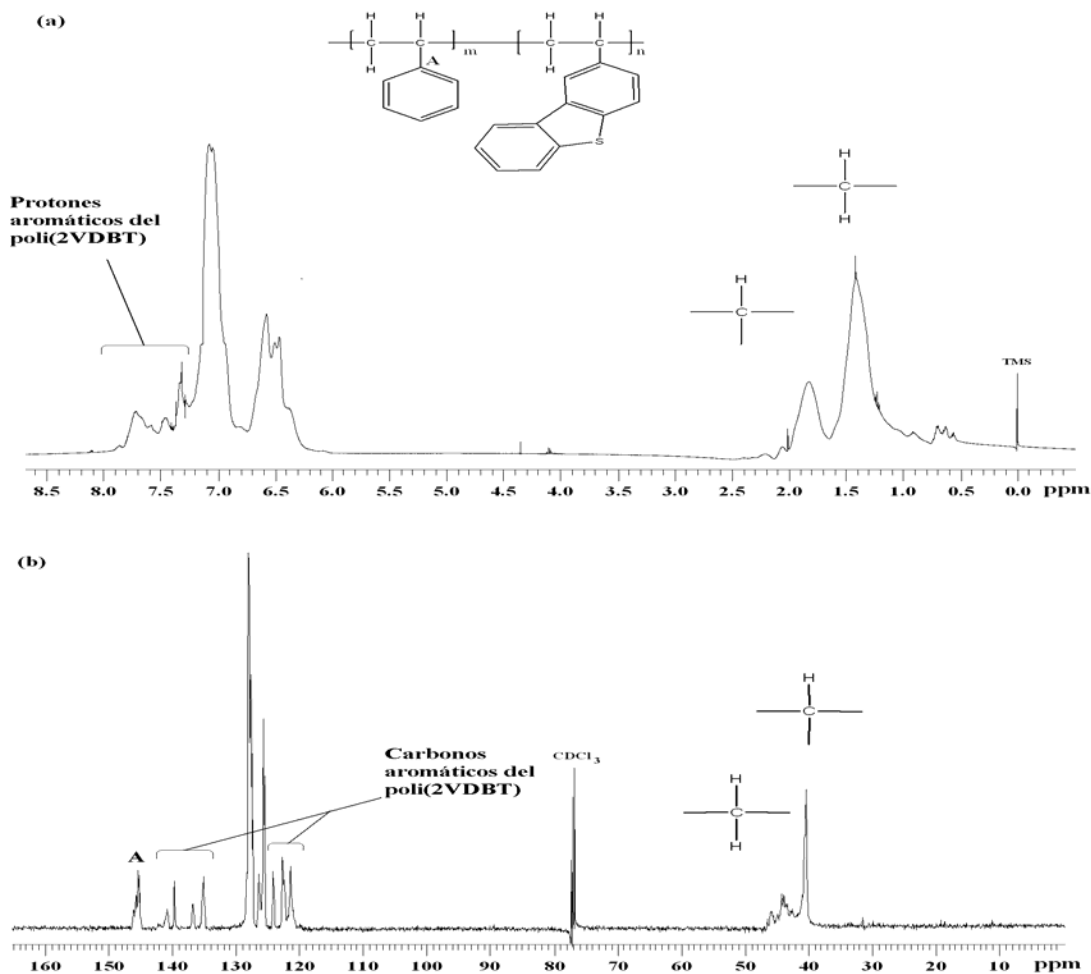
### 3.4.2. Caracterización espectroscópica y térmica del Poli(2VDBT-*b*-St)

En la Figura 3.21a se observa el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del los copolímeros en bloque y se aprecia los picos correspondientes a los protones aromáticos del PSt (6.26 -7.26 ppm), así como los protones que corresponden al bloque de poli(2VDBT) (7.25-7.86ppm) aun cuando los picos están ligeramente sobrepuestos.

En la región de los protones alifáticos, las señales de ambos bloques son muy parecidas debido al efecto Obber-Hauser.



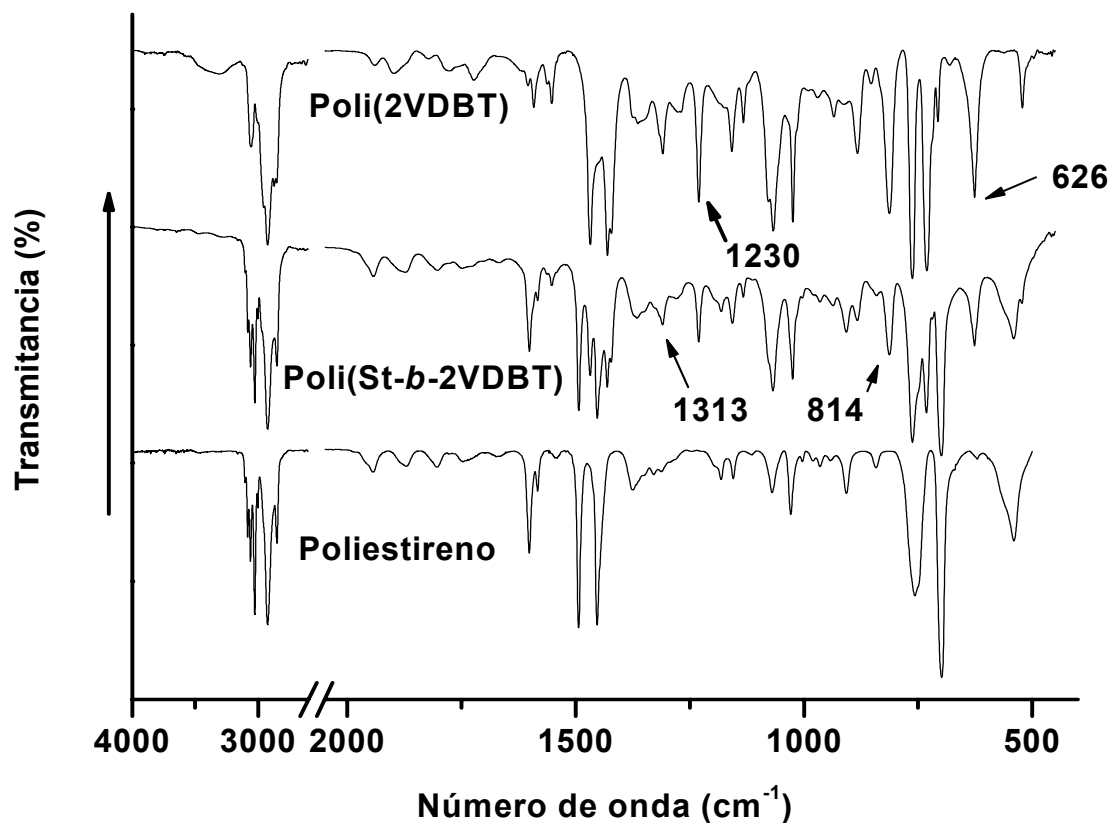
En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (Figura 3.21b) se observa la señal del bloque de poliestireno a 145.45 ppm, y los picos en la región de 134-142 ppm corresponden a la región de los carbonos aromáticos del poli(2VDBT).



**Figura 3.21** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (a),  $^{13}\text{C}$ -RMN (b), FT-IR del poli(St-*b*-2VDBT)

En la Figura 3.22 se tiene el espectro de FT-IR del copolímero en bloque, y también se presentan los espectros del poli(2VDBT) y PSt; en el espectro del poli(St-*b*-2VDBT) se observa la presencia de las bandas de estiramiento de los  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  de la cadena principal, que absorben en la región entre  $2950$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están presentes tanto en el espectro del poli(2VDBT) del PSt y del copolímero en bloque. Sin embargo, el copolímero en bloque presenta señales que evidencian la presencia del poli(2VDBT), al presentar absorciones situadas en  $1213$ ,  $1230\text{ cm}^{-1}$ , (estiramiento C-S);  $814$  y  $626\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento de dos C-H adyacentes en un anillo aromático del DBT unido a la cadena polimérica) las cuales no se encuentran en el PSt, pero sí se

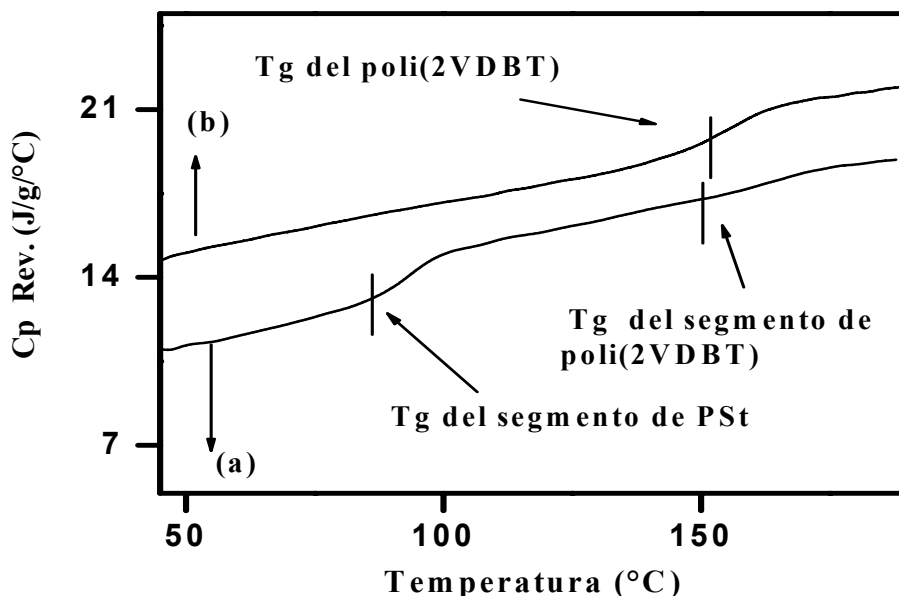
encuentran en el homopolímero del 2VDBT.



### 3.22. Espectros de FT-IR del poli(2VDBT) (exp. 5 Tabla 3.1); Poli(St-*b*-2VDBT)(exp. 7, Tabla 3.4); y Poliestireno (PSt1, Tabla 3.3)

Los copolímeros en bloque se analizaron por DSC con temperatura modulada. En el termograma (a) de la Figura 3.23 se observan 2 transiciones vítreas, una de ellas en 87 °C (onset) correspondiente al bloque de poliestireno, y la otra en 147 °C (onset) correspondiente al bloque de poli(2VDBT). La observación de 2 transiciones distinguibles es una prueba de que ocurre separación de fases, como se podría esperar para dos polímeros inmiscibles.

Para asignar correctamente la segunda  $T_g$  del copolímero en bloque se corrió una muestra del homopolímero del 2VDBT (obtenido en el exp. 5 en la tabla 3.1) en el DSC con temperatura modulada (termograma b en la Figura 3.23). Como se puede observar en la misma Figura, la  $T_g$  correspondiente al poli(2VDBT) aparece en valores similares tanto en el copolímero en bloque (en 149 °C) como el homopolímero (en 147 °C).



3.23. Termograma de DSC del copolímero en bloque para el : (a) poli(St-*b*-2VDBT) y (b) poli(2VDBT).

### 3.5. COPOLÍMEROS AL AZAR DEL 2VDBT Y ESTIRENO

Además de haber demostrado que el poli(2VDBT) y sus copolímeros con estireno pueden obtenerse por medio de una polimerización aniónica, se comprobó también la copolimerización aniónica viviente de una mezcla de 2VDBT/St (15/85 en composición molar). El crecimiento del peso molecular se monitoreó por GPC y su composición se determinó por medio de análisis elemental, tomando una muestra en la etapa inicial de polimerización a 1 minuto de reacción, y otra muestra al final de la polimerización a conversión total. Como se muestra en la Tabla 3.5, se observa un crecimiento del peso molecular asociado también con una distribución estrecha de su peso molecular; demostrando, de esta forma, el carácter viviente de la copolimerización.

**Tabla 3.5. Copolimerización aniónica de una mezcla de 2VDBT/St (15/85 % mol).**

Tiempo (min.)	$M_n$ (GPC)	$M_w/M_n$	Comp. Molar <sup>b</sup>
1	18,100	1.2	31/69
120	89,000	1.1	13/87

<sup>a</sup>Condiciones: benceno a 30°C,  $[I] = 0.5$  mM,  $M_n$  (teor) = 80,000 g/mol. El rendimiento a los 120 minutos fue cercano al 100%

<sup>b</sup> la composición molar de los copolímeros se determinó por medio de análisis elemental

También se llevaron a cabo copolimerizaciones de mezclas de 2VDBT/St (15/85, 24/76, 48/52, 67/33 en composición molar) y los resultados se muestran en la Tabla 3.5. Estos resultados muestran el mismo comportamiento que el mostrado por la mezcla del experimento 9 de la Tabla 3.4 (15/85 %mol) y, de nuevo, se tuvo un buen control del peso molecular, así como de su polidispersidad. Con estos resultados también se corrobora el carácter viviente de la mezcla de 2VDBT con estireno.

### 3.5.1. Caracterización térmica de los copolímeros al azar.

En la Tabla 3.6 se muestran las  $T_g$  de los diferentes copolímeros con diversas composiciones de 2VDBT y estireno. Para comparar, también se muestran las  $T_g$  calculadas por la ecuación de Fox y, como se puede ver, las  $T_g$  predichas tienen valores muy cercanos a los valores de  $T_g$  experimentales, lo que nos permitiría decir que los monómeros están distribuidos dentro de la cadena de forma estadística. Esta afirmación será discutida en la siguiente sección cuando veamos los parámetros de reactividad de los monómeros.

**Tabla 3.6. Valores experimentales y calculados por la transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros del 2VDBT/St obtenidos por medio de una copolimerización viviente.**

Exp.	Composición molar de 2VDBT/St en el copolímero	Fracción en masa molar de 2VDBT/St en el copolímero	$M_n$ (GPC)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C) (DSC)	$T_g$ (°C) Eq. Fox	$T_{d10}$ (°C) <sup>e</sup>
10	15/85	0.26/0.74	87,000	1.09	107	111	332
11	24/76	0.39/0.61	85,000	1.15	116	117	335
12	48/52	0.65/0.35	93,000	1.12	123	130	337
13	67/33	0.80/0.20	97,000	1.27	135	138	348

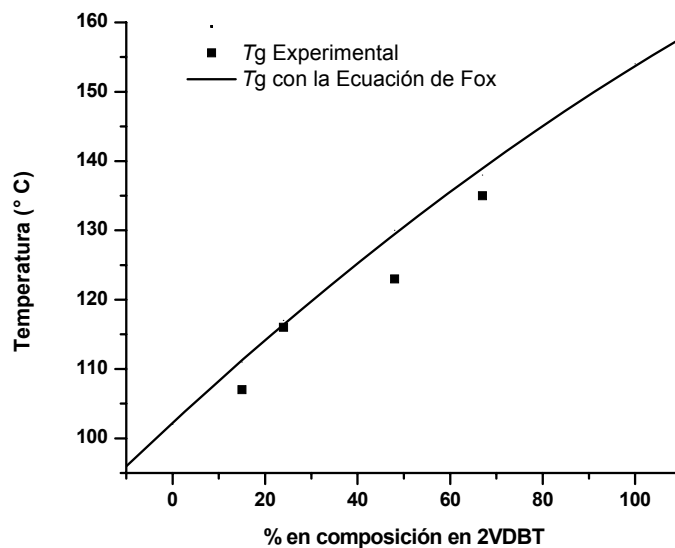
<sup>a</sup>Condiciones: Benceno a 30 °C, concentración del *n*-BuLi de 0.5 mM,  $M_n(\text{exp})=80,000$  g/mol. Tiempo de polimerización = 6h. Los rendimientos fueron cercanos al 100%.

<sup>b</sup>composición determinada por análisis elemental.

<sup>c</sup>  $T_g$  determinada en el “onset”.

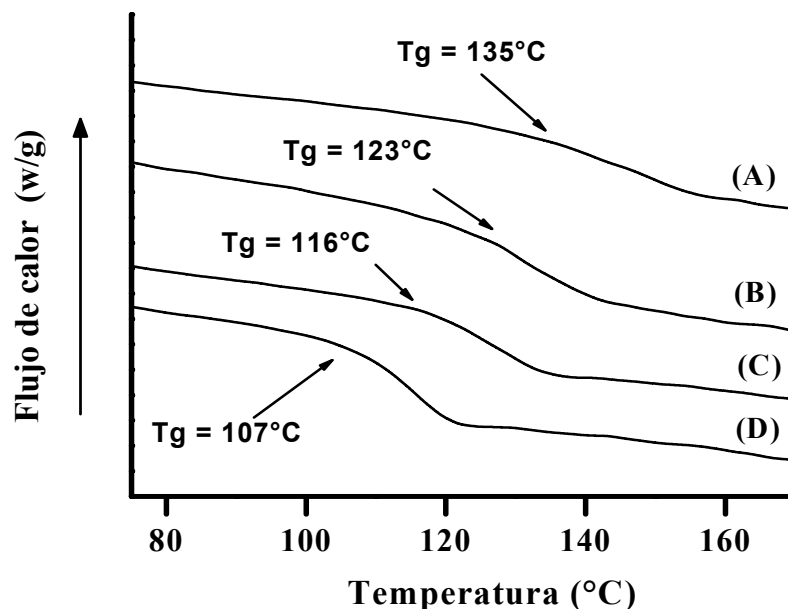
<sup>d</sup> Ecuación de Fox:  $\frac{1}{T_{gc}} = \frac{m_1}{T_{g1}} + \frac{m_2}{T_{g2}}$ ; donde  $T_{gc}$  es la  $T_g$  del copolímero que contiene una fracción en masa  $m_i$  de monómero  $i$  con  $T_{gi}$ .  $T_{g,\text{Polí(2VDBT)}} = 154^\circ\text{C}$  y  $T_{g,\text{PSt}} = 102^\circ\text{C}$ .

<sup>e</sup> Temperatura a la cual se pierde el 10% de la masa en el TGA bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$



**Figura 3.24. Dependencia de la  $T_g$  del copolímero del 2VDBT-co-St con la composición de 2VDBT**

En la Figura 3.24 se puede observar un aumento en el valor de la  $T_g$  de los copolímeros al azar conforme estos se van haciendo más ricos en 2VDBT. El aumento en la  $T_g$  es resultado de la contribución de segmentos de poli(2VDBT), incorporados al azar dentro de la cadena principal, al valor de la  $T_g$  del copolímero, ya que el poli(2VDBT) exhibe un mayor valor de  $T_g$  que el poliestireno.

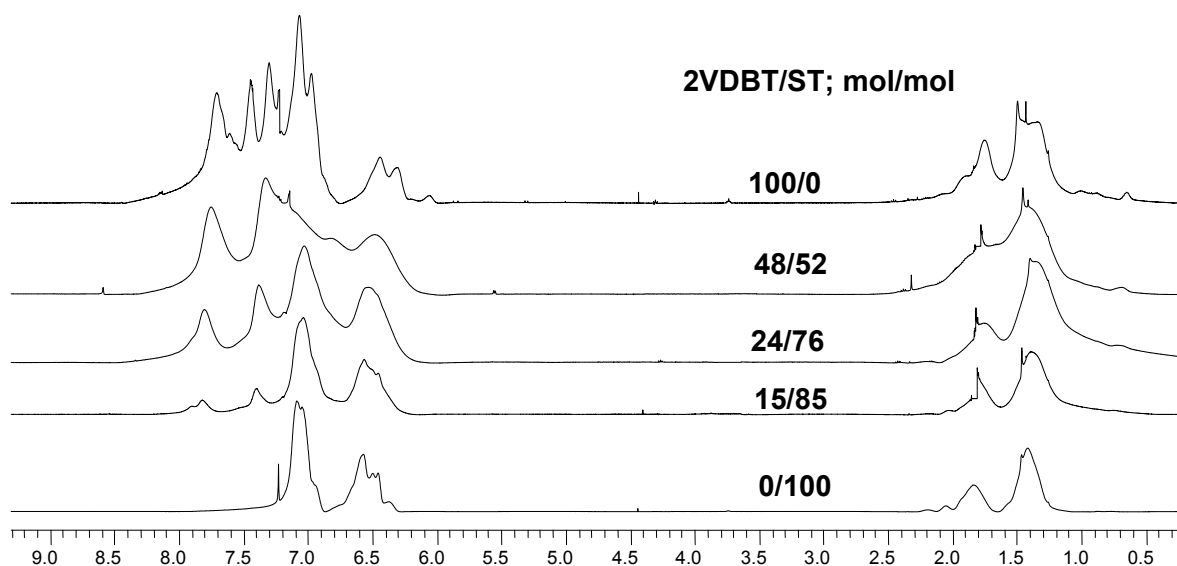


**Figura 3.25. Termogramas de DSC para los copolímeros de poli(2VDBT-co-St) al azar de diferente composición: (A) 67/33 2VDBT/St (exp. 13, Tabla 3.6), (b) 48/52 2VDBT/St (exp. 12, Tabla 3.6), (C) 24/76 2VDBT/St (exp. 11, Tabla 3.6), (D) 15/85 2VDBT/St (exp. 10, Tabla 3.6)**

### 3.5.2. Caracterización espectroscópica de los copolímeros de poli(2VDBT-co-St)

En las Figuras 3.26, 3.27, y 3.28 se aprecian los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y FT-IR de los copolímeros al azar sintetizados con diferentes relaciones molares de 2VDBT/St.

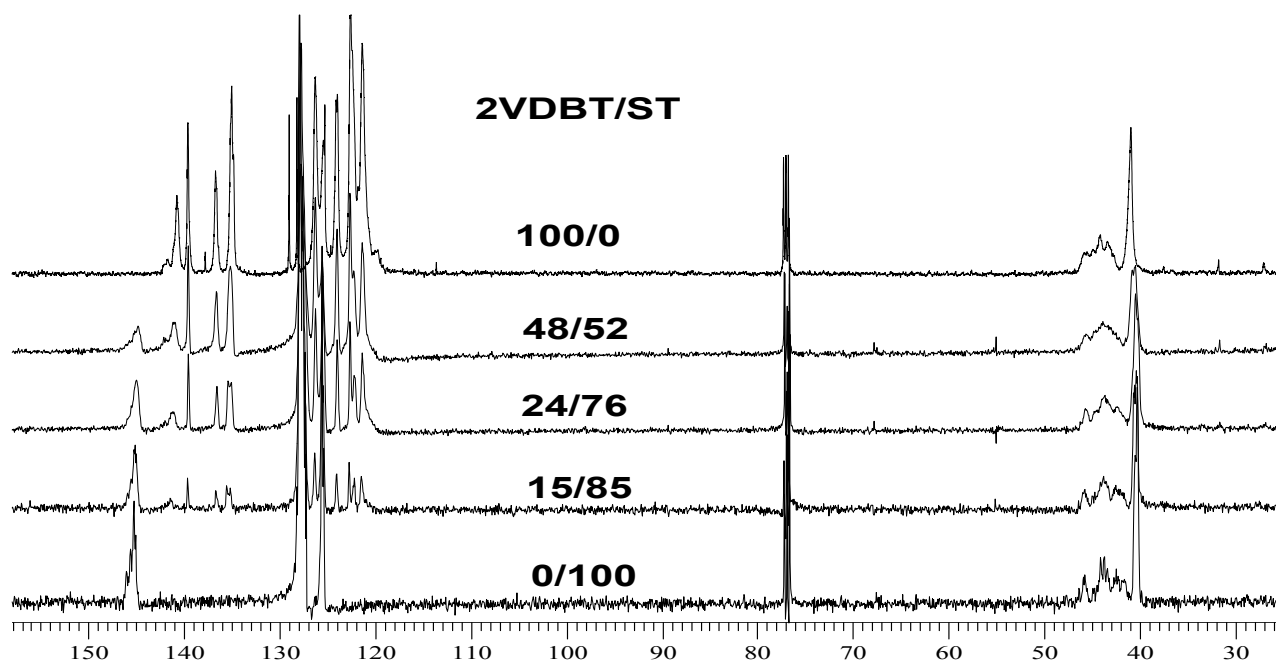
En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observa la región de los enlaces metilénicos (1.41 ppm) y metínicos (1.78 ppm) de la cadena principal del copolímero, tanto para el poliestireno como para el poli(2VDBT). También se pueden observar las señales correspondientes al poli(2VDBT) en la región comprendida entre 7.18 y 7.90 ppm; la intensidad de dichas señales van disminuyendo en los espectros de los copolímeros conforme tienen menor contenido de poli(2VDBT). Como referencia, se incluyó el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del poliestireno (PSt2), el cual no presenta absorción en dicho intervalo.



**Figura 3.26. Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del poli(2VDBT), de los copolímeros al azar, y del poliestireno.**

En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los copolímeros al azar se observan las señales de los carbonos metilénicos ( $-\text{CH}_2-$ ) en 44 ppm y metínicos en 40 ppm ( $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ ) de la cadena principal, tanto para el poli(2VDBT) como para el poliestireno en el copolímero.

El poli(2VDBT) y el poliestireno presentan la absorción de sus carbonos aromáticos en una región comprendida entre 117 y 148 ppm. La región comprendida entre 129 y 124 ppm presenta sobreposición de las señales de los carbonos aromáticos del poliestireno con los del poli(2VDBT), y la separación de dichas señales es complicada debido al efecto Ober-Hauser. Sin embargo, el poli(2VDBT) presenta señales en 2 intervalos comprendidos entre 124-119 y 142-134 ppm, los cuales sólo corresponden a los carbonos del poli(2VDBT) y éstas disminuyen conforme el copolímero tiene menor contenido en poli(2VDBT), mientras que el poliestireno posee solamente una señal asignada al carbono alfa (Figura 3.26), dicha señal se observa claramente en el espectro del poliestireno (PSt2) y va disminuyendo conforme el copolímero tiene menor cantidad de estireno.



**Figura 3.27. Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN del poli(2VDBT), de los copolímeros al azar, y del poliestireno**

En la Figura 3.28 se observan los espectros de FT-IR del poli(2VDBT) de los copolímeros al azar con diferentes composiciones molares de 2VDBT/St; también se incluye el espectro del PSt2 para su comparación. En la región de  $2957\text{ cm}^{-1}$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de los grupos metilénicos y metínicos, respectivamente, correspondientes a la cadena principal de copolímero. En el espectro del poli(2VDBT) se observan 3 absorciones situadas en  $1230$ ,  $1309$ , y  $815\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son características de este polímero, por lo que en el espectro del PSt2 no se encuentran. De hecho estas absorciones se hacen más pronunciadas cuando hay mayor cantidad de poli(2VDBT) en el copolímero.



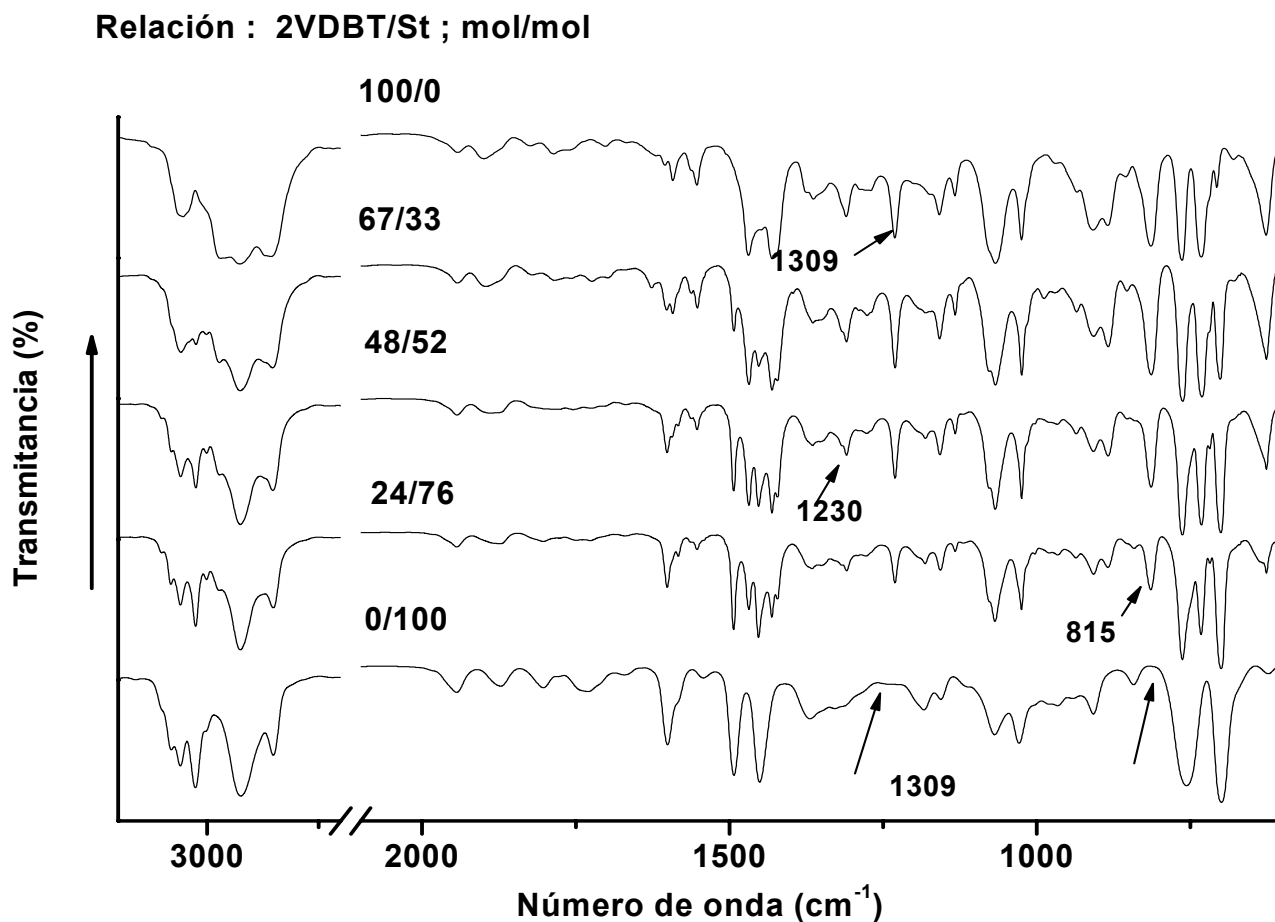


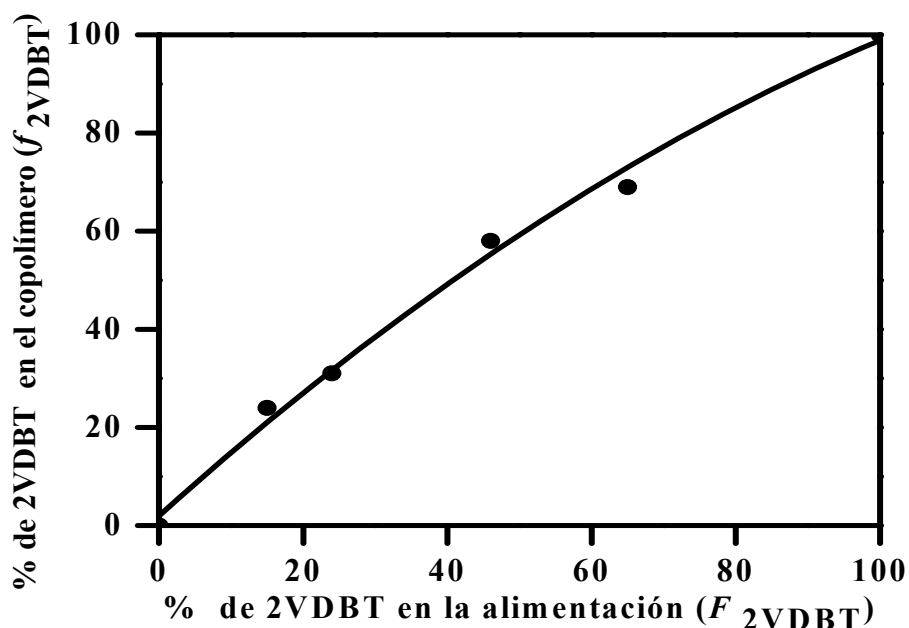
Figura 3.28. Espectros de FT-IR del poli(2VDBT), de copolímeros al azar con diferentes relaciones molares de 2VDBT/St, y de poliestireno.

### 3.5.3. Razones de reactividad aniónica del 2VDBT y estireno.

Después de haber comprobado el carácter viviente en la copolimerización de las mezclas con diferentes relaciones molares de 2VDBT/St, se procedió a copolimerizar otras mezclas similares de 2VDBT/St, pero deteniendo la reacción a conversiones lo más bajas posible. Esta condición fue necesaria para aplicar los modelos que se usan para el cálculo de las razones de reactividad de los dos monómeros. Como se puede apreciar en la Tabla 3.7, los resultados del análisis elemental de los copolímeros refuerzan las observaciones anteriores de que el 2VDBT se adiciona más rápidamente al estireno en las primeras etapas de la copolimerización, como se mostró en la Figura 3.29.

**Tabla 3.7. Composición de los copolímeros obtenidos por copolimerización aniónica de mezclas de 2VDBT/St a bajas conversiones.**

Exp	$F_{2VDBT}$ (comp. inicial de 2VDBT)	$f_{2VDBT}$ (comp. final de 2VDBT)	Rendimiento (peso %)
14	0.65	0.69	13
15	0.46	0.58	27
16	0.24	0.31	23
17	0.15	0.24	8



**Figura 3.29. Composición del copolímero como función de la alimentación durante la copolimerización del 2VDBT/St.**

### 3.5.4. Cálculos de $r_{2VDBT}$ y $r_{St}$ por el método de Kéllen y Tüdös

A partir de los datos de la Tabla 3.7 se calcularon las razones de reactividad de los monómeros 2VDBT y St (apéndice 1) que se expresan en la Tabla 3.9 para graficar  $\eta$  contra  $\xi$  y, como se aprecia en la Figura 3.30, se obtiene una línea recta con pendiente igual a  $[r_1 + r_2/\alpha]$  y ordenada al origen igual a  $r_2/\alpha$ . Estos resultados concuerdan con la ecuación lineal que describe el modelo de Kéllen-Tüdös (ec. 3.3):

$$\eta = \left[ r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad 3.3$$

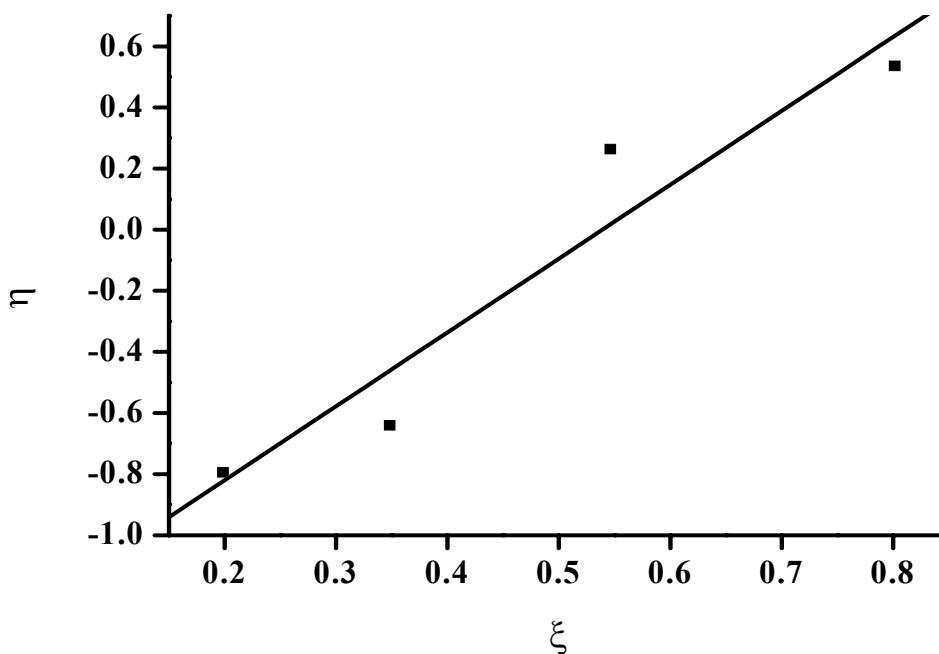
**Tabla 3.8.** Parámetros de Kélen-Tüdös para la copolimerización aniónica de mezclas de 2VDBT/St.<sup>a</sup>

exp.	$f_{2VDBT}^b$	$F_{2VDBT}^c$	$w$	$X$	$Y$	$Z$	$F$	$G$	$\xi$	$\eta$
14	0.65	0.69	0.13	1.85	2.22	1.21	1.51	1.01	0.80	0.53
15	0.46	0.58	0.27	0.85	1.38	1.75	0.45	0.21	0.54	0.26
16	0.24	0.31	0.23	0.31	0.44	1.49	0.19	-0.36	0.34	-0.63
17	0.15	0.24	0.086	0.17	0.31	1.84	0.09	-0.37	0.19	-0.79

<sup>a</sup> Condiciones: Benceno; Temperatura = 30 °C, concentración de *n*-BuLi, = 1X10<sup>-3</sup> M.

<sup>b</sup> Fracción molar de 2VDBT en la alimentación.

<sup>c</sup> Fracción molar de 2VDBT en el copolímero.



**Figura 3.30.** Gráfico del método extendido de Kélen-Tüdös:  $\eta = (r_{2VDBT} + r_{St}/\alpha)\xi - r_{St}/\alpha$

A partir del gráfico 3.30 se realizó una regresión lineal para obtener las razones de reactividad, resultando:  $r_{2VDBT} = 1.11 \pm 0.77$  y  $r_{St} = 0.49 \pm 0.10$ . Estos resultados implican que el 2VDBT tiene una mayor tendencia a polimerizar con su propio monómero que con el estireno.

El producto de  $r_{2VDBT} \times r_{St} < 1$ , lo cual implica que los monómeros se distribuyen en forma

aleatoria en el copolímero, como lo demuestran los resultados de DSC de estos copolímeros.

### 3.5.5. Cálculo de $r_{2VDBT}$ y $r_{St}$ por el método de Joshi-Joshi

Con los datos de la Tabla 3.7 se calcularon los parámetros de la Tabla 3.9, usando las ecuaciones definidas en el apéndice 1, que corresponden al método de Joshi-Joshi.

**Tabla 3.9. Razones de reactividad calculados por el método de Joshi-Joshi para la copolimerización aniónica de mezclas de 2VDBT/St<sup>a</sup>**

$M_2^b$	$m_2^c$	F	f	$m_i$	$c_i$
0.65	0.69	0.53846154	0.44927536	0.64535217	0.66004963
0.46	0.58	1.17391304	0.72413793	1.90305158	0.44720497
0.24	0.31	3.16666667	2.22580645	4.50523349	1.74396135
0.15	0.24	5.66666667	3.16666667	10.1403509	3.87719298
				$\Sigma m_i = 17.1939881$	$\Sigma C_i = 4.51389974$

<sup>a</sup> Condiciones: Benceno; Temperatura = 30 °C, concentración de *n*-BuLi, =  $1 \times 10^{-3}$  M.

<sup>b</sup> Fracción molar de 2VDBT en la alimentación.

<sup>c</sup> Fracción molar de 2VDBT en el copolímero.

Usando las ecuaciones 2.3 y 2.4 del Apéndice A1 y los datos de la Tabla 3.9 se hallaron los valores de  $r_{2VDBT} = 1.05$  y  $r_{St} = 0.50$ ; los cuales son compatibles con los valores obtenidos con la metodología de Kelen-Tüdös .

## 3.6. POLIMERIZACIÓN DEL 2VDBT POR RADICÁLICA VIVIENTE

### 3.6.1. Cinética.

En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de la caracterización de los copolímeros poli(2VDBT-co-St) obtenidos tanto en masa como en benceno a diferentes condiciones experimentales. La conversión fue alta sólo en el experimento 1, mientras que la conversión más baja se obtuvo en el experimento 4, a pesar de que esta polimerización se dejó proceder por 70 horas. Esto se debió a que se usó la mitad de la concentración de iniciador, por lo que este sistema necesitaría aproximadamente el doble de tiempo del primer sistema para alcanzar una conversión similar al del experimento 1.

Con relación a la polimerización en masa, se observó que en los experimentos 2 y 3 se logró una conversión de 66 %; y ésta no aumentó lo suficiente, aunque la polimerización se dejó por 60 horas. Esto se debió probablemente a efectos de difusionales debido a un aumento en la

viscosidad del sistema, como es típico en sistemas que polimerizan en masa.

**Tabla 3.10.** Polimerización por ATRP del 2VDBT usando Cu(I)Br/PMDETA como sistema de catálisis y metil 2-bromopropionato como iniciador, [I], a una temperatura de 80 °C.

Exp	Medio	Relación molar				Conv (%) <sup>a</sup>	Tiempo (h)	<i>Mn</i> <sup>b</sup>	<i>Mn</i> <sup>c</sup> (teor)	% Dif. en <i>Mn</i> <sup>d</sup>	<i>Mw/Mn</i> <sup>b</sup>
		2VDBT	Cu(I)Br	PMDETA	I						
1	Benceno	40	1	1	2	86	15	1500	1700	13	1.2
2	masa	40	1	1	1	55	16	3200	2200	31	1.09
3	masa	40	1	1	1	66	60	4600	2600	43	1.04
4	Benceno	40	1	1	0.5	41	70	7800	3200	58	1.05

<sup>a</sup>La conversión se determinó por rmn protónica con la integración de la señal de los protones CH<sub>2</sub> de la cadena alifática del polímero con respecto a la señal de los protones del CH<sub>2</sub> del vinilo y con el uso de la siguiente relación de áreas:

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{P}{P + V} * 100$$

P= área de los protones CH<sub>2</sub> del polímero; V = área de los protones CH<sub>2</sub> del vinilo

<sup>b</sup>Se determinó por GPC usando muestras estándar de poliestireno.

<sup>c</sup>El *Mn* (teor) se determinó con la siguiente fórmula:  $Mn(\text{teor}) = \frac{[\text{moles de monómero}]}{\text{moles de iniciador}} * \text{Conversión}$

$$\% \text{Diff} = \frac{Mn(\text{GPC}) - Mn(\text{teor})}{Mn(\text{GPC})} * 100$$

La diferencia en porcentaje entre *Mn* por GPC y el *Mn* (teor) de un 31, 43 y 58% para los experimentos 2,3, y 4 nos indica que una parte del iniciador no generó cadenas propagativas, por lo que la masa molar del poli(2VDBT) medida con GPC fue mayor a la masa molar teórica. Esta diferencia, como se puede ver en la tabla 3.10, es mayor al 20 % encontrado en la polimerización aniónica del poli(2VDBT). Sin embargo, con base en las bajas polidispersidades (*Mw/Mn* < 1.2) presentadas en las polimerizaciones del 2VDBT por ATRP, podemos decir que no hubo reacciones de terminación durante la polimerización que afectasen en la polidispersidad, como se puede apreciar en los cromatogramas de los experimentos 2 y 3 en la Figura 3.31.

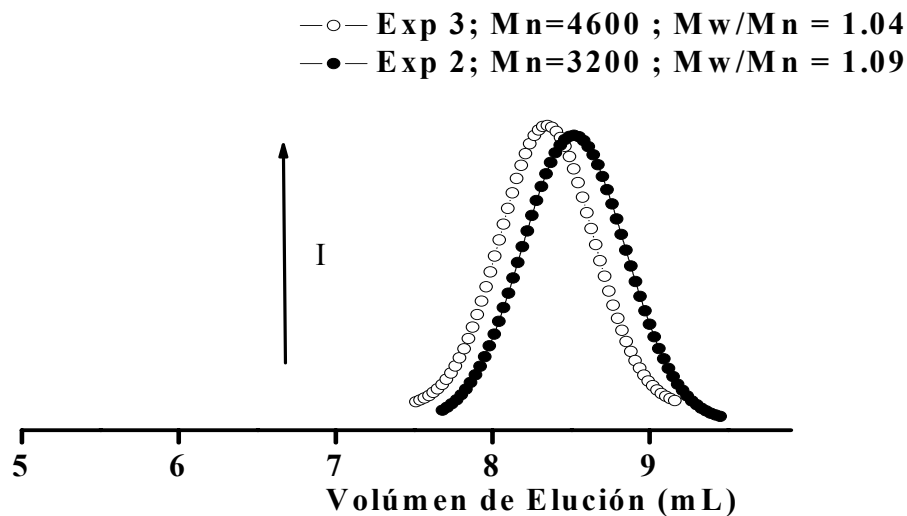
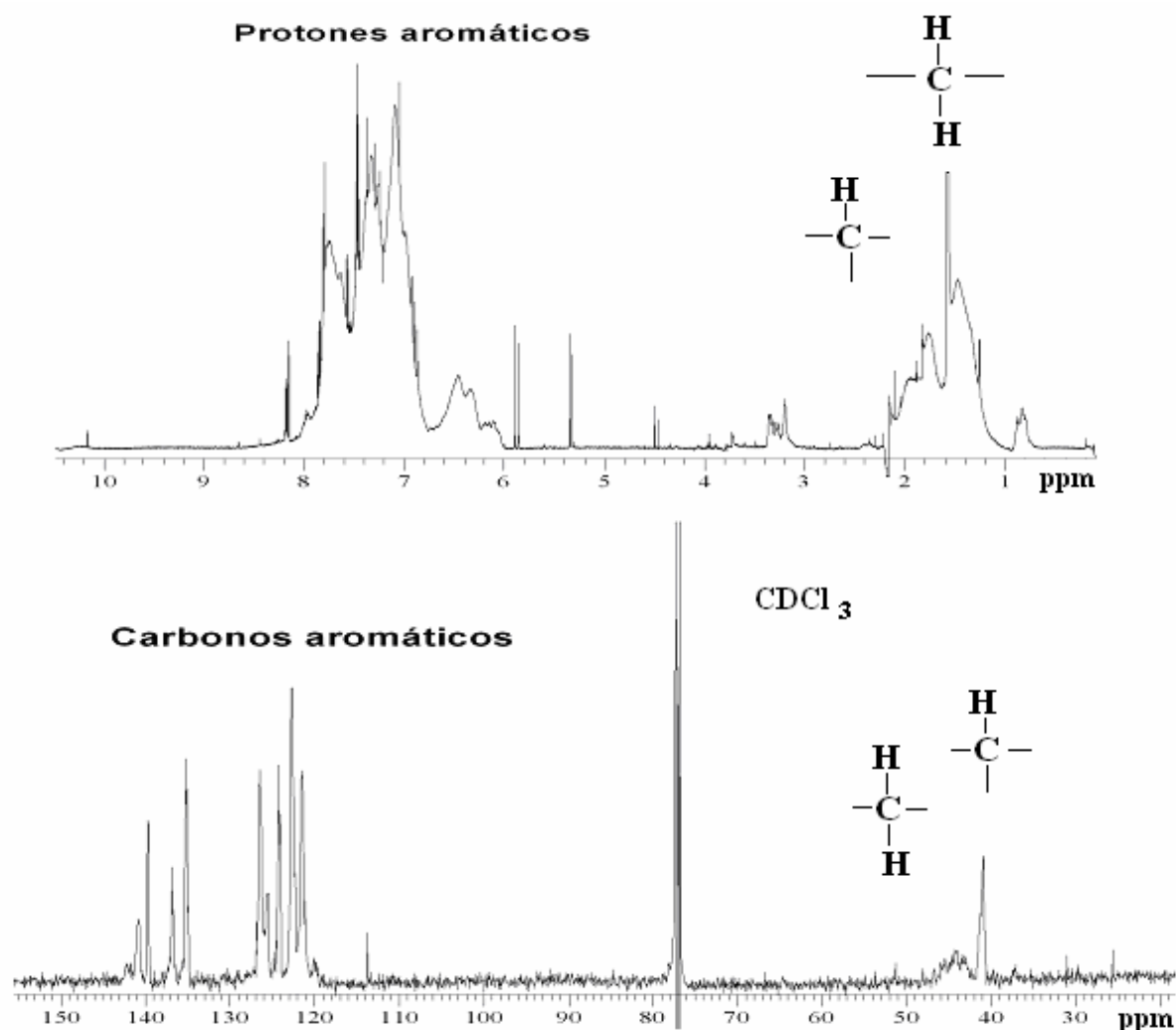


Figura 3.31. Cromatogramas de GPC de los exp. 2 y 3 (Tabla 3.10)

### 3.6.2. Caracterización espectroscópica y térmica.

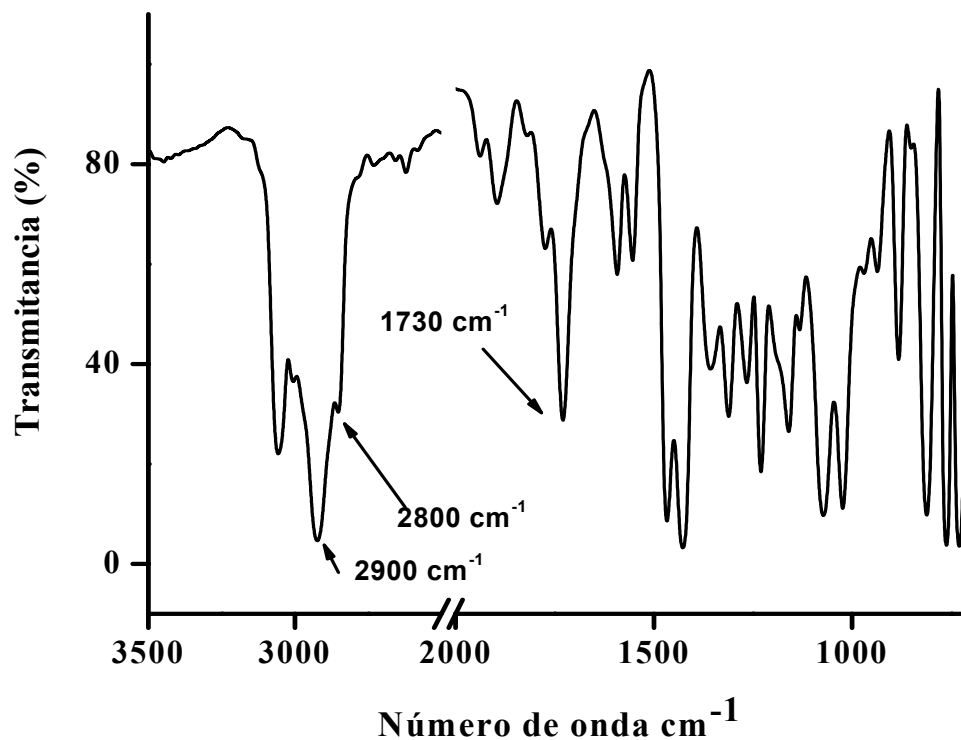
En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 3.32 a) se observan las señales de los protones metilénicos (1.40 ppm) y los metínicos (1.82 ppm) correspondientes a la cadena principal del polímero (exp. 3 de la Tabla 3.10) así como las señales de los protones aromáticos del dibenzotiofeno.

En la Figura 3.32 b se observa el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN y se confirma la aparición de las señales de carbono correspondientes al grupo metileno y al grupo metínico de la cadena principal del poli(2VDBT).



**Figura 3.32.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (a) y  $^{13}\text{C}$ -RMN (b) del poli(2VDBT) (exp 3, Tabla 3.8) sintetizado por ATRP.

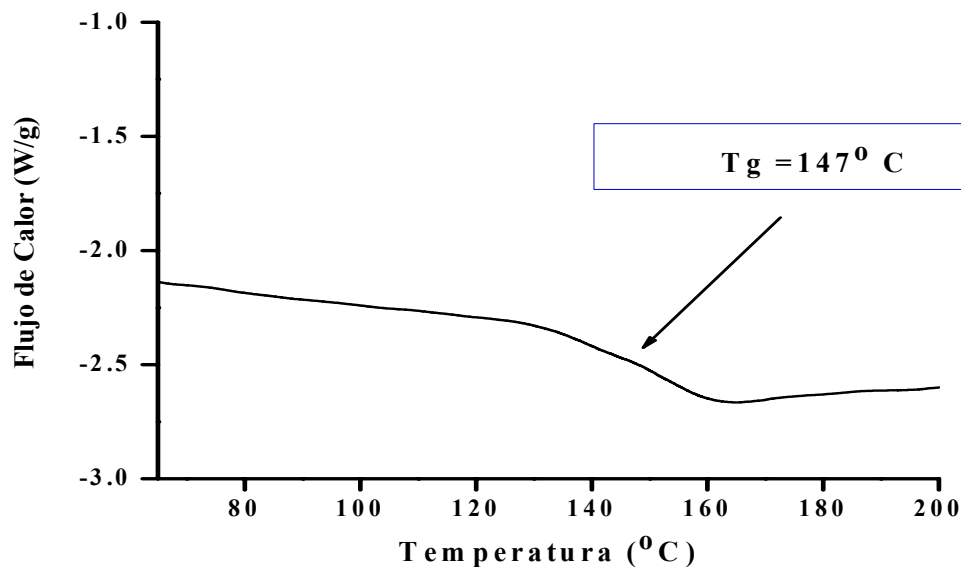
En la Figura 3.33 se presenta el espectro de FT-IR del experimento 3 de la tabla 3.10; la banda de estiramiento del C-H del dibenzotiofeno se aprecia en  $3051\text{ cm}^{-1}$ . En  $2900\text{ cm}^{-1}$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de vibración de los grupos C-H de los hidrógenos metínicos y metilenos respectivamente, de la cadena principal del poli(2VDBT); también se aprecia una señal a  $1729\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del grupo C=O del propionato del iniciador, unido en el extremo de la cadena polimérica. Esta señal se observó en todas las polymerizaciones iniciadas con metil 2-bromo propionato, pero no se observó en los polímeros y copolímeros de 2VDBT iniciados con *n*-BuLi



**Figura 3.33. Espectro de FT-IR del poli(2VDBT) sintetizado por ATRP (exp. 3, Tabla 3.10).**

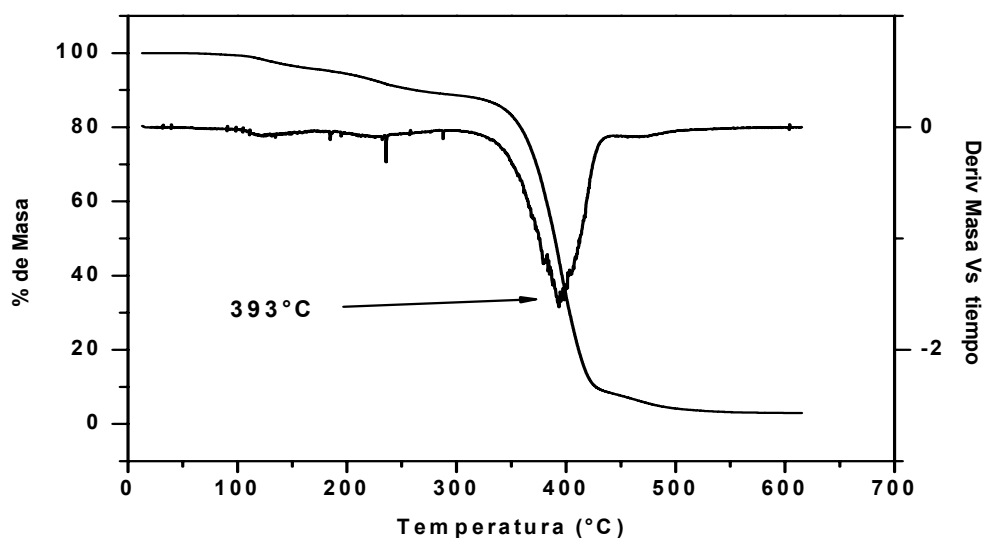
En la Figura 3.34 se muestra el termograma de DSC del poli(2VDBT), el cual muestra una transición térmica en 147 °C asociada a la  $T_g$  del poli(2VDBT). Este valor concuerda con el obtenido para el poli(2VDBT) sintetizado a través del mecanismo de iniciación aniónico.





**Figura 3.34. Termograma de DSC del poli(2VDBT) (exp. 3 Tabla 3.8) sintetizado por ATRP.**

En la Figura 3.35, se puede observar el termograma de TGA del poli(2VDBT) (exp. 3 Tabla 3.10) sintetizado por ATRP. En el termograma se aprecia una pérdida ligera y gradual de la masa hasta 300 °C conforme aumenta la temperatura hasta alcanzar un punto de inflexión en 393 °C.



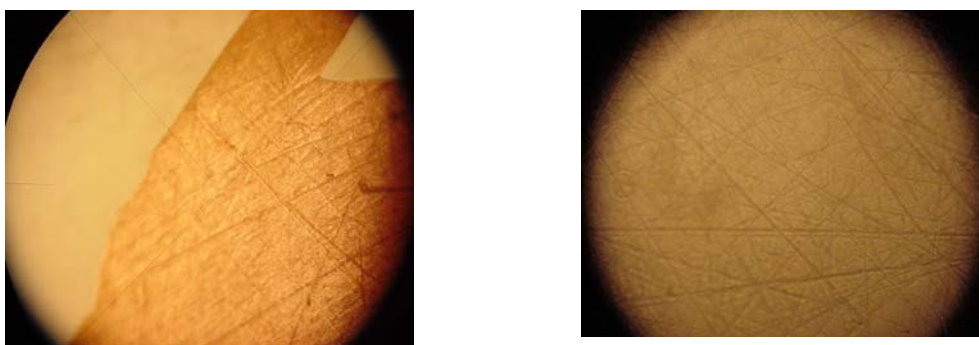
**3.35. Termograma de TGA del poli(2VDBT) (exp. 3 Tabla 3.10) sintetizado por ATRP.**

### 3.7. POLIMERIZACIÓN POR PLASMA DEL DBT.

La polimerización por plasma del DBT, bajo las condiciones empleadas en este trabajo, permitió la formación de una película de (0.017 mm) PPDBT; estas películas fueron insolubles en agua, THF, cloroformo. La composición de la película de PPDBT (20 W, 2h) determinada por XPS, mostró una relación molar de C/S de 17, esto indica que parte del contenido de azufre se perdió durante la polimerización por plasma, ya que la relación molar de C/S en el monómero es de 12. La pérdida parcial del heteroátomo se ha observado en otros monómeros como la anilina, el pirrol y el tiofeno cuando son polimerizados por plasma debido al rompimiento de la molécula de monómero necesaria para la formación de polímero.

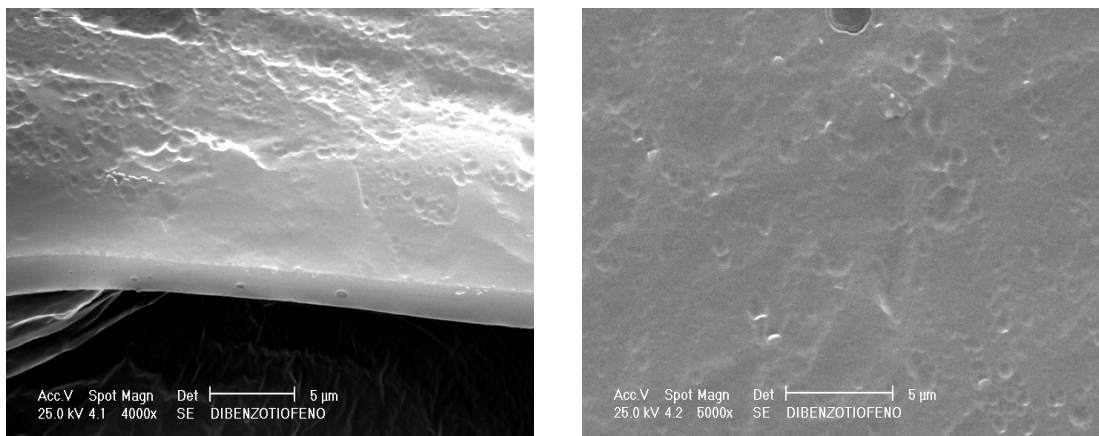
#### 3.7.1. Caracterización óptica y por SEM de las películas de PPDBT.

En las Figuras 3.36 y 3.37 se observan las fotografías de la película de PPDBT (20 W, 2 h) de un extremo y del centro de la película respectivamente tomadas con el microscopio óptico (10X); se puede notar que en la superficie de las películas que fueron desprendidas de los electrodos hay unas rayas, posiblemente como resultado de las huellas de los electrodos.



**Figuras 3.36. y 3.37. Fotografías de un extremo y del centro de las películas de PPDBT con un aumento de 10X**

En las Figuras 3.38 y 3.39 obtenidas por SEM, se observan las superficies del borde y del centro de la película de PPDBT (20 W, 2h). En ambas figuras se observa una superficie por capas y lisa. En la micrografías por SEM se observa el borde de una capa de polímero de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ , lo que nos indica que la película mostrada en la fotografía 3.36 esta formada por varias capas de polímero de PPDBT



**Figuras 3.38 y 3.39. Micrografías de SEM del un borde y de la superficie de la película de PPDBT.**

### 3.7.2. Caracterización por FT-IR de las películas de PPDBT.

En la Figura 3.40 y Tabla 3.11 se muestra la comparación de los espectros de FT-IR de las películas de PPDBT (20 W , 2 h) depositadas sobre una pastilla de KBr, también los espectros de la película de PPDBT sintetizada a 40 W por 1 hora y de la del DBT. En los espectros del PPDBT se observa una banda ancha centrada en  $3385\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos – OH procedentes de la oxidación de la película, ocurrida durante la apertura del reactor del plasma; también se observa en los espectros de las películas de PPDBT una banda de absorción en  $3050\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del C-H de los anillos del DBT, lo que indica que parte de la estructura del DBT se conservó durante la polimerización por plasma; no obstante, durante la polimerización del DBT, algunos anillos se rompen, generando diversos tipos de enlaces C-H. Aunque éstos siguen mostrando el carácter aromático, ya no corresponden al estiramiento del enlace C-H del DBT, como se puede observar con la aparición de la banda de absorción localizada en  $3028\text{ cm}^{-1}$ . Durante la polimerización del DBT se crean grupos alifáticos del tipo CH y CH<sub>2</sub>, pues en el espectro del PPDBT con la presencia de la banda en  $2923\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C-H alifático (ausente en el espectro del monómero), lo cual confirma la apertura de algunos anillos del DBT necesaria en la formación de polímero. En la región comprendida entre  $1950\text{ y }1830\text{ cm}^{-1}$  se observa el patrón de 3 picos característicos de bencenos disustituídos en *orto* que aparecen tanto en el monómero (por tener el DBT dos bencenos disustituídos en posición *orto*) como en ambos espectros de PPDBT. Esto nos indica también que parte de la estructura aromática del DBT se está conservando durante su

polimerización. Comparando el espectro de PPDBT sintetizados a 20 W durante 2 horas en comparación con el espectro del PPDBT sintetizado a 40 W durante 1 hora, se puede observar una menor señal de absorción en la región de estiramientos C-H de grupos aromáticos, además de una señal menos intensa en la región de absorción del estiramiento C-H alifático. Esto se debe a que, a mayor potencia empleada en la síntesis del PPDBT, la molécula del DBT se degrada más en la formación de su polímero.

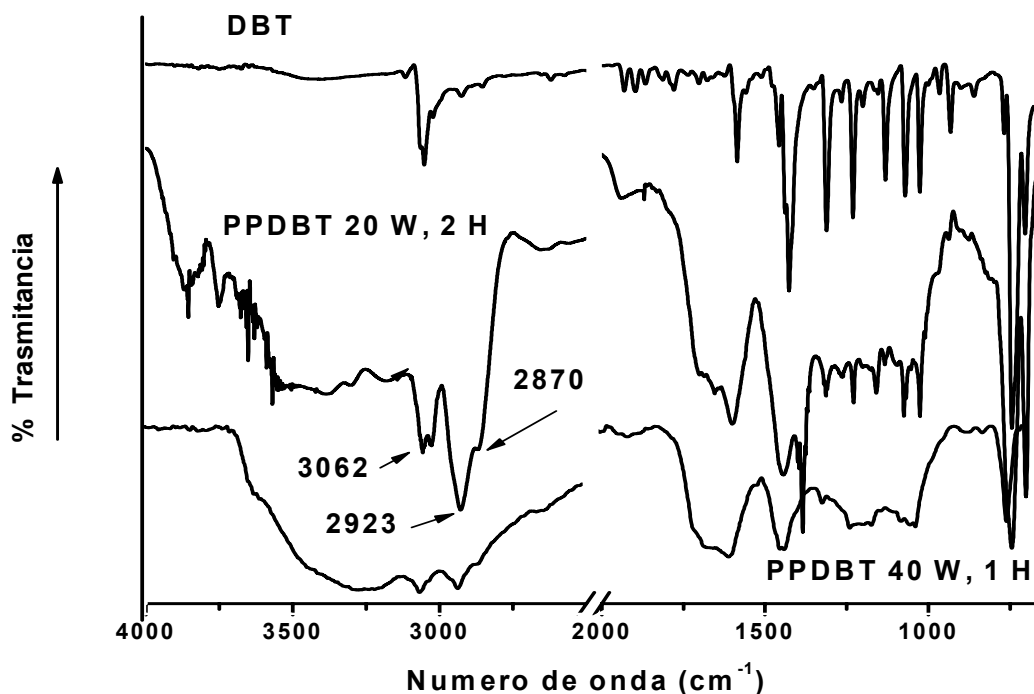


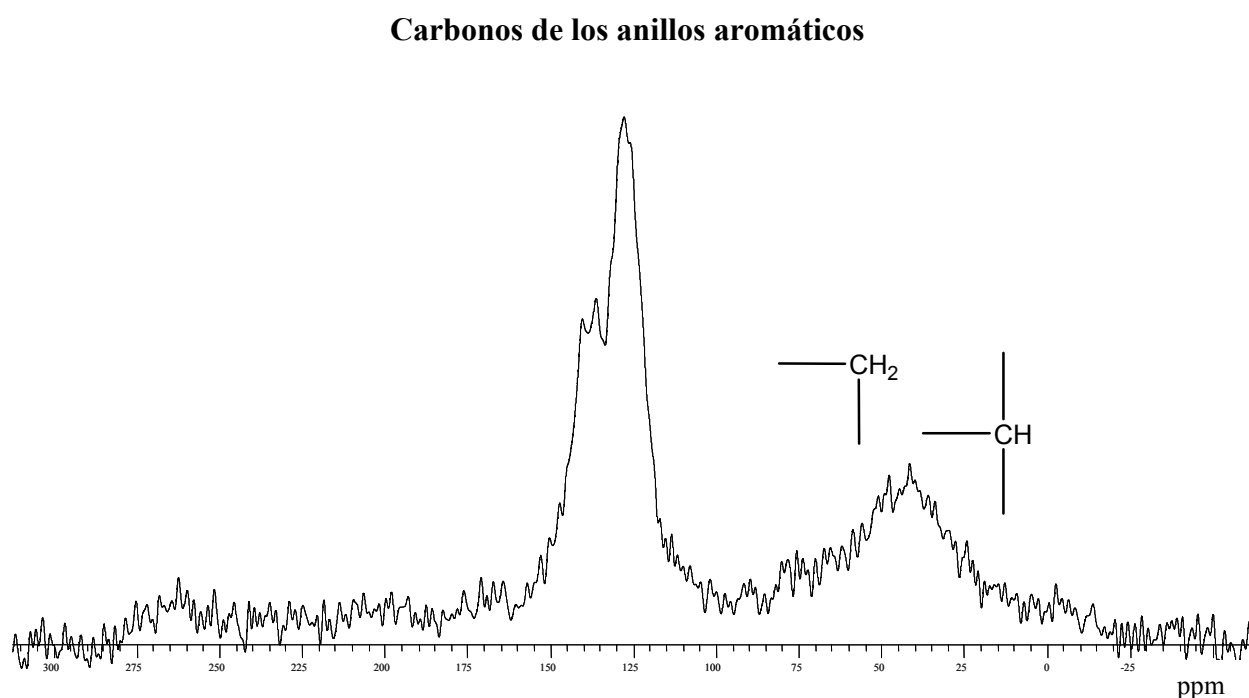
Figura 3.40. Espectros de FT-IR del DBT y del PPDBT.

Tabla 3.11. Comparación entre la asignación de picos del DBT y del PPDBT (20 W, 1h).

Posición de los picos (cm <sup>-1</sup> )		
DBT	PPDBT	Asignación
745	745	C-S
1423	1445	Estiramiento C-C del anillo
1586	1600	C=C
	2923 y 2870	Estiramiento CH <sub>2</sub> (alifático)
3050	3050 y 3020	Estiramiento C-H (aromático)

### 3.7.3. Caracterización de la película de PPDBT por $^{13}\text{C}$ -RMN de sólidos.

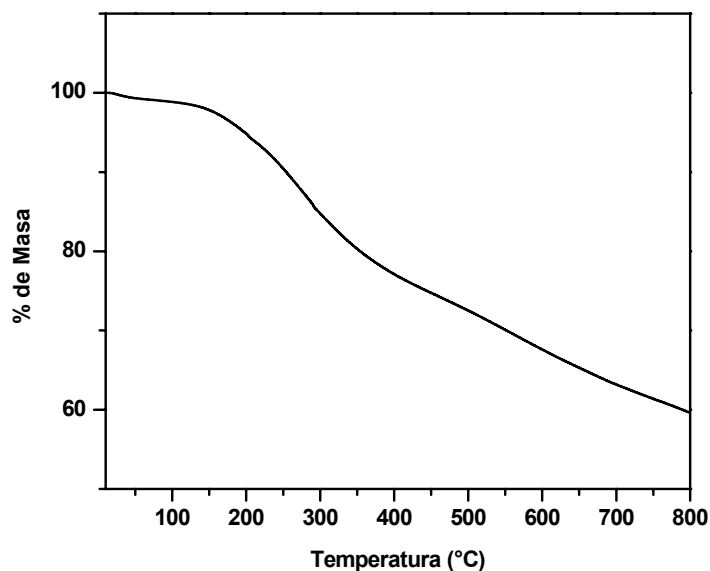
En la Figura 3.41 se presenta el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN y se observa en la región entre 25 y 75 ppm la presencia de la señal de los carbonos alifáticos ( $\text{CH}$  y  $\text{CH}_2$ ), provenientes de la apertura de los anillos del DBT durante la polimerización. Asimismo, en la región comprendida entre 140 y 125 ppm se observa la presencia de los carbonos aromáticos presentes en la película de DBT como lo confirma el espectro de FT-IR.



**Figura 3.41. Espectro de sólidos de  $^{13}\text{C}$ -RMN del PPDBT**

### 3.7.4. Caracterización térmica de la película de PPDBT.

En la Figura 3.42 se muestra el termograma de TGA de la película de PPDBT, y se observa que el material empieza a descomponerse a 150 °C. Posteriormente, a partir de 300 °C, el material se va degradando gradualmente hasta llegar a 800 °C, quedando un porcentaje aproximado de masa residual del 60%. Este comportamiento es típico de la degradación térmica a altas temperaturas de los polímeros sintetizados por plasma, lo cual se atribuye al rompimiento gradual de la red polimérica, que está muy entrecruzada.



**Figura 3.42.** Termograma de TGA de la película de PPDBT

### 3.7.5. Caracterización superficial de los sustratos modificados con PPDBT (20 W, 1 h)

Como se puede observar en la Tabla 3.12, todas las superficies modificadas con PPDBT mostraron un carácter hidrofóbico, lo que indica que se formó una película uniforme poco polar de PPDBT sobre las superficies. En efecto, de acuerdo con los resultados de FT-IR y de <sup>13</sup>C-RMN de sólidos, la película depositada contiene grupos químicos de carácter hidrofóbico.

**Tabla 3.12.** Ángulo de contacto del agua con las superficies de los sustratos modificados con PPDBT.

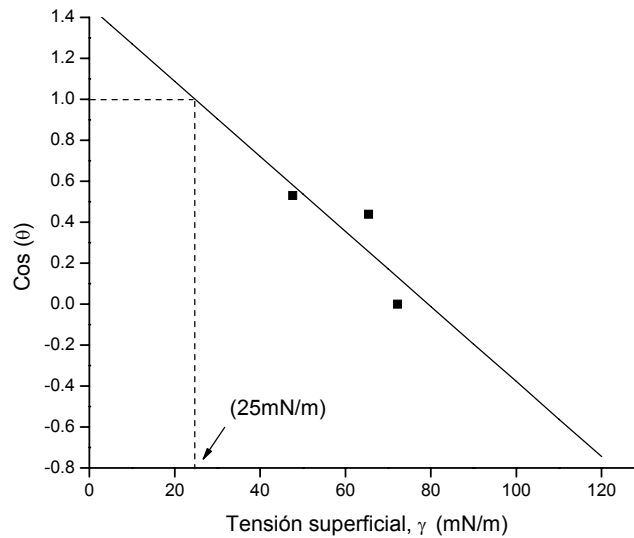
Superficie	Angulo $\Theta$ de contacto
Vidrio	0
Vidrio modificado	<b>90</b>
PS	54
PS modificado	<b>98</b>
PBMA-co-PIBMA	64
PBMA-co-PIBMA modificado	<b>87</b>
PS-co-PBMA	67
PS-co-PBMA modificado	<b>91</b>

En la Tabla 3.13 se observan los valores del ángulo de contacto de los diferentes líquidos de prueba sobre la película de PPDBT (Tabla 3.13), contra los valores de la tensión superficial características de dichos líquidos.

**Tabla 3.13. Ángulo de contacto del vidrio modificado con PPDBT con diferente líquidos de prueba.**

Líquido de Prueba	Angulo $\theta$ de contacto	
	Sin Modificar	Modificado con PPDBT
Agua	58	90
Etilen Glicol	45	64
Glicerina	50	58

La tensión superficial crítica de la película de PPDBT se obtuvo con el gráfico de Zisman (apéndice 2), mostrado en la figura 3.43, en donde se extrapoló a  $\theta = 0$  para encontrar el valor de la tensión superficial crítica de la película de PPDBT de 25 mN/m. Este valor nos indica que los líquidos como los alcoholes con menor tensión superficial a 25 mN/m mojarán completamente la superficie de PPDBT.



**Figura 3.43. Cos  $\theta$  contra tensión superficial.**

## CONCLUSIONES

- El 2VDBT polimerizó por un mecanismo aniónico viviente para formar poli(2VDBT) con un rendimiento cercano al 100%, usando *n*-BuLi como iniciador y benceno como disolvente. Debido a que el valor de la relación entre las integrales entre las señales de los protones aromáticos y de los alifáticos (6.9: 3) resultó muy cercana a la valor esperado (7:3), se descartó la ocurrencia de reacciones colaterales como la extracción de hidrógenos de la cadena principal.
- La polimerización del 2VDBT mostró una relación lineal tanto de  $\ln[M]_0/[M]$  contra el tiempo, como del  $M_n$  contra la conversión, lo que permite asegurar que no hubo reacciones de terminación de cadena ni de transferencia de cadena. Asimismo, este resultado es una evidencia de que no hubo reacciones colaterales, como la metalación del grupo dibenzotiofeno con el iniciador.
- Debido a la naturaleza de polimerización viviente que presentó el sistema 2VDBT, bajo las condiciones experimentales usadas, fue posible la síntesis de copolímeros en bloque entre el 2VDBT y el estireno. Similarmente, se obtuvieron copolímeros al azar de 2VDBT con estireno de composición molar controlada y muy bajos valores de polidispersidad ( $M_w/M_n < 1.1$ ).
- La razón de reactividad de los dos monómeros se calculó usando la metodología de Kélen-Tüdös ( $r_{2VDBT} = 1.11 \pm 0.77$  y  $r_{St} = 0.49 \pm 0.10$ ) y la de Joshi-Joshi ( $r_{2VDBT} = 1.05 \pm 0.50$  y  $r_{St} = 0.50 \pm 0.10$ ); es decir que  $r_{2VDBT} > r_{St}$ , lo que indica que ambas especies propagativas ( $\sim\sim St^-$  y  $\sim\sim 2VDBT^-$ ) se añaden preferentemente al 2VDBT. Asimismo, debido a que el producto de  $r_{2VDBT} \times r_{St} < 1$ , podemos suponer que la composición del copolímero tiende a la alternación de los monómeros, aunque no estrictamente.



- Este es el primer reporte en donde se logra la polimerización controlada del 2VDBT por transferencia de átomo (ATRP), usando como catalizador el sistema Cu(I)Br/PMDETA y metil 2-bromopropionato como iniciador. En efecto, el poli(2VDBT) exhibió una estrecha distribución de su masa molar. Sin embargo, suponemos que, al comienzo de la polimerización, parte del iniciador no generó el número de cadenas esperadas, pues se obtuvo un polímero con una masa molar mayor a la predicha, debido posiblemente a una disminución de la eficiencia del iniciador.
- El sólido DBT se logró polimerizar por plasma por primera vez para formar películas de PPDBT; las películas de PPDBT mostraron estar constituidas de anillos aromáticos y grupos alquílicos procedentes de la ruptura de algunos anillos aromáticos del DBT.
- La tensión superficial crítica de la película de PPDBT calculada con el gráfico de Zisman fue de 25 mN/m. Este valor indica que los líquidos con menor tensión interfacial ( $\gamma_{LV}$ ) de 25mN/m, como los alcoholes, mojarán la superficie de PPDBT.

## PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos en este trabajo demostraron la obtención de polímeros con unidades de dibenzotiofeno ya sea a través de una polimerización en cadena (aniónica o ATRP) o a través de la polimerización por plasma.

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo pueden servir de base para trabajos posteriores en donde se requiera alguna modificación de un polímero derivado del DBT, aprovechando la reactividad del azufre, lo cual permitiría obtener diversos tipos de polímeros funcionales que sirvieran como catalizadores de algunas reacciones orgánicas.

El hecho de que el 2VDBT tenga una reactividad similar a la del estireno abre un abanico de posibilidades para preparar diversos copolímeros dibloque. Sería interesante estudiar el efecto de la sustitución del estireno por el 2VDBT en los copolímeros dibloque que han mostrado separación de fases, pues el poli(2VDBT) tiene una  $T_g$  mayor que la del estireno. Posiblemente también tiene un parámetro de interacción de Flory muy diferente al del poliestireno, pues ambos polímeros exhibieron inmiscibilidad prácticamente total.

Por otro lado, la polimerización por ATRP del 2VDBT efectuada en este trabajo abre la posibilidad de obtener una mayor cantidad de polímeros funcionales debido a que por esta técnica se pueden usar una mayor cantidad de monómeros que copolimericen por ATRP con el 2VDBT; así, se aumenta no sólo variación en composición (dibloque, tribloque) sino también en arquitectura (estrellas, redes, cepillos, etc.) que se pueden obtener por un mecanismo aniónico.

Finalmente, las técnicas de polimerización aniónica y de ATRP se pueden combinar, según sea lo más conveniente, para preparar diversos copolímeros con masa molar controlada y arquitecturas diversas.

## REFERENCIAS:

1. Wei Yang; Qiong Hou; Chuanzhen Liu; Yuhua Niu; Jian Huang; Renqiang Yang; Yong Cao. *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1351 – 1355. (b) Nobukatsu Nemoto; Hisamitsu Kameshima; Yuta Okano; Takeshi Endo. *J. Polym. Sci. Part: A Polym Chem.* 41 (2003) 1521-1526.
2. Jun Oguma; T. Ueoka; Y. Tsubata; M. Kitano; C. Sekine. *European Patent* EP1344788 (2003). “Conjugated polymer comprising dibenzothiophene- or dibenzofuran-units and their use in polymer LEDs”.
3. Nobukatsu Nemoto; Hisamitsu Kameshima ; Yuta Okano; Takeshi Endo. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 41 (2003) 1521-1526.
4. Liu Bin; Feng Ji-Kang; Ren Ai-Min; Yang Li; Zou Lu-Yi. *Acta Chimica Sinica* 65 (2007) 673—677.
5. Osamu Shimomura; Toshihiko Sato; Ikuyoshi Tomita ; Masato Suzuki; Takeshi Endo. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 36 (1998) 1779-1784.
6. Osamu Shimomura; Toshihiko Sato; Ikuyoshi Tomita ; Masato Suzuki; Takeshi Endo. *Reactive and Functional polymers.* 40 (1999) 29-40.
7. (a) H.Gilman; D.L. Esmay. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2021-2024; (b) J. Bundt, W. Herbel; H. Steinhart. *J. High Resolut. Chromatogr.* 15 (1992) 682-685 (c) R.M. Acheson; D.R. Harrison. *J. Chem Soc.(c)* (1970) 1764-1784; (d) T. Umemoto; S. Ishihara. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2156-2164.
8. (a) B. Chawla; F.D. Sanzo, *J. Chromatogr.* 589 (1992) 271-279 ; (b) M. Nishioka. *Energy Fuels* 2 (1988) 214-219.
9. F. Asif; C. S. Weaver “Air Pollution from Motor Vehicles: Standards and Technologies for Controlling Emissions”; World Bank Publications. Washington D.C. (1996)
10. D. D. Whitehurst; T. Isoda; I. Mochida. *Adv. Catal.* 42 (1998) 345-471.
11. E. N. Kaufman; A. P. Borole; R. Shong ; J. L. Sides; C. Juengst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 1000-1004.
12. B. Castro; M. J. Whitcombe; E. N. Vulfson; R. Vazquez-Duhalt; E. Barzana. *Anal. Chem. Acta.* 453 (2001) 83-90.
13. (a) M. Kumada. *Pure and Appl Chem.* 52 (1980) 669-679. (b) K. Tamao; K. Sumitani; M. Kumada. *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4374-4376.
14. (a) C.J. Hawker; K.L. Wooley. *Science.* 309 (2005) 1200-1204. (b) H. L. Hsieh; R. P. Quirk. “Anionic Polymerization : Principles and Practical Applications”; Marcel Dekker: New York, 1996. (c) S. Bywater. “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, 2<sup>nd</sup> ed.; Kroschwitz, J.I., Ed. Wiley Interscience: New York, 1985; vol. 2 p. 1.

- 
15. K. Matyjaszewski; S. G. Gaynor. "Applied Polymer Science", Craver, C.D., Carraher, C. E., Jr., Eds.; Pergamon Press: Oxford, Uk, 2000; p 929.
  16. N. Hadjichristidis ; H. Iatrou; S. Pispas; M. Pitsikalis. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* 38 (2000) 3211-3234.
  17. E. Liston ; L. Martinul; M. Wertheimer. *J. Adhes. Sci. Technol.* 7 (1993) 1091-1127.
  18. (a) G. J. Cruz; J. Morales; M. M. Castillo-Ortega; R. Olayo. *Synthetic metals.* 88 (1997) 213-218.
  19. (a) Akimasa Tasaka ; Akiko Komura ; Yoshiharu Uchimoto ; Minoru Inaba; Zempachi Ogumi. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 34 (1996) 193-198.
  20. (a) D. Uhrig; J. Mays. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 43 (2005) 6179-6222.
  21. (a) M. Morton. "Anionic Polymerization: Principles and Practice"; Academic Press: New York (1983).
  22. (a) D. Greszta; D. Mardare; K. Matyjaszewski. *Macromolecules.* 27 (1994) 638-644.
  23. (a) D. Mardare; K. Matyjaszewski. *Macromolecules.* 27 (1994) 645-649. (b) K. Matyjaszewski; J. Xia. *Chem. Rev.* 101 (2001) 2921-2990.
  24. O. Shimomura; T. Sato; I. Tomita; M. Suzuki; E. Takeshi. *J. Polym. Sci. Part: A Polym. Chem.* 35 (1997) 2813-2819.
  25. G. Odian. "Principles of Polymerization"; 3<sup>era</sup> ed.; Wiley Interscience: New York, 1991. Cap. 6; p. 452.
  26. F. Tüdös; T. Kélen; T. Foldes-Berezsnich; B. Turcsanyi. *J. Macromol. Sci. Chem.* A. 9 (1975) 1-21.
  27. (a) R. Joshi; S. Joshi. *J. Macromol. Sci. Chem.* A5(8) (1971) 1329-1338.
  28. (a) K. Matyjaszewski. "Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT"; Ed.; American Chemical Society: Washington, D.C. 2000; vol 768.
  29. R. J. Young. "Introduction to polymers"; Basket. Publisher (1981) p.1-15.
  30. A. Rudin. "Elements of Polymer Science & Engineering"; Elsevier (1998) p. 1-25
  31. M. Szwarc. *Nature.* 178 (1956) 1168-1169.
  32. M. Szwarc; M. Levy; R. Milkovich. *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2656-2657.
  33. M. Kato; M. Kamigaito; M. Sawamoto; T. Higashimura. *Macromolecules.* 28 (1995) 1721-1723.
  34. M. Szwarc "Carbanion, living Polymers and Electron Transfer Procedures"; Interscience, New York (1968).
-

- 
35. P. J. Flory. "Principles of Polymer Chemistry"; Ed. Cornell University Press (1953) p. 1-30.
  36. R. P. Quirk; B. Lee. *Polym. Int.* 27 (1992) 359-367.
  37. K. Matyjaszewski; T. P. Davis. "Handbook of Radical polymerization"; Ed. John Wiley & Sons, Inc (2002).
  38. M. Pitsikalis; S. Pispas; J. Mays; N. Hadjichristidis. *Adv. Polym. Sci.* 135 (1998) 1-137.
  39. (a) J. Mays; N. Hadjichristidis. *Polym. Bull.* 22 (1989) 471-474. (b) T. Yade; T. Nakano. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* 44 (2006) 561-572. (c) M. Kobayashi; K. Uchino; T. Ishizone. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* 43 (2005) 4126-4135.
  40. D. J. Pochan; S. P. Gido; J. Zhou; J. Mays; M. Whitmore; A. J. Ryan. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* 35 (1997) 2629-2643.
  41. A. K. Khandpur; S. Farster; F. S. Bates; I. W. Hamley; A. J. Ryan; W. Brass; K. Almdal ; K. Mortensen. *Macromolecules.* 28 (1995) 8796-8806.
  42. S. Ndoni; C. M. Papadakis; F. S. Bates; K. Almdal. *Review of Scientific Instruments.* 66 (1995) 1090-1095.
  43. D. Uhring; J. Mays. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* 43 (2005) 6179-6222.
  44. M. Morton; L.J. Fetters. "Anionic polymerization of Vinyl monomers"; Eds. Rubber Chem. Technol, (1975).
  45. H.L. Hsieh; W.H. Glaze. *Rubber Chem. Tech.* 43 (1970) 22.
  46. H Iatrou; N Hadjichristidis. *Macromolecules.* 25 (1992) 4649-4651.
  47. P. Rempp; E. Franta; J.-E. Herz. *Adv. Polym. Sci.* 86 (1988) 145-173.
  48. G. Ries; S. Hurtrez. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; 2<sup>nd</sup> Ed.; Kroschwitz, J.I. Ed.; Wiley: New York, 1985; Vol. 2, p 324.
  49. R. Jerome; R. Fayt; T. Ouhadi. *Prog. Polym. Sci.* 10 (1984) 87-170.
  50. C.G. Overberger; J. E. Mulvaney; A. M. Schiller. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology". Vol. 2, Ed. N. Bikales, Wiley New York, (1965) p 95.
  51. M. Fontanille. "Comprehensive Polymer Science" ; Vol 3; Chain Polymerization I; Eds G.C. Eastmond; A. Ledwith; S. Russo ; P. Sigwalt. Pergamon, New York, (1989) p 365.
  52. J. W. Klein ; J.-P. Lamps ; Y. Gnanou ; P. Rempp, *Polymer.* 32 (1991) 2278-2282.
  53. G.D. Andrews; L. R. Melby. "New Monomers and Polymers". Eds. B. M. Culbertson; C. U. Pittman. Plenum, New York, (1984) p 329.
  54. C. Lambert; P. Von Ragué Schleyer. *Angew Chem Int. Ed Engl* 33 (1994) 1129-
-

- 1140.
55. C. Schade,; P. Von Ragué Schleyer. *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169-278.
56. M. Morton; L. J. Fetters; *Rubber Chem Technol.* 48 (1975) 359.
57. R. N. Young; R. P. Quirk; L. J. Fetters. *J. Adv Polym Sci.* 56 (1984) 1-90.
58. G. Heublein; D. Stadermann. *Prog Polym Sci.* 14 (1989) 195-249.
59. J. E. L. Roovers; S. Bywater, *Macromolecules*, 1 (1968) 328-331.
60. G. E. Hartwell; T. L. Brown. *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4625-4629.
61. B. J. Walefield, "The Chemistry of Organolithium Compounds", Pergamon Pres, New York, 1974.
62. M. D. Rausch; D.J. Ciappenelli. *J. Organometal. Chem.* 10 (1967) 127-136.
63. A. L. Gatzke. *J. Polym. Sci. A-1* 7 (1969) 2281-2292.
64. M. D. Glasse. *Prog. Polym. Sci.* 9 (1983) 133-195.
65. A. Gourdenne; P. Sigwalt. *Eur. Polym. J.* 3 (1967) 481-499.
66. S. Bywater; D. J. Worsfold. *Can. J. Chem.* 40 (1962) 1564-1570
67. O. W. Webster. *Science.* 251 (1991) 887-893.
68. K. Matyjaszewski; S. G. Gaynor. "Applied Polymer Science". Eds. C. D Craver; C. E. Jr. Carear. Pergamon Press: Oxford, Uk, (2000), p 929.
69. K. Matyjaszewski. "Controlled Radical Polymerization". Ed.; American Chemical Society: Washington, D.C, (1998); Vol. 685.
70. K. Matyjaszewski. "Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, y RAFT". Ed. American Chemical Society: Washington DC. (2000); vol 768.
71. T. E. Patten; K. Matyjaszewski. *Adv. Matter.* 10 (1998) 901-915.
72. K. Matyjaszewski. *Chem. A. Eur J.* 5 (1999) 3095-3102.
73. J. Queffelec; S. G. Gaynor; K. Matyjaszewski. *Macromolecules* 33 (2000) 8629-8639.
74. K. Davis; J. O'Malley; H.-j Paik; K. Matyjaszewski. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)* 38 (1997) 687.
75. K. Matyjaszewski; T.E. Patten; J. Xia. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 674-680.
76. K. Matyjaszewski; K. Davis; T. Patten; M. Wei. *Tetrahedron.* 53 (1997) 15321-15329.
77. K. Matyjaszewski; K. Nakagawa; C. G. Jasieczek. *Macromolecules.* 31 (1998) 1535-1541.
78. K. Matyjaszewski. *Macromol Symp.* 134 (1998) 105.
79. V. Percec; B. Barboiu; A. Neumann. *Macromolecules.* 29 (1996) 3665-3668

- 
80. H. Uegaki; Y. Kotani; M. Kamigato; M. Sawamoto. *Macromolecules*. 30 (1997) 2249-2253.
  81. K. Min; J. Kwon Oh; K. Matyjaszewski. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 45 (2007) 1413-1423.
  82. H. Yasuda; Y. Iriyama. "Plasma Polymerization"; Pergamon Press plc, Comprehensive Polymer Science. Vol. 4. Chain Polymerization II, pp. 357-375, 1989.
  83. N. Inagaki. "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization" Ed. CRC Press. (1996).
  84. G.J. Cruz; J. Morales; M.M. Castillo-Ortega; R. Olayo. *Synthetic Metals*. 88 (1997) 213-218.
  85. M.G. Olayo; G.J. Cruz; M.M. Castillo-Ortega; R. Olayo. *J. Polym. Sci. Part: B. Polym. Phys.* 38 (2000) 3247-3255.
  86. M. Vázquez; G.J. Cruz; M.G. Olayo; T. Timoshina; J. Morales; R. Olayo. *Polymer*. 47 (2006) 7864-7870.
  87. M. S. Silverstein; I. Visoly-Fisher. *Polymer*. 43 (2002) 11-20.
  88. A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2000) 681-700.
  89. E. Gipstein; A.C. Ouano; W.A. Hewett. *Macromolecules*. 5 (1972) 249-253.
  90. (a) R. D. McCullough. *Advanced Materiales*. 10 (1998) 93-116. (b) A. Roviello ; A. Buono; A. Carella; G. Roviello; A. Cassinese ; M. Barra; M. Biasucci. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 45 (2007) 1758-1770.
  91. R. D. McCullough; S. P. Williams. *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11608-11609.
  92. S. Coe-Sullivan; J. S. Steckel; W.-K. Woo; M. G. Bawendi; V. Bulovic. *Adv. Funct. Mat.* 14 (2005) 1117-1124.
  93. Environmental Protection Agency (1998).
  94. T. Takatsuka; S.-I. Inoue; Y. Wada. *Catal. Today*. 39 (1997) 69-75
  95. K.-i. Noda; K. Watanabe; K. Maruhashi. *Biotechnology Letters*. 24 (2002) 1875-1882.
  96. Y. Tanaka; T. Matsui; J. Konishi; K. Maruhashi; R. Kurane. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 59 (2002) 325-328.
  97. L. Davidson; W. Hayes. *Current Organic Chemistry*. 6 (2002) 265-281.
  98. C. Plato; A. Glasgow Jr. *Analytical chemistry*. 41 (1969) 330-336.

## **APÉNDICE 1**

**Modelos de Kéllen-Tüdös y de Joshi-Joshi para el cálculo de las razones de reactividad del 2VDBT y estireno en su copolimerización.**



## RAZONES DE REACTIVIDAD.

Cuando dos monómeros copolimerizan, la composición inicial del copolímero producido es generalmente diferente a la composición del copolímero final, debido a la diferente reactividad que posee cada monómero frente al otro en la reacción de copolimerización. Esta reactividad es la causa de que dos monómeros, mezclados en el reactor de polimerización, se puedan unir entre si de diversas formas en las cadenas del polímero (al azar, gradiente, etc.)



**Figura A1.1. Composición de los copolímeros.**

Se han propuesto y aplicado diversos modelos para determinar las razones de reactividad en la copolimerización de monómeros. Por simplicidad, se supone que la reactividad del sitio activo está determinada solamente por la estructura electrónica del monómero terminal (modelo terminal), sin importar el tipo de monómero adyacente ni la longitud de la cadena; También se supone que la concentración de los sitios activos es constante durante la polimerización.

Partiendo de esas suposiciones, Mayo y Lewis llegaron a una ecuación diferencial (Ec. A.1) , denominada ecuación de la copolimerización, en donde las razones de reactividad están definidas como  $r_1 = k_{11} / k_{12}$  y  $r_2 = k_{22} / k_{21}$  , y las constantes  $k_{nm}$ , representan las diferentes constantes de reacción del sitio activo del monómero n, en el extremo propagante de la cadena, reaccione con un monómero m; de esta forma  $k_{11}$  es la contaste de homopolimerización del monómero 1 , y  $k_{12}$  es la constante de propagación cuando al monómero uno se le adiciona el monómero 2. Una  $r_1$  muy grande en comparación con  $r_2$  implicaría una tendencia del monómero 1 a polimerizar con su monómero en vez de hacerlo con el monómero 2.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad A1.1$$

Fineman y Ros reportaron un método lineal de la ecuación de la copolimerización (ec. A1.1) para determinar gráficamente las constantes  $r_1$  y  $r_2$ . Sin embargo, Tidwell y Mortimer señalaron que esta metodología presenta diversas fallas al no darle el mismo peso a todos los datos experimentales de la composición, y esto se manifiesta por sí mismo cuando los valores de  $r_1$  y  $r_2$  cambian, dependiendo de cual monómero se escoja como  $M_1$ .

Por lo anterior, se han propuesto diversas metodologías para estimar  $r_1$  y  $r_2$ , entre las que se encuentran el método de Kéllen-Tüdös y el de Joshi-Joshi.

Kéllen-Tüdös refinaron el método lineal mediante la introducción de una constante arbitraria  $\alpha$  para dispersar los datos más parejos y darle igual peso a todos los datos. Su modelo se expresa con la siguiente ecuación:

$$\eta = \left[ r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad \text{A1.2}$$

Donde

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{y} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

En donde:

$$\alpha = (F_{\min} F_{\max})^{1/2}$$

$$F = Y/Z^2$$

$$G = (Y - 1)/Z$$

$$Z = \log(1 - \zeta_1) / \log(1 - \zeta_2)$$

$$\zeta_2 = w(\mu + X) / (\mu + Y)$$

$$\zeta_1 = \zeta_2 \left( \frac{Y}{X} \right)$$

Donde X y Y representan las fracciones molares de los monómeros 1 y 2 en la alimentación y en el polímero resultante; w corresponde a la fracción en peso de conversión en la copolimerización y  $\mu$  es la razón de la masa molar del monómero 2 respecto del monómero 1.

Al graficar  $\eta$  contra  $\xi$  se obtiene una línea recta con  $-r_2/\alpha$  como intercepto en la extrapolación  $\xi = 0$  y  $r_1$  se obtiene cuando igualamos  $\xi = 1$  en la ecuación 2.2.

Otro procedimiento que le confiere igual importancia a todos los datos experimentales es el propuesto por Joshi-Joshi; quienes proponen una solución con mínimos cuadrados para  $r_1$  y  $r_2$ , al derivar una expresión analítica de la ecuación de copolimerización de Mayo y Lewis a partir de las múltiples líneas de intersección.

En el gráfico de Mayo y Lewis se presentan un conjunto de líneas que se interceptan, cada una representa un experimento en la copolimerización cuando se grafica  $r_2$  contra  $r_1$ ; el problema básico consiste en localizar el mejor punto en el área de intersección que represente la solución de la ecuación de la copolimerización.

Joshi-Joshi definieron el mejor punto de intersección  $(r_1^0, r_2^0)$  el cual es estadísticamente el más cercano a todas las líneas experimentales y, si no fuera por los errores experimentales, este punto de intersección sería único y para cada línea.

Las coordenadas del punto de intersección son tales que la suma de sus cuadrados de sus distancias perpendiculares de todas las líneas experimentales serán un mínimo. Así que si una línea experimental está dada por  $r_2 = mr_1 + c$  donde  $m = F^2/f$ ,  $C = F/(1/f - 1)$ ,  $F = M_1/M_2$  y  $f = m_1/m_2$ ; el mejor punto  $(r_1^0, r_2^0)$  se halla con las siguientes expresiones:

$$r_1^0 = \frac{\sum \frac{1}{1+m_i^2} \sum \frac{m_i c_i}{1+m_i^2} - \sum \frac{m_i}{1+m_i^2} \sum \frac{c_i}{1+m_i^2}}{\left( \sum \frac{m_i}{1+m_i^2} \right)^2 - \sum \frac{1}{1+m_i^2} \sum \frac{m_i^2}{1+m_i^2}} \quad \text{A1.3}$$

$$r_2^0 = \frac{\sum \frac{m_i}{1+m_i^2} \sum \frac{m_i c_i}{1+m_i^2} - \sum \frac{m_i^2}{1+m_i^2} \sum \frac{c_i}{1+m_i^2}}{\left( \sum \frac{m_i}{1+m_i^2} \right)^2 - \sum \frac{1}{1+m_i^2} \sum \frac{m_i^2}{1+m_i^2}} \quad \text{A1.4}$$

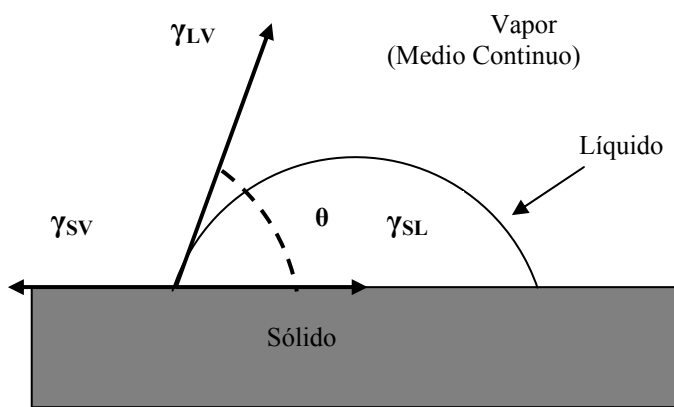
Finalmente, este método, al igual que el método extendido de Kéllen y Tüdös, no está afectado por el cambio de subíndice de monómero 1 a monómero 2, y le da igual peso a cada uno de los datos experimentales.

## **APÉNDICE 2**

### **DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL POR ANGULO DE CONTACTO.**

**Determinación de la tensión superficial por la técnica de ángulo de contacto.**

El ángulo de contacto es el que se forma entre la componente vectorial de la tensión interfacial liquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ) de una gota y el plano sobre el cual esta depositada la misma, como se muestra en la figura A.2.1



**Figura A.2.1. Esquema de la región de contacto de una gota depositada sobre la superficie de un sólido. Las tensiones interfaciales son representadas vectorialmente tangentes a su interfase. A partir de la componente horizontal del equilibrio de fuerzas, se deduce la ecuación de Young.**

El equilibrio del sistema de fuerzas representadas en la figura A.2.1. dependen de las tensiones interfaciales que interactúan en el sistema y se representan con la siguiente ecuación fundamental de equilibrio:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \text{Cos } \theta \gamma_{LV} \quad \text{A.2.1}$$

donde la  $\gamma_{LV}$  es la tensión interfacial de la gota de líquido de prueba y el medio continuo que es el gas del medio ambiente,  $\gamma_{SL}$  es la tensión interfacial que se da entre el sustrato y el líquido de prueba cuando se deposita sobre él, y  $\gamma_{SV}$  es la tensión interfacial del sólido con el vapor. Esta ecuación fue expresada por primera vez en 1805, por el científico inglés Thomas Young y, por ello lleva en su honor su nombre.

La medición del ángulo de contacto se utiliza para caracterizar las superficies y definir la afinidad entre un líquido (generalmente agua) y alguna superficie. Cuando hay demasiada afinidad entre el agua y la superficie, el ángulo de contacto es cero como por ejemplo con superficies que absorben el agua, entonces la superficie se denominará superhidrofílica. Cuando el ángulo de contacto está entre  $10^\circ$  y  $30^\circ$  que son característicos de superficies muy afines con el agua la superficie es denominada hidrofílica. En superficies hidrofóbicas, las cuales son incompatibles con el agua, se pueden observar ángulos de contacto grandes ( $70^\circ$  a  $90^\circ$ ). Algunas superficies pueden tener ángulos de contacto tan grandes como  $150^\circ$  o incluso hasta  $180^\circ$ . En este tipo de superficies, la gota de agua, solo descansa sobre la superficie sin mojarla en algún grado. Estas superficies se denominan superhidrofóbicas y se pueden observar en superficies fluorinadas como el Teflón.

**La tensión superficial crítica** de un sustrato se evalúa con el gráfico de Zisman, quien encontró una relación empírica entre  $\cos \theta$  y la tensión superficial líquido-vapor  $\gamma_{LV}$  de diversos líquidos. De tal forma que si medimos el ángulo de contacto de diferentes líquidos sobre el mismo sustrato y graficamos el  $\cos \theta$  contra su tensión superficial  $\gamma_{LV}$ , se obtiene una curva, la cual podemos extrapolar a  $\cos \theta = 1$ . El valor extrapolado será la tensión superficial crítica de la superficie del sólido. Esta tensión no es la misma que la tensión sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ). Sin embargo la relación empírica hallada por Zisman no es estrictamente una línea recta (es más bien hiperbólica), por lo usualmente un ajuste por mínimos cuadrados da como resultado un coeficiente de correlación menor a 0.9. El valor de la tensión superficial crítica de un sustrato sirve para predecir que líquidos con una tensión superficial mojarán completamente dicha superficie si se dejase caer una gota de dicho líquido.



POLIMEROS DEL  
VINILDIBENZOTIOFENO Y  
COPOLIMEROS EN BLOQUE CON  
ESTIRENO VIA POLIMERIZACION  
VIVIENTE, Y POLIMERIZACION  
DEL DIBENZOTIOFENO POR  
PLASMA. SINTESIS Y  
CARACTERIZACION.

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 7 del mes de septiembre del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ
- DR. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA
- DRA. LARISSA ALEXANDROVA ZARUBINA
- DR. RAFAEL HERRERA NAJERA
- DR. RUBEN ARROYO MURILLO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)  
DE: ALEJANDRO AVILA ORTEGA

De acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Casa abierta al tiempo

*Alejandro Avila Ortega*

ALEJANDRO AVILA ORTEGA  
FIRMA DEL ALUMNO

REVISÓ

*Julio Cesar de Lara Isassi*

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISION DE CBI

*Veronica Medina Bañuelos*

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

*Roberto Olayo Gonzalez*

DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ

VOCAL

*Eduardo Gonzalez Zamora*

DR. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA

VOCAL

*Larissa Alexandrova Zarubina*

DRA. LARISSA ALEXANDROVA  
ZARUBINA

VOCAL

*Rafael Herrera Najera*

DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

SECRETARIO

*Ruben Arroyo Murillo*

DR. RUBEN ARROYO MURILLO