



**UADY**

POSGRADO  
INSTITUCIONAL  
EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y  
BIOQUÍMICAS

**POLIMERIZACIÓN RADICAL VIVIENTE DE MIRCENO A  
TRAVÉS DEL PROCESO RAFT**

**TESIS**

**PRESENTADA POR**

**MANUEL URIEL CHACÓN ARGÁEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**2018**







**UADY**

POSGRADO  
INSTITUCIONAL  
EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y  
BIOQUÍMICAS

**POLIMERIZACIÓN RADICAL VIVIENTE DE  
MIRCENO A TRAVÉS DEL PROCESO RAFT**

**TESIS**

**PRESENTADA POR**

**MANUEL URIEL CHACÓN ARGÁEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**2018**





Mérida, Yuc., 4 de septiembre de 2018  
Oficio Num.: PICQB/319/2018

**Asunto:** Autorización de digitalización

La tesis "Polimerización radical viviente de mirceno a través del proceso RAFT" presentada por el I. Q. I. Manuel Uriel Chacón Argáez, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar por el grado de Maestro en Ciencias Químicas y Bioquímicas, ha sido aprobada en cuanto a su contenido científico y en cuanto a lo establecido en el Manual de Procedimientos del Posgrado Institucional en Ciencias Químicas y Bioquímicas, por lo que se le autoriza la digitalización de los ejemplares correspondientes.

**Directores de la tesis**

  
Dr. Alejandro Avila Ortega

  
Dr. Cristian Carrera Figueiras

**Sinodales:**

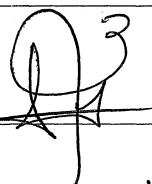
Dr. Rubén Marrero Carballo

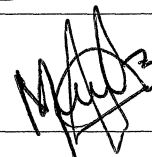
Dr. Juan Antonio Juárez Moreno

Dra. María Ortencia González Días

**Firmas**







**ATENTAMENTE**  
"LUZ, CIENCIA Y VERDAD"

  
**DRA. MAIRA RUBI SEGURA CAMPOS**  
**COORDINADORA DEL POSGRADO INSTITUCIONAL**  
**EN CIENCIAS QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**





Quiero expresar un profundo agradecimiento a la Universidad Autónoma de Yucatán quien durante nueve años me brindo la gran oportunidad de formarme académica y profesionalmente. Una gran experiencia y orgullo haber portado durante todo este tiempo el escudo de la máxima casa de estudios de Yucatán. Que durante los dos últimos años fue bajo la aceptación en el Posgrado en Ciencias Químicas y Bioquímicas donde aprendí y desarrollé los conocimientos necesarios para realizar una investigación científica.

Un agradecimiento al Dr. Alejandro Ávila Ortega y al Dr. Cristian Carrera Figueiras quienes me dieron la oportunidad de realizar este proyecto de tesis de maestría bajo su asesoramiento y que gracias a su apoyo, sugerencias, dedicación y compromiso se hizo posible la pronta terminación de la presente tesis.

Agradeciendo a Dios y mis padres por darme la oportunidad de continuar con mi formación académica, por su confianza que depositaron en mi y su cariño incondicional.





## RESUMEN

Los monómeros provenientes de fuentes renovables, como los terpenos, se han convertido en un foco de interés para la química de polímeros. El mirceno, un monoterpeneo simple fue satisfactoriamente polimerizado en este trabajo a través de la versátil técnica de polimerización por transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible (RAFT) en masa, usando por primera vez ditiobenzoatos como agentes de transferencia de cadena (CTA). Los sistemas de polimerización se llevaron a cabo a las temperaturas de 65°C y 90°C variando las relaciones iniciador/CTA para cada uno de los ditiobenzoatos. Las polimerizaciones realizadas mostraron una cinética de pseudo primer orden con un crecimiento lineal de las masas molares respecto a la conversión, con un rango de polidispersidades (PDI) entre los 1.29 a 4.41 siendo las polimerizaciones a 90°C las que presentaron PDI mayores para ambos CTA. Los valores de conversión fueron relativamente bajos en comparación con sus polimerizaciones análogas por radicales libres, pero con la gran diferencia de que el polimirceno por RAFT adquirió un color característico propio de los CTA y la ausencia de algún tipo de entrecruzamiento. El estudio de la microestructura por RMN del polímero mostró una composición de hasta el 91% de la adición 1,4 con la coexistencia de sus isómeros cis y trans. La extensión de cadena del polimirceno con estireno por polimerización RAFT, se llevó a cabo usando como macro agente de transferencia de cadena al polimirceno sintetizado previamente por RAFT dando como resultado un copolímero en bloque que mantuvo una baja polidispersidad. La formación del copolímero confirmó los extremos de la cadena de ditiobenzoato del polimirceno usado.



## ABSTRACT

Monomers from renewable sources, such as terpenes, have become a focus of interest for polymer chemistry. Myrcene, a single monoterpene was quite polymerized in this work through the technology of reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization (RAFT) in bulk, using for the first time the chain transfer agents (CTA). The polymerization systems were carried out at temperatures of 65°C and 90°C varying the initiator / CTA ratios for each of the dithiobenzoates. The polymerizations made to measure a kinetic of pseudo first order with a linear growth of the molar masses with respect to the conversion, with a range of polydispersity (PDI) between 1.29 to 4.41 with the polymerizations at 90°C which are major PDI for both CTAs. The conversion values were low in comparison with its analogous polymerizations by free radicals, but with the large difference of polymyrcene by RAFT it acquired a characteristic color of the CTA and the absence of some type of cross-linking. The study of NMR microstructure of the polymer showed 91% of the 1,4 addition with the coexistence of its cis and trans isomers. The extension of the polymer chain with styrene by RAFT polymerization was carried out as a macro chain transfer agent to the polymyrcene synthesized previously by RAFT resulting in a block copolymer which maintained a low polydispersity. The formation of copolymer confirmed the ends of the dithiobenzoate chain of the polymyrcene used.



## ÍNDICE GENERAL

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>ANTECEDENTES</b>	3
Polimerización por radicales libres	3
Polimerización radical viviente	4
Polimerización RAFT	6
Agente RAFT o CTA	8
Copolímeros en bloque por RAFT	10
Mirceno	11
Polimirceno	12
<b>OBJETIVOS</b>	15
Objetivo general	15
Objetivos particulares	15
<b>METODOLOGÍA</b>	17
Polimerización del mirceno	17
Conversión	19
Caracterización	19
Cromatografía por permeación de gel	19
Espectrometría infrarroja	20
Resonancia Magnética Nuclear <sup>1</sup> H	20
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	21
Polimirceno mediante RAFT	21
Relación, iniciador / CTA	21
Incremento en la temperatura	26
Caracterización por FT-IR	30

Caracterización de la microestructura	31
Extensión de cadena del polimirceno	33
<b>CONCLUSIONES</b>	37
<b>REFERENCIAS</b>	39
<b>ANEXOS</b>	45

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mecanismo general de una polimerización por radicales libres.	3
<b>Figura 2.</b> Reacción de transferencia del propileno al monómero.	4
<b>Figura 3.</b> Mecanismos de polimerización CRP.	6
<b>Figura 4.</b> Mecanismo general de una polimerización RAFT.	7
<b>Figura 5.</b> Estructura de los principales agentes RAFT.	8
<b>Figura 6.</b> Diferentes tipos de copolímeros en bloque.	10
<b>Figura 7.</b> Copolímero en bloque por polimerización RAFT secuencial.	11
<b>Figura 8.</b> Estructura química del mirceno.	12
<b>Figura 9.</b> Compuestos en la trementina ordenados de izquierda a derecha por su aportación.	12
<b>Figura 10.</b> Estructura química de los ditiobenzoatos usados como CTA en la polimerización RAFT del mirceno.	17
<b>Figura 11.</b> Ilustración de una muestra de polimerización RAFT para el mirceno.	18
<b>Figura 12.</b> Gráfica semilogarítmica de la polimerización RAFT del mirceno mediante los CTA D-R y D-Y usando como iniciador AIBN a 65°C.	22
<b>Figura 13.</b> Estructura de los grupos Z y R de los ditióesteres (ditiobenzoatos) de los CTA, D-R y D-Y.	23
<b>Figura 14.</b> Evolución de la masa molar contra la conversión para la polimerización RAFT en masa del mirceno a 65°C usando AIBN como iniciador. (a) D-R, (b) D-Y.	24
<b>Figura 15.</b> Polidispersidad con respecto a la conversión en la polimerización RAFT del mirceno a 65°C usando AIBN como iniciador.	25
<b>Figura 16.</b> Gráfica semilogarítmica para la polimerización RAFT del mirceno mediante los CTA D-R y D-Y usando como iniciador DCP a 90°C.	26
<b>Figura 17.</b> Evolución de la masa molar contra la conversión para la polimerización RAFT en masa del mirceno a 90°C usando DCP como iniciador. (a) D-R, (b) D-Y.	27
<b>Figura 18.</b> Cromatograma de SEC de muestras de polimirceno a las 72 horas por polimerización RAFT a 65°C usando AIBN como iniciador. Líneas rojas CTA D-R y líneas amarillas CTA D-Y.	28



<b>Figura 19.</b> Cromatograma de SEC de muestras de polimirceno a las 72 horas por polimerización RAFT a 90°C usando DCP como iniciador. Líneas rojas CTA D-R y líneas amarillas CTA D-Y.	29
<b>Figura 20.</b> Espectro FT-IR del mirceno y polimirceno mediante polimerización RAFT usando el CTA D-Y a 65°C con AIBN como iniciador.	30
<b>Figura 21.</b> Diferentes microestructuras del polimirceno.	31
<b>Figura 22.</b> Espectro <sup>1</sup> H de RMN para el polimirceno sintetizado con el CTA D-Y a una relación ini/CTA de 0.1/1 a 65°C. H residual del CDCl <sub>3</sub> como impureza δ=7.26 ppm.	31
<b>Figura 23.</b> Espectro <sup>1</sup> H de RMN para el polimirceno sintetizado con el CTA D-R a una relación ini/CTA de 0.1/1 a 65°C.	32
<b>Figura 24.</b> Microestructura adición 1,4 en la polimerización RAFT del mirceno usando el CTA D-Y a 65°C.	33
<b>Figura 25.</b> Curvas de GPC del polimirceno (línea continua) y el copolímero de bloque polimirceno-b-poliestireno (línea discontinua).	34
<b>Figura 26.</b> Espectro <sup>1</sup> H de RMN de polimirceno-b-poliestireno sintetizado por polimerización RAFT usando polimirceno como macro agente de transferencia de cadena después de dos días de reacción en CDCl <sub>3</sub> .	35

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Estado del arte de la polimerización del mirceno en los últimos 20 años.	13
<b>Tabla 2.</b> Sistema de polimerización RAFT del mirceno.	18
<b>Tabla 3.</b> Conversión del polimirceno por radicales libres a las 72 horas de reacción.	21
<b>Tabla 4.</b> Sistemas de polimerización RAFT del mirceno a 65°C.	22
<b>Tabla 5.</b> Conversión (conv), número de masa molar promedio (Mn), polidispersidad (PDI) y microestructura 1,4 (Micro 1,4) de polimirceno mediante polimerización RAFT.	29



## INTRODUCCIÓN

Desde hace 50 años y hasta la actualidad los procesos químicos se han basado principalmente en la producción/procesamiento de químicos a granel como el etileno, propileno y benceno, obtenidos a partir del petróleo y gas natural. Estos recursos no renovables son cada vez menos disponibles, que con el paso del tiempo su costo se incrementa por adquirir esta materia prima.<sup>1-3</sup> Por lo que en los últimos años la industria química de polímeros concentra sus esfuerzos en la reducción de la dependencia de los productos derivados del petróleo mediante el desarrollo de tecnologías de materiales sustentables utilizando monómeros de origen natural y renovables.<sup>4</sup>

Las biomásas proporcionan una gran cantidad de carbono renovable para la construcción de nuevas y diferentes estructuras. Las investigaciones actuales se centran en la conversión de carbohidratos y grasas como una nueva plataforma de productos renovables, sin embargo, la desviación de estos recursos y su disposición hacia esta nueva aplicación genera problemas éticos. Las moléculas orgánicas llamadas terpenos, componentes esenciales de aceites obtenidos de hojas, flores y frutos de muchas plantas, resultan ser una alternativa más viable. El mircenoleno un monoterpeno, es un excelente monómero para la elaboración de materiales elastómeros que usualmente se elaboran a base de butadieno y otros derivados del petróleo.<sup>1,5,6</sup>

El polimircenoleno ha sido sintetizado por varias vías de polimerización con un éxito limitado en el control de la masa molar, polidispersidad, macro- y microestructura. La polimerización radical viviente/controlada ha surgido como una técnica alternativa para el control de los pesos moleculares y la arquitectura macromolecular compleja de polímeros. La técnica de polimerización de transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible (RAFT, por sus siglas en inglés) ha demostrado ser extremadamente versátil con respecto a diferentes tipos de monómeros y condiciones de reacción, siendo un método para generar nuevos materiales con propiedades únicas y copolímeros en bloque de polidispersidades estrechas.

Los agentes de transferencia de cadena son los mediadores en la polimerización RAFT, típicamente son compuestos tiocarbonílicos  $Z-C(=S)S-R$  cuya eficiencia en el control de la polimerización dependerá de sus grupos R y Z, así como el tipo de monómero a polimerizar. La naturaleza química de los grupos R y Z determina la magnitud de los coeficientes de velocidad individuales que rigen el pre-equilibrio para un monómero dado. Una polimerización RAFT eficiente no debe presentar retardamiento o inhibición y para ello el grupo R debe poder fragmentarse fácilmente del radical intermediario formado en el pre-equilibrio, es decir que sea un

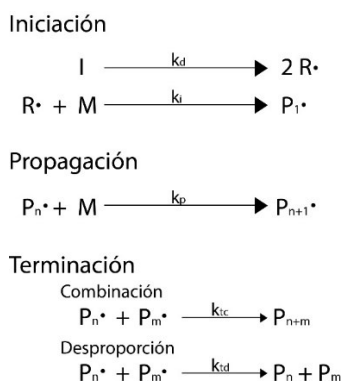
buen grupo saliente y ser capaz de reiniciar la polimerización al mismo tiempo, mientras que el grupo Z debe favorecer el equilibrio principal a la fragmentación del radical.<sup>7-9</sup>

Considerando las ventajas de la técnica RAFT y la importancia de sintetizar nuevos polímeros obtenidos a partir de monómeros de origen renovable, este trabajo estudia la polimerización en masa del mirceno, mediante la técnica RAFT, los agentes de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés) usados fueron el ditiobenzoato 2-(fenilcarbonotiolio)-2-fenilacetato de etil (D-Y) y el ácido 2-(4-metoxifenilcarbonotiolio) etanoico (D-R) pertenecientes a la familia de los CTA ditiobenzoatos (ditioésteres, donde el grupo Z contiene un grupo bencil), siendo esta la primera polimerización RAFT del mirceno en usar ditiobenzoatos como CTA. El estudio incluye los efectos de temperatura a 65°C y 90°C usando azobisisobutironitrilo (AIBN) y dicumil peróxido como iniciadores respectivamente, la variación en las relaciones entre iniciador/CTA y el control de la polimerización del mirceno entre el uso de los ditiobenzoatos por su variación en los grupos Z y R.

## ANTECEDENTES

### Polimerización por radicales libres

La polimerización convencional por radicales libres (FRP, por sus siglas en inglés) es un proceso importante para la síntesis de polímeros debido a que es compatible con una amplia variedad de grupos funcionales, que no lo son en la polimerización iónica y catalizadas por metales.<sup>10-12</sup> Casi el 50% de todos los polímeros sintéticos comerciales se preparan utilizando la FRP, proporcionando un espectro de materiales para una variedad de mercados.<sup>12,13</sup> La FRP es una reacción en cadena rápida y consta de tres pasos característicos iniciación, propagación y terminación, Figura 1.



**Figura 1.** Mecanismo general de una polimerización por radicales libres.

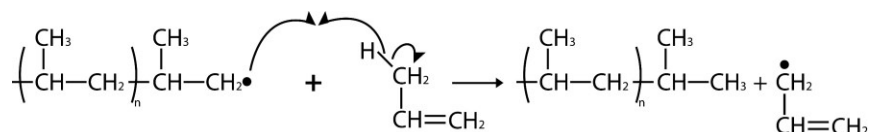
**Iniciación:** Es la ruptura homolítica en los enlaces covalentes de un iniciador para la formación de los radicales libres ( $R\cdot$ ), los cuales se adicionarán a un monómero ( $M$ ) de vinilo para formar la especie de propagación inicial ( $P_1\cdot$ ). La generación de los radicales puede ocurrir mediante la aplicación de calor (térmico), ultravioleta y luz visible (fotoquímica), reactivos redox, etc.

**Propagación:** La propagación es una reacción bimolecular, que se produce mediante la adición de un radical libre primario ( $P_1\cdot$ ) a otra molécula de monómero ( $M$ ). Este paso se repite muchas veces, dando como resultado la formación de la cadena polimérica. La constante de velocidad propagación ( $k_p$ ) se considera que es independiente de la longitud de la cadena.<sup>14</sup>

**Terminación:** Consiste en la terminación del crecimiento de las cadenas del polímero. Debe tenerse en cuenta que la polimerización no necesariamente finaliza con el consumo total del monómero, ya que los radicales libres pueden perder su actividad

de varias formas. Los dos mecanismos de terminación en la FRP son por combinación y desproporción. El primero caso ocurre cuando dos especies radicales se combinan para formar un enlace simple entre ellos. En el segundo caso, dos radicales interactúan para la formación de dos productos, uno de los cuales es saturado y el otro insaturado debido a la abstracción de un hidrogeno en uno de los radicales.<sup>15</sup>

Durante una polimerización por radicales libres, pueden presentarse otros tipos de reacciones debido a la reactividad de los radicales libres. La principal reacción se conoce como transferencia de cadena. Donde ocurre la terminación de una cadena en crecimiento de polímero y el inicio de una nueva. El proceso está mediado por un agente de transferencia de cadena, que puede ser el monómero, iniciador, disolvente, polímero o alguna especie que se ha agregado deliberadamente para efectuar la transferencia de cadena. La Figura 2 muestra una transferencia de cadena hacia el monómero.



**Figura 2.** Reacción de transferencia del propileno al monómero.

Sin embargo, existen otras moléculas que pueden detener eficazmente el proceso de crecimiento de una cadena. Dentro de estas moléculas podemos encontrar retardadores o inhibidores. Los retardadores provocan que la velocidad de reacción disminuya mientras que los inhibidores la detienen por completo.<sup>15</sup>

La principal limitación de la FRP es el control deficiente sobre la masa molecular, polidispersidad y arquitectura de la cadena. Esta situación logró corregirse con el descubrimiento de la polimerización aniónica viviente de Michael Szwarc. Sin embargo, estas polimerizaciones son muy sensibles a impurezas requiriendo condiciones extremadamente anhidras y de atmósfera inerte, además de que sólo es aplicada para una cantidad de monómeros.<sup>16</sup>

## Polimerización radical viviente

La polimerización radical viviente (LRP, por sus siglas en inglés) se basa en reacciones de propagación completamente puras donde no ocurren las reacciones por terminación. Estas polimerizaciones se detienen únicamente cuando el monómero ha sido consumido completamente y pueden continuarse con la adición de más monómero. Una de las ventajas de esta técnica de polimerización es que puede detenerse y reiniciarse en cualquier momento. Esta tecnología pionera permite la síntesis de polímeros con un control sin precedentes sobre la composición, arquitectura

del material, control en la masa molecular y su dispersión, sin embargo, esto es muy difícil y en su lugar se produce una polimerización radicalaria pseudo viviente en la que solo hay un control parcial de la masa molecular y la polidispersidad. Los conceptos básicos de una polimerización radical viviente se pueden resumir en:

- La iniciación debe ser más rápida en comparación con la propagación, ya que todas las cadenas deberían comenzar a crecer esencialmente al mismo tiempo y conservar su funcionalidad.
- La reacción de polimerización debe estar libre de reacciones de terminación y transferencia (en una polimerización, bien controlada no más del 10% de las cadenas poliméricas experimentan terminación).
- La concentración de los radicales de propagación debe ser lo suficientemente baja para permitir el crecimiento de la cadena por un lado y reducir los eventos de terminación.
- La masa molecular promedio en número debe tener una relación lineal con la conversión.
- La polimerización procede con una conversión completa. Una segunda adición de monómero permitiría la continuación del crecimiento de las cadenas poliméricas.
- Polidispersidades estrechas entre 1 – 1.5.

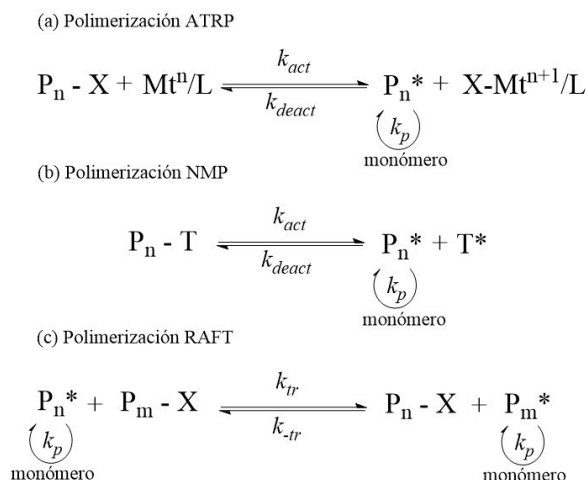
La polimerización radical viviente, se relaciona con un proceso hipotético en el que la terminación está ausente. Sin embargo, muchos sistemas muestran las características de una polimerización viviente y en algunos casos, la terminación, aunque innegablemente presente, es indetectable.<sup>17</sup>

El desarrollo de varios sistemas de radicales vivientes/controlados (CRP, por sus siglas en inglés) utilizan una especie inactiva intermitente de propagación. El establecimiento de un equilibrio dinámico entre los radicales de propagación y las especies inactivas es fundamental para todos los sistemas de CRP. Los radicales pueden estar atrapados reversiblemente en un proceso de desactivación / activación, o pueden estar involucrados en una “transferencia reversible”, proceso de intercambio degenerativo. Dentro de estas técnicas se encuentran NMP, ATRP y RAFT.<sup>18,19</sup>

La polimerización radical por transferencia atómica (ATRP), Figura 3a, está controlado por un equilibrio entre los radicales de propagación y las especies inactivas, predominantemente en forma de haluros de alquilo, especies macromoleculares iniciadoras. Las especies inactivas reaccionan periódicamente con complejos de metales de transición en su estado de oxidación inferior, actuando como activadores para formar radicales de crecimiento intermitentemente, y o con complejos de metales de transición en su estado de oxidación superior (desactivadores), coordinados con ligandos de haluro.<sup>20</sup> Una desventaja importante de ATRP es que requiere altas concentraciones de catalizadores de metales de transición, principalmente haluros de cobre, que se adicionan en los productos necesitando una etapa de purificación



adicional. Estos contaminantes de cobre tienen que eliminarse para que los productos de polímero sean útiles comercialmente, y la separación generalmente es difícil y costosa.<sup>21</sup>



**Figura 3.** Mecanismos de polimerización CRP.

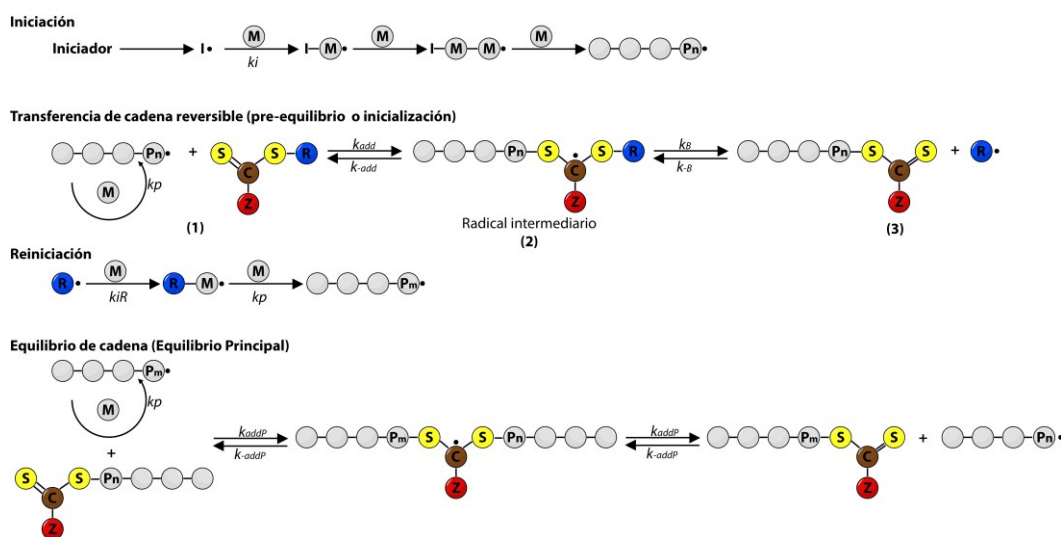
La polimerización mediada por nitróxido (NMP), Figura 3b, proporciona polímeros incoloros e inodoros sin una purificación exigente. Este control del proceso NMP se basa en la captura reversible de las especies que se propagan mediante nitróxidos con formación de cadenas latentes (alcoxiaminas). Siempre que este equilibrio se desplace hacia la forma latente, la concentración estacionaria de la especie activa es baja y la terminación irreversible de la cadena es limitada.<sup>22</sup> Algunas desventajas de la técnica NMP son su lenta cinética de polimerización que requieren altas temperaturas y largos tiempos de polimerización y las dificultades de síntesis asociadas con los nitroxidos y alcoxiaminas.<sup>23</sup>

Entre las técnicas de LRP existentes, la polimerización por transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible (RAFT), Figura 3c, es uno de los procesos más versátiles, ya que es tolerante a una amplia variedad de condiciones de reacción y funcionalidades, y se puede realizar con configuraciones de polimerización por radicales convencional ya existentes. La polimerización RAFT procede a través de un proceso de transferencia degenerativa y se basa en el uso de compuestos empleados como agentes de transferencia de cadena.<sup>24</sup>

### Polimerización RAFT

La polimerización RAFT se reportó por primera vez por el grupo australiano CSIRO en 1998.<sup>25</sup> Ha demostrado ser un proceso robusto y versátil que es aplicable a

la mayoría de los monómeros, vinílicos, en donde se incorpora un agente de transferencia de cadena (CTA) a una mezcla de polimerización por radicales libres convencional. El CTA consiste en un compuesto tiocarbonílico que es reactivo frente a los radicales, facilitando posteriormente la fragmentación de las especies de radicales intermediarios resultantes. El proceso de activación/desactivación en la polimerización RAFT implica una transferencia de cadena degenerada. El proceso de transferencia de cadena se denomina degenerado porque el proceso implica un intercambio de funcionalidad, donde la única distinción entre las especies de los dos lados del equilibrio es su grado de polimerización ( $n$  y  $m$ ). En un proceso bien controlado, estos grados de polimerización deben ser similares (ver Figura 4).<sup>26,27</sup>



**Figura 4.** Mecanismo general de una polimerización RAFT.

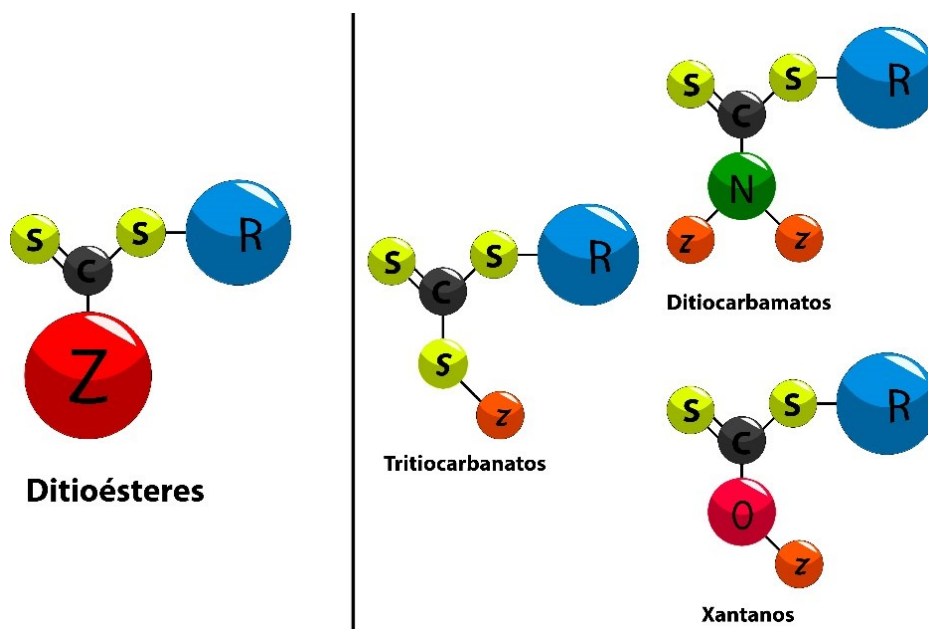
En el mecanismo de transferencia de cadena degenerativa se superponen dos equilibrios en un esquema de polimerización convencional con las reacciones de iniciación, propagación y terminación que no se ven afectadas. La adición de un macroradical creciente al doble enlace azufre-carbono del compuesto tiocarbonílico inicial (1) produce un radical intermedio (2) centrado en el carbono, que posteriormente experimenta reacciones de escisión  $\beta$  para regresar a los reactivos o para generar un radical iniciador  $R$  y un compuesto polímero-tiocarbonílico (3). Esta secuencia se denomina pre-equilibrio. Las reacciones análogas constituyen el equilibrio principal, en el que un macroradical en crecimiento reacciona con el agente polimérico RAFT (3) de forma degenerativa como se muestra en la Figura 4.

Si la fragmentación es lenta, la especie intermedia se consume en reacciones secundarias, o la reiniciación es lenta o ineficiente, lo cual puede producir retraso o inhibición. El control en la polimerización RAFT requiere elegir un adecuado CTA para el monómero a polimerizar. Los grupos  $Z$  y  $R$  juegan papeles críticos para determinar el resultado de la polimerización.<sup>28</sup>

El proceso RAFT no previene la formación de cadenas muertas formadas por terminación o transferencia de cadena irreversible, pero suprime su importancia a través de los equilibrios entre el radical activo y durmiente provocando una disminución en la rapidez del consumo del monómero con respecto al tiempo además de generar cadenas más cortas en comparación con una polimerización radical convencional realizada en condiciones similares. Como el proceso RAFT no altera la concentración de radicales, la velocidad de polimerización no difiere de la polimerización de radicales libres convencional. Sin embargo, la mayoría de los agentes RAFT generalmente se desvían de ese ideal, y la polimerización a menudo se retarda de alguna manera, cuya magnitud viene dictada por el CTA específico RAFT, la compatibilidad con el monómero y las condiciones utilizadas.<sup>29</sup>

### Agente RAFT o CTA

La clave en el proceso RAFT y en el control de la masa molecular es la elección del agente, CTA.<sup>27</sup> Comúnmente, los CTA RAFT son compuestos de tiocarbonilto donde el doble enlace C=S es reactivo. Actualmente existe una amplia gama de compuestos de tiocarbonilto que han sido reportados y clasificados en la literatura para uso en el proceso RAFT como los tritiocarbonatos, ditioésteres, xantanos y ditiocarbamatos como puede apreciarse en la Figuras 5.<sup>29,30</sup> La efectividad del agente RAFT depende del monómero que se desea polimerizar, así como las propiedades específicas de los grupos R y Z del agente RAFT.<sup>26</sup>



**Figura 5.** Estructura de los principales agentes RAFT.

El grupo Z modifica tanto la velocidad de adición de radicales que se propagan en el tiocarbonilo como la velocidad de fragmentación de los radicales intermedios. Los agentes RAFT más reactivos incluyen a los ditióésteres y tritiocarbonatos que tienen carbono o azufre adyacentes al grupo tiocarbonilo. Independientemente de la clase de agente RAFT, la constante de transferencia se mejora generalmente por la presencia de grupos extractores de electrones en Z y por la capacidad de Z para estabilizar un centro radical adyacente. Sin embargo, estos mismos factores pueden aumentar la probabilidad de reacciones secundarias.<sup>29,31,32</sup>

El segundo papel importante de Z es determinar la estabilidad del intermediario. Cuando Z es arilo, el intermediario se estabiliza, y la tasa de fragmentación de los radicales intermedios es más lenta que cuando el átomo que se conecta a Z es un carbono  $sp^3$ , oxígeno o nitrógeno o azufre. Existe una controversia en la velocidad de fragmentación para los ditiobenzoatos, ya que puede ser lo suficientemente lenta para causar retraso directamente o si esta se reduce por las reacciones secundarias como la combinación o desproporción, siendo este último caso el más probable. Independientemente del mecanismo, queda claro que los ditióésteres aromáticos producen un retraso en la velocidad reacción.<sup>32</sup>

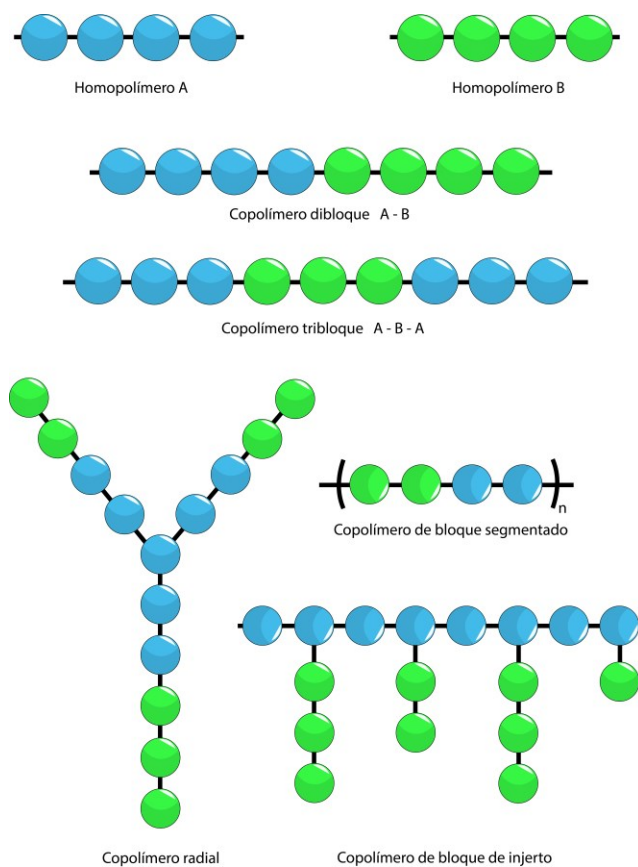
Para un control adecuado en la polimerización RAFT, el grupo R del CTA debe ser un buen grupo saliente homolítico con respecto al polímero radical viviente,  $Pn\cdot$ , de modo que el intermediario formado por la adición de  $Pn\cdot$ , se fragmente rápidamente y particione a favor de R. Este radical expulsado también debe ser capaz de reiniciar la polimerización de manera eficiente, de lo contrario existe la posibilidad de un retraso en la polimerización (Figura 4). El coeficiente de transferencia y el valor del coeficiente de partición aumentan para la serie de sustituyentes en R, como primarios < secundarios < terciarios. No es suficiente que R sea un análogo monomérico del radical de propagación ya que los efectos de la penúltima unidad son sustanciales, particularmente cuando R es terciario, así existen diferencias en las actividades de los agentes RAFT que se atribuye a factores estéricos.<sup>29,32</sup>

Por lo tanto, la naturaleza química de los grupos R y Z determina la magnitud de los coeficientes de velocidad individuales que rigen el pre-equilibrio para un monómero dado. Sin embargo, si el grupo R llegará a fragmentarse fácilmente del radical intermediario (en el pre-equilibrio), esto no garantiza necesariamente que la polimerización no presente retardamiento o inhibición alguna, ya que la co-condición para un proceso RAFT adecuado también depende de la capacidad de una reiniciación efectiva del grupo saliente.<sup>29</sup>

Dentro de este contexto, se deduce que, la cinética del equilibrio principal en una polimerización RAFT, que es controlada por el macro-agente es más fácil de estudiar que la cinética del pre-equilibrio.<sup>33</sup>

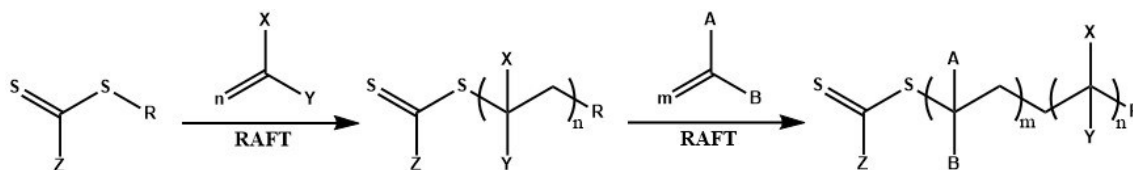
## Copolímeros en bloque por RAFT

Los copolímeros en bloque contienen segmentos poliméricos compuestos por diferentes unidades repetitivas enlazadas covalentemente entre sí en una cadena polimérica. Por ejemplo, un copolímero en bloques de monómeros A y B pueden tener la estructura AAAA – BBBB, este tipo de copolímero en bloque generalmente se denomina copolímero de “dibloque”. Sin embargo, existen muchas topologías diferentes que se consideran copolímeros en bloque. Los copolímeros “tribloque” están formados por tres bloques: un bloque central flanqueado por dos bloques que contienen una unidad repetitiva diferente, por ejemplo, AAAA – BBBB – AAAA. Los copolímeros en bloques segmentados están compuestos por muchos bloques pequeños alternos de dos o más tipos diferentes de unidades repetitivas. Los copolímeros en bloque de injerto o de cepillo tienen una larga cadena principal de una unidad de repetición y varios bloques más pequeños de una segunda unidad de repetición que se bifurcan de la cadena principal del polímero. La Figura 6 ilustra varias de estas diferentes arquitecturas de copolímeros en bloque principales.<sup>34,35</sup>



**Figura 6.** Diferentes tipos de copolímeros en bloque.

Para sintetizar copolímeros en bloque se solía recurrir a la polimerización aniónica que requiere condiciones muy estrictas de reacción (baja temperatura, disolventes de muy alta pureza, atmósfera inerte, etc.) y limita el uso directo de monómeros hidrófilos. El desarrollo de nuevos métodos de polimerización radicalaria controlada permite preparar de forma sencilla estos copolímeros en bloque con un alto grado de control estructural. El método más simple y más común para la preparación de copolímeros en bloque mediante el proceso RAFT es a través de la incorporación de dos (o más) monómeros mediante una polimerización secuencial (Figura 7). Para la síntesis de un copolímero dibloque AB simple, el homopolímero formado a partir de una polimerización RAFT inicial, actúa como un agente macro RAFT para una segunda etapa de polimerización. Para obtener mejores resultados, el grupo Z del agente RAFT inicial debe ser capaz de controlar adecuadamente la polimerización de ambos monómeros que comprenden el copolímero en bloque.

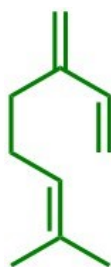


**Figura 7.** Copolímero en bloque por polimerización RAFT secuencial.

En la preparación de copolímeros en bloque mediante RAFT existen dos puntos claves además de los relacionados con la selección del agente RAFT, deben tomarse en cuenta, el orden de la adición del monómero y el efecto de la concentración del iniciador. El orden en el que se incorporan los monómeros en un copolímero de bloques es de suma importancia ya que el primer bloque sirve como un grupo macro-R durante la polimerización del segundo monómero. En este contexto, todos los requisitos del grupo R deben ser un buen grupo saliente homolítico con respecto al radical de propagación del segundo monómero y también debe reiniciar la polimerización adecuadamente.<sup>29</sup>

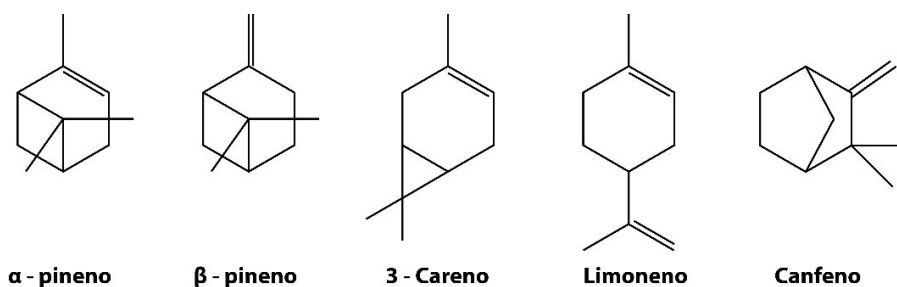
## Mirceno

El mirceno, un monoterpeno derivado del 2,6 dimetiloctano es considerado como un hidrocarburo similar a los ya conocidos de origen petroquímicos, como el isopreno y el butadieno, Figura 8. Esto significa que puede ser usado como material de partida para la química de olefinas. El mirceno puede encontrarse hasta en un 39% en la composición de varios aceites esenciales como el anís, clavo, hoja de zanahoria, tomillo salvaje, hierba de limón y baya de enebro.<sup>1</sup> En 2015, Kim y colaboradores registraron por primera vez la producción de mirceno por ingeniería metabólica de la *Escherichia coli*.<sup>36</sup>



**Figura 8.** Estructura química del mirceno.

Debido a su estructura de dieno reactivo, el mirceno es un material de partida versátil para sabores, fragancias, cosméticos, vitaminas y productos farmacéuticos, con lo cual, la producción a gran escala del mirceno es obtenida por la pirolisis directa del  $\beta$ -pineno entre 723 – 873 K sin aditivos. El  $\beta$ -pineno es uno de los compuestos claves de la trementina, nombre colectivo que se le asigna a los compuestos volátiles de bálsamo crudo de coníferas, particularmente de la familia de los pinos siendo la fuente más importante de los terpenos, Figura 9.<sup>1,37</sup>



**Figura 9.** Compuestos en la trementina ordenados de izquierda a derecha por su aportación.

### Polimirceno

La importancia de polymerizar el mirceno se basa no solo en su origen renovable, sino también en sus posibles potenciales de aplicación. Estas aplicaciones se pueden lograr mediante la funcionalización a través del doble enlace colgante, o utilizando el polímero puro en biomedicina, como neuroprotector, regeneración tisular y reparación de heridas o tejidos, como agente endurecedor para poliuretanos, o como envases biodegradables, absorbentes desechables o artículos de prendas de vestir.<sup>1</sup> Convencionalmente el mirceno ha sido polymerizado por radicales libres<sup>38,39,40</sup> y en los últimos años por varias técnicas de polymerización como la emulsión, en masa y catálisis como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Estado del arte de la polimerización del mirceno en los últimos 20 años.

Polimerización del $\beta$ -Mirceno	% conv	Mn x 10 <sup>3</sup> g/mol	PDI	%Micro- estructura
Catálisis Ziegler-Natta basado en Neodimio y NdV <sub>3</sub> . <sup>41</sup>	> 88	30 - 300	2.4 - 8.8	92 – 96; cis-1,4
Catálisis de coordinación basado en borohidruro de neodimio, con magnesio de n-butiletíl. <sup>42</sup>	> 50	3 - 70	1.27 - 2.02	88 -98; cis-3,4
Catálisis de coordinación basado en borohidruro de neodimio, con triisobutilaluminio. <sup>42</sup>	10 - 80	50 - 92	2.18 - 3.26	96 – 98; 1,4
Complejos de alquilo de lutecio soportados por $\beta$ -imidofosfonamido. <sup>43</sup>	100	30 - 420	1.4 - 2.2	> 90 ; 3,4
Aniónica con grupos terminales $\omega$ -amino. <sup>44</sup>	90	1.5 - 24	1.05 - 1.17	70 – 87; cis-1,4
Radicales libres por emulsión de dodecil sulfato de sodio. <sup>45</sup>	90	91.5	2.8	
Catiónica con complejos (S,S)-bis (Oxazolinilfenil) amino y cromo. <sup>46</sup>	30 -100	2 - 3	> 1.62	76 – 93; cis-1,4
Catálisis con complejos de titanio. <sup>47</sup>	50		1.64	92; trans-1,4
	15 - 20		1.7	92; cis-1,4
Catalizador catiónico de $\beta$ -imidofosfonato de lutecio. <sup>48</sup>	100	12 -28	1.41 - 2.43	> 90; 3,4
Radicales libres, complejo $\beta$ -ciclodextrina. <sup>49</sup>		8	2.1	cis/trans 1,4
Transferencia de cadena por coordinación. <sup>50</sup>	> 70	10 - 80	1.5 - 2.0	> 90; trans 1,4
Catálisis catiónica con bencilode lantano y ligandos de iminofosfonamida. <sup>51</sup>	> 99	10 - 60	1.20 - 1.30	> 90; trans 1,4
Carbocationica iniciada por ésteres trígulos. <sup>52</sup>	> 90	0.35-0.53	1.17-1.53	< 45; 1,4
Catálisis por compuestos de Neodimio. <sup>53</sup>	> 90	20 -90	3 - 5	> 90; cis-1,4
Radical controlada mediada por nitroxidos. <sup>54</sup>	> 40	3.8 - 15	1.1 - 1.5	> 80; 1,4



Los sistemas de polimerización presentados para la síntesis de polimirceno, en general presentan un control limitado en la masa molar, polidispersidad, macro y microestructura. En especial la polimerización por radicales libres convencional para el mirceno resulta ser poco práctica, dado que las polidispersidad alcanza valores mayores a 4 y la presencia de entrecruzamiento en sus cadenas.<sup>55,56</sup>

Es por ello por lo que la polimerización radical controlada se convirtió en un foco de atención en la química de los polímeros, especialmente, para los monómeros de origen natural. Las técnicas RAFT y NMP son las que han sido aplicadas con éxito en la polimerización del mirceno.<sup>7,54,57</sup> La primera polimerización RAFT del mirceno se realizó usando un tritiocarbanato como CTA y AIBN como iniciador a 65°C, logrando un control sobre el crecimiento del polimirceno con valores de una polidispersidad entre 1.1 a 1.4 y una microestructura de adición 1,4 del 96% coexistiendo los isómeros cis y trans.<sup>56</sup> Bauer y colaboradores continuaron la polimerización del mirceno mediante RAFT usando nuevamente tritiocarbanatos como CTA e iniciadores AIBN y peróxido de benzoilo para las temperaturas de 65°C, 90°C y 130°C. Sus resultados publicados en 2017 confirmaron un control en el crecimiento del polimirceno con polidispersidades entre 1.3 a 1.7 y una microestructura de 1,4 con rendimiento mayor al del 94%.<sup>58</sup>

Actualmente el principal problema de obtener polimirceno, mediante RAFT, es su baja conversión, con lo cual las cadenas del polímero formadas durante la polimerización son cortas al estar por debajo de los 10 kDa.<sup>56,58</sup> Este trabajo propone el empleo de otros CTA no estudiados para la polimerización RAFT del mirceno, como son los ditiobenzoatos. Buscado un posible mejoramiento en el tamaño de las cadenas de polimirceno mantenido los valores de polidispersidad dentro del rango de una CRP.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Controlar la cinética de polimerización del mirceno mediante la técnica de transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible (RAFT) usando ditiobenzoatos (ditioésteres) como agentes de transferencia de cadena.

### Objetivos particulares

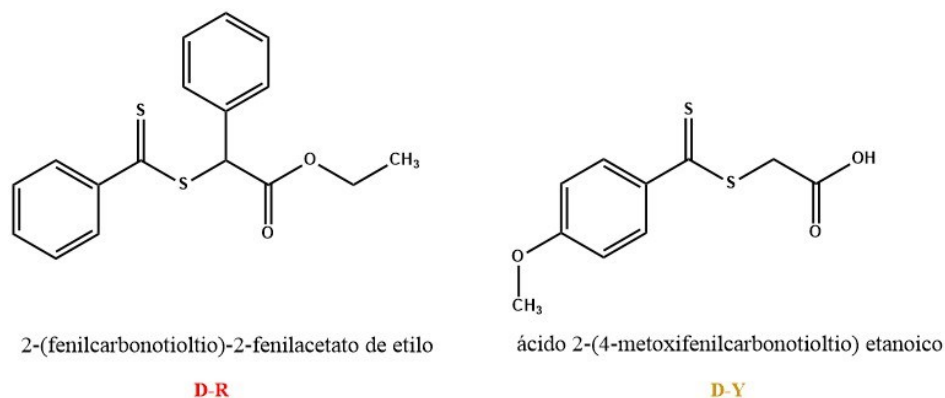
Estudiar el efecto de las relaciones iniciador, CTA y monómero en la cinética de polimerización del mirceno por RAFT usando como CTA al 2-(fenilcarbonotio)lto)-2-fenilacetato de etilo (D-Y) y al ácido 2-(4-metoxifenilcarbonotio)lto) etanoico (D-R) a temperaturas de 65°C y 90°C.

Comparar el efecto de los controladores ditiobenzoatos D-Y y D-R en la polimerización RAFT del mirceno respecto al peso molecular, polidispersidad, conversión y microestructura.



## METODOLOGÍA

Todos los reactivos empleados se obtuvieron de SIGMA-ALDRICH (MERCK). Mirceno (grado técnico) como monómero, 2-(fenilcarbonotio)tiio)-2-fenilacetato de etilo (98%) y ácido 2-(4-metoxifenilcarbonotio)tiio) etanoico ( $\geq 97\%$ ) como CTA Figura 10, y los iniciadores Azobisisobutironitrilo (AIBN, 99%) y peróxido de dicumilo (DCP, 98%).



**Figura 10.** Estructura química de los ditiobenzoatos usados como CTA en la polimerización RAFT del mirceno.

Durante la experimentación se usaron solventes como metanol, tetrahidrofurano (THF) y cloroformo deuterado (CCl<sub>3</sub>D). Nitrógeno gaseoso y líquido para las condiciones de atmósfera inerte y congelamiento respectivamente y aceite térmico para alcanzar las temperaturas por baño de aceite.

El mirceno se deshumidificó, destiló y desgaso previo a su uso. El proceso de deshumidificación consistió en colocar una cantidad suficiente de CaH<sub>2</sub> en aproximadamente 250 ml de mirceno en un matraz balón y dejar en agitación bajo un flujo de entrada/salida de N<sub>2</sub> durante un tiempo considerado. Posteriormente el mirceno se destiló y almacenó con malla molecular. El mirceno destilado se sometió a cuatro ciclos de desgasificación por congelamiento/vacío/descongelamiento y guardado bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> para su uso en las polimerizaciones.<sup>59</sup>

### Polimerización del mirceno

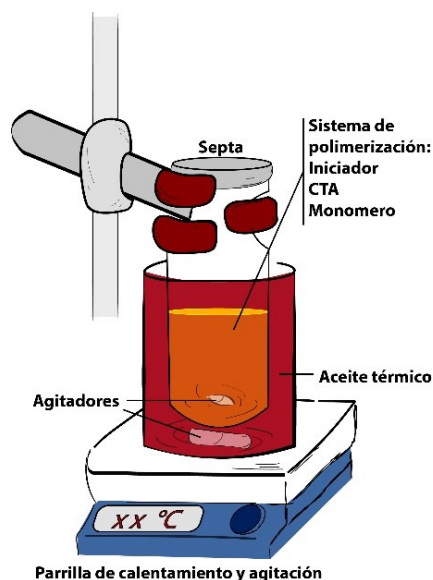
Cada sistema de polimerización del mirceno se efectuó en un reactor por lotes (batch) isotérmico, con tiempos de muestreo de 6, 12, 24, 48 y 72 horas, respectivamente. Cada reactor contenía 5 ml de mirceno, (28.80 mmol) manteniéndose

constante para todos los sistemas evaluados. En la Tabla 2 se muestran las condiciones de reacción y sus respectivas relaciones de iniciador y CTA.

**Tabla 2.** Sistemas de polimerización RAFT del mirceno.

Sistema	CTA	T (°C) / iniciador	ini / CTA / mon
<b>1</b>	<b>D-R</b>	65°C /	0.1 / 1 / 180
<b>2</b>		AIBN	0.3 / 1 / 180
<b>3</b>		90°C /	0.1 / 1 / 180
<b>4</b>		DCP	0.3 / 1 / 180
<b>5</b>	<b>D-Y</b>	65°C /	0.1 / 1 / 180
<b>6</b>		AIBN	0.3 / 1 / 180
<b>7</b>		90°C /	0.1 / 1 / 180
<b>8</b>		DCP	0.3 / 1 / 180

El reactor batch para la polimerización del mirceno, contenía en su interior iniciador, CTA y mirceno los cuales fueron agregados en ese orden respectivamente. Se uso una septa para cerrar el reactor y mantenerlo aislado del ambiente, posteriormente se aplicó un flujo entrada/salida moderado de N<sub>2</sub> (sin generar arrastre por vapor del mirceno) durante una hora para asegurar una atmósfera inerte (sin O<sub>2</sub> disuelto) durante la polimerización. Para finalizar el reactor se sumergió en un baño de aceite térmico para alcanzar la temperatura deseada (65°C o 90°C) como se ilustra en la Figura 11.



**Figura 11.** Ilustración de una muestra de polimerización RAFT para el mirceno.

Las muestras fueron retiradas a sus respectivos tiempos y terminando la reacción al sumergirlas en nitrógeno líquido. Se esperó a que la muestra alcanzara la temperatura ambiente nuevamente y se vertió en un vial que contenía 15 ml de metanol para la separación del mirceno no reaccionado y del polímero formado, con la precipitación este último mientras el mirceno se disolvió en metanol. Mediante la decantación se eliminó la mezcla del metanol y el mirceno residual cuidando que únicamente el polímero quedara en el fondo del vial, para luego ser colocado a vacío hasta su completa remoción de la mezcla metanol/mirceno (masa constante).

Una muestra de polimirceno producida por la polimerización RAFT del mirceno se utilizó como macro agente de transferencia de cadena (macroCTA) para una segunda polimerización RAFT de comonomero de estireno para la extensión de cadena.

### *Conversión*

Las conversiones fueron seguidas mediante gravimetría por la diferencia de masas entre el vial con el polimirceno seco y el vial vacío que sirvió como recipiente, siendo esta la masa de polímero obtenida en cada muestreo. La ecuación 1 se usó para calcular la conversión donde  $[M]_0$  es la cantidad de monómero inicial colocada en el reactor y  $[M]$  la masa de monómero no reaccionada.

$$\%Conversión = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \times 100 = \frac{[polimero]}{[M]_0} \times 100 \quad (1)$$

### *Caracterización*

#### *Cromatografía por permeación de gel*

Las polidispersidades y masas molares de los polímeros se midieron mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) a 25°C. El sistema GPC estaba equipado con una columna Phenogel con un tamaño de partícula de 10  $\mu\text{m}$  y tamaño de poro de  $10^3$  Å y un detector de índice de refracción Agilent G1362A. La fase móvil fue THF con una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. La curva de calibración SEC se basó en estándares de poliestireno lineal para todas las mediciones desde 1660 Da hasta 70950 Da, las mediciones se llevaron a temperatura ambiente.

### *Espectrometría infrarroja*

Se llevaron a cabo usando un espectrómetro Nicolet 380 FT-IR de la marca Thermo Fisher Scientific con un ATR a 100 scans entre el rango de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para la transmitancia.

### *Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$*

Los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN)  $^1\text{H}$  se realizaron utilizando un espectrómetro de marca Bruker, modelo Avance III Ultrashield 400 de 400 MHz, con sonda BBO de 5 mm, empleando como disolvente cloroformo deuterado. Los desplazamientos químicos se proporcionaron en partes por millón (ppm) y se encuentran referenciados con respecto a la señal del disolvente deuterado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron polimerizaciones de mirceno mediante radicales libres como un control de referencia para ser comparadas con las polimerizaciones RAFT bajo los mismos sistemas de reacción, con la finalidad de comparar el sistema de polimerización por radicales libres con el obtenido por vía RAFT y comprobar que nuestros sistemas proceden por un mecanismo de polimerización radical controlado. La Tabla 3 muestra las conversiones alcanzadas después de 72 horas para el polimirceno por radicales libres.

**Tabla 3.** Conversión del polimirceno por radicales libres a las 72 horas de reacción.

Iniciador	Temp (°C)	ini/mon	%Conv <sup>a</sup>
AIBN	65	0.1 / 1	18.77
		0.3 / 1	29.56
DCP	90	0.1 / 1	23.72
		0.3 / 1	54.62 <sup>b</sup>

a. Conversión obtenida por gravimetría

b. Muestra representativa de las 48 hrs.

El polimirceno obtenido mediante esta ruta de polimerización por radicales libres en masa resultó ser un gel. La polimerización de dienos suele venir acompañada de reacciones de entrecruzamiento. Solo un pequeño grado de entrecruzamiento es suficiente para causar la formación completa o de una fracción de gel que es insoluble en disolventes habituales para polímeros y, por lo tanto, no es susceptible a métodos físicos de caracterización.<sup>60</sup> Este efecto suele presentarse en las polimerizaciones del isopreno y butadieno.<sup>61</sup>

### Polimirceno mediante RAFT

#### *Relación iniciador / CTA*

El iniciador y el controlador juegan un papel muy importante en el proceso RAFT, para el análisis de la participación del controlador en el medio de reacción se evaluaron cuatro sistemas de polimerización del mirceno mediante RAFT, todos bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> a 65°C, por un periodo de reacción de tres días tomando muestras a las 6, 12, 24, 48 y 72 horas, como se resume en la Tabla 4. Los sistemas evaluados fueron el 1, 2, 5 y 6 de la Tabla 2 con la intención de observar los efectos

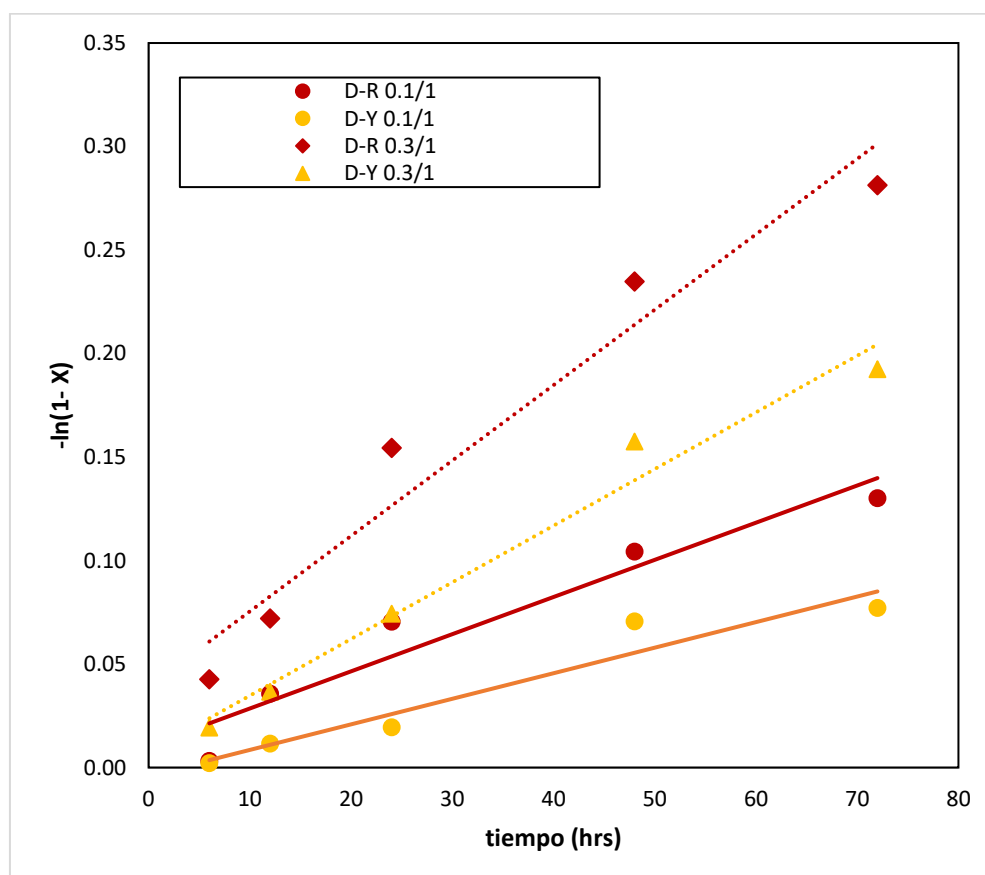


producidos por un aumento en la relación iniciador / CTA de 0.1/1 a 0.3/1 para ambos ditiobenczoatos (D-R y D-Y).

**Tabla 4.** Sistemas de polimerización RAFT del mirceno a 65°C.

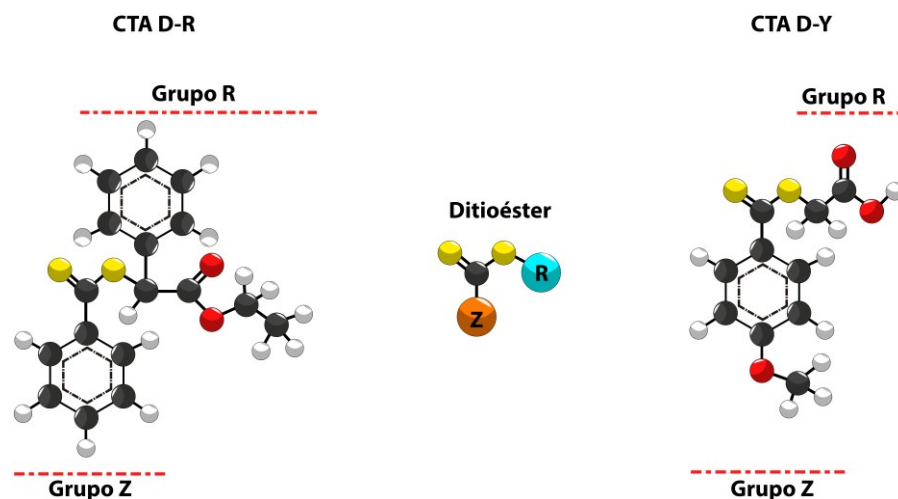
Sistema	ini / CTA	CTA	%Conv
1	0.1 / 1	D-R	12.20
5		D-Y	7.42
2	0.3 / 1	D-R	24.52
6		D-Y	17.51

De acuerdo con la Figura 12 las tasas de conversión son mayores en las polimerizaciones con el CTA D-R en comparación con aquellas que se realizaron con el CTA D-Y independientemente de la relación iniciador/CTA. Además, un incremento en la relación iniciador/CTA en la polimerización, para ambos CTA, provoca que las tasas de conversión sean mayores, logrando así conversiones más altas como se puede observar en la Tabla 4.



**Figura 12.** Gráfica semilogarítmica de la polimerización RAFT del mirceno mediante los CTA D-R y D-Y usando como iniciador AIBN a 65°C.

Este incremento en la conversión se debe a un mayor número de sitios de propagación. El hecho que un CTA sea más rápido que otro se debe a la naturaleza de sus grupos Z y R que caracterizan a cada controlador. Ambos controladores poseen en su grupo R sustituyentes electroattractores, lo cual disminuye las velocidades de adición al grupo tiocarbonil pero incrementa las velocidades de fragmentación, como se muestra en la Figura 13.

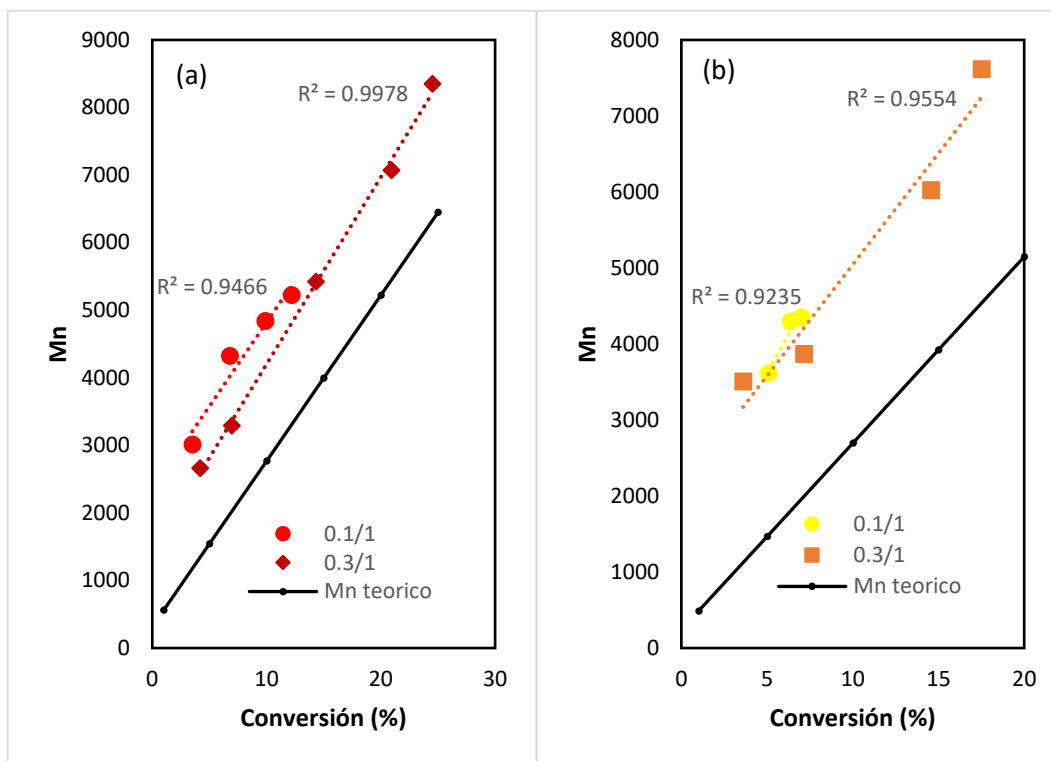


**Figura 13.** Estructura de los grupos Z y R de los ditióesteres (ditiobenzoatos) de los CTA, D-R y D-Y.

Sin embargo, los grupos electroattractores en R, del CTA D-R son más fuertes y debido a que es un sustituyente terciario resulta ser un mejor grupo saliente comparado con el CTA D-Y en el pre-equilibrio de la polimerización. La cinética de una polimerización RAFT generalmente recae por el macro-controlador que se presenta en el equilibrio principal, atribuyéndosele a su grupo Z la capacidad para estabilizar el centro radical adyacente, siendo los grupos arilo los más eficientes. El grupo Z del CTA D-Y logra estabilizar mejor el radical intermediario  $P_n\text{-CTA-P}_m$  ya que su tasa de conversión es menor comparada con el CTA D-R por lo que su velocidad de fragmentación es más baja, provocando que la reacción de polimerización se retarde aún más.<sup>25,29,30,32</sup>

Uno de los criterios a considerar en una polimerización controlada es que al graficar los datos de conversión/tiempo, estos deben ajustarse a una línea recta, la cual indica que la cinética de polimerización sea considerada como de pseudo primer orden. Esto indica adicionalmente la ausencia de reacciones de terminación en la polimerización. La Figura 12 muestra que nuestros valores se ajustan considerablemente a una línea recta para todos los sistemas de polimerización evaluados mostrando así una cinética de pseudo primer orden y la ausencia de reacciones de terminación.

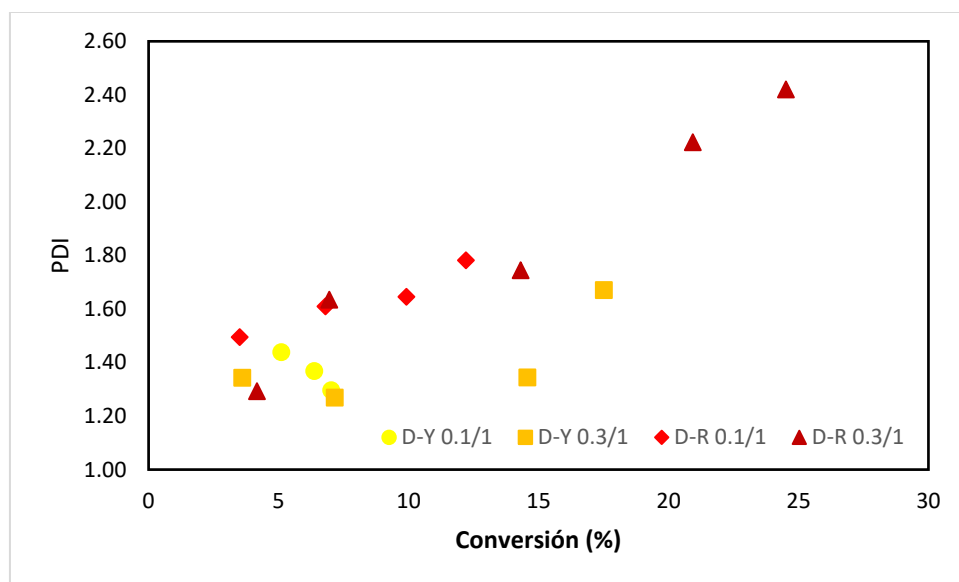
En la Figura 14 se observa un incremento lineal de la masa molecular contra la conversión, lo que comprueba que las reacciones de transferencia de cadena no se hacen presentes. Los coeficientes de correlación obtenidos para los ajustes lineales fueron  $\geq 0.92$ .



**Figura 14.** Evolución de la masa molar contra la conversión para la polimerización RAFT en masa del mirreno a 65°C usando AIBN como iniciador. (a) D-R, (b) D-Y.

Un incremento en la relación ini/CTA independientemente del controlador usado, reduce las masas moleculares del polímero evaluadas en el mismo punto de conversión. Los valores con el CTA D-R permiten observar esto fácilmente, una conversión del 6.80% con una masa molecular de 4300 Da, mientras que a 6.95% es 3290 Da para las relaciones ini/CTA de 0.1/1 y 0.3/1 respectivamente. Las altas conversiones logradas con las relaciones ini/CTA de 0.3/1 permiten alcanzar mayores masas moleculares en comparación con una de relación de 0.1/1 durante los tres días de reacción. Comparando los Mn de sistemas idénticos donde únicamente varía el CTA usado, estos valores son muy cercanos, teniendo 5200 Da y 4350 Da con el CTA D-R y D-Y respectivamente a una relación de ini/CTA de 0.1/1 y 8350 Da y 7600 Da con el CTA D-R y D-Y respectivamente a 0.3/1.

Las polidispersidades (PDI) obtenidas en todas estas polimerizaciones fueron entre 1.29 y 2.42, como se observa en la Figura 15. A pesar de que todos los sistemas no presentaron reacciones de terminación (Figura 12) y muestran un crecimiento lineal respecto con la masa molecular contra la conversión (Figura 14), los valores de las polidispersidades resultan igual un factor crítico para determinar si un sistema es controlado, con lo cual, únicamente la polimerización con el CTA D-Y a 0.1/1 cumple con una  $PDI \leq 1.5$ , con un valor de 1.29 que puede ser comparado con la polimerización del mirceno por NMP donde sus polidispersidades caen entre 1.1-1.4 a pesar que con esta última técnica se logran mayores conversiones de mirceno.<sup>54</sup>



**Figura 15.** Polidispersidad con respecto a la conversión en la polimerización RAFT del mirceno a 65°C usando AIBN como iniciador.

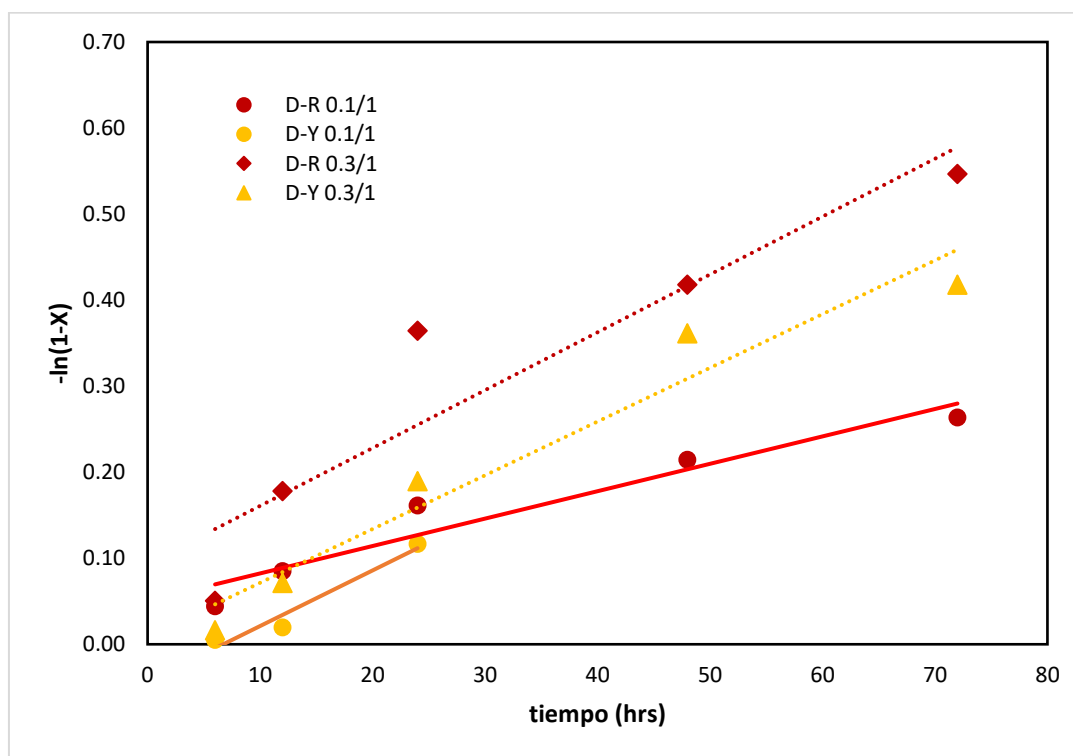
Los altos de valores de polidispersidad en las polimerizaciones con el uso del CTA D-R pueden deberse a que las velocidades de adición al CTA son menores en comparación con el CTA D-Y, permitiendo que las cadenas de polímero crezcan bajo el efecto de los radicales libres, dificultando, de esta manera, un crecimiento uniforme sobre las cadenas únicamente por RAFT. Los sistemas de polimerización del mirceno con el CTA D-Y en comparación con los del CTA D-R generan un mejor control del crecimiento de las cadenas, sin embargo los valores de sus conversiones y masas moleculares son mucho menores que los obtenidos por una polimerización RAFT con el CTA D-R o con un CTA tritiocarbonato.<sup>56,58</sup>

El sistema de polimerización 1 de la Tabla 2, difiere únicamente en el uso del CTA respecto a las experimentaciones de Hilchman, empleando un ditiobenzoato en vez de un tritiocarbonato donde lograron conversiones del 35% con una masa molecular de 8960 Da, muy por arriba de los obtenidos en nuestra experimentación con el ditiobenzoato dando una conversión del 7.02% y una masa molecular de 4350 Da. Con

lo cual, el uso de estos ditiobenzoatos como CTA en la polimerización RAFT del mirceno reduce drásticamente los valores de conversión y masa molecular que pudieran obtenerse por el uso de un tritiocarbonato bajo los mismos tiempos de reacción, debido al retardo que genera en la reacción de polimerización y las posibles reacciones colaterales que se proponen en el uso de ditiobenzoatos.<sup>32,62,63</sup> Con el fin de incrementar la conversión en los sistemas de CTA D-Y se realizó un incremento de la concentración del iniciador (AIBN) desde 0.1/1 a 0.3/1 obteniéndose 7.02% y 17.57% respectivamente, quedan esta nueva conversión aún por debajo de los resultados con un CTA tritiocarbonato, además de provocar un efecto negativo en la polidispersidad de los materiales, ya que un incrementar la relación ini/CTA lleva a un aumento de los valores de la polidispersidad del polimirceno.

#### *Incremento en la temperatura*

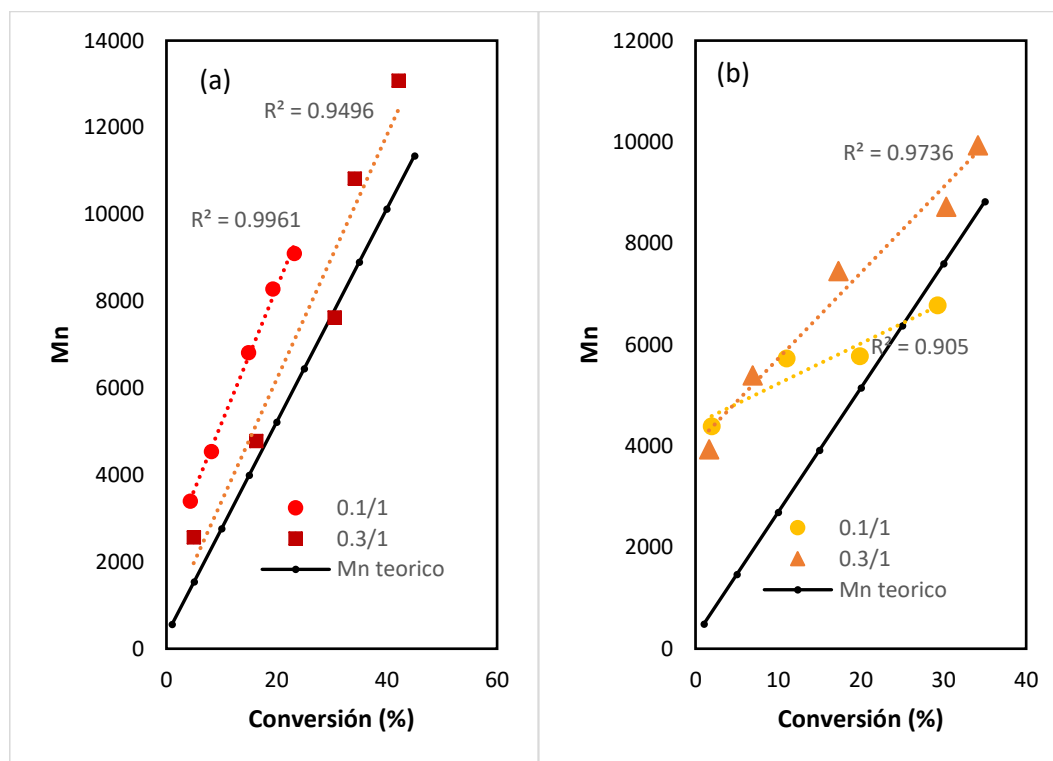
Se llevó un incremento en la temperatura de 65°C hasta 90°C, cambiando el iniciador AIBN por peróxido de dicumilo (DCP) para las polimerizaciones RAFT del mirceno, siendo ahora los sistemas 3, 4, 7 y 8 de la Tabla 2 los evaluados en esta sección. La Figura 16 muestra las polimerizaciones a 90°C.



**Figura 16.** Gráfica semilogarítmica para la polimerización RAFT del mirceno mediante los CTA D-R y D-Y usando como iniciador DCP a 90°C.

Los datos de las polimerizaciones a 90°C, de acuerdo con la Figura 16 para ambos CTA, logran ajustarse una línea recta, indicando que la cinética de polimerización puede describirse como de pseudo primer orden. Los valores de  $-\ln(1-X)$  son mayores que los presentados para las polimerizaciones a 65°C, con lo cual un aumento en la temperatura lleva a un incremento en las tasas de conversión del monómero, teniendo para un mismo tiempo de reacción, de 72 horas que las polimerizaciones con el CTA D-R a 65°C y 90°C se incrementaron de 12.20% a 23.18% y de 24.52% a 42.11% para las relaciones ini/CTA 0.1/1 y 0.3/1 respectivamente, de igual manera se hizo presente este incremento en las conversiones para los sistemas de polimerización con el CTA D-Y con el aumento en la temperatura. El efecto de incrementar la relación ini/CTA en los sistemas de polimerización produce que las polimerizaciones con mayor relación de iniciador obtengan conversiones mayores. El controlador CTA D-Y mantuvo valores bajos en sus conversiones en comparación con el CTA D-R tanto a 65°C como a 90°C.

Las gráficas de la Figura 17 muestra un crecimiento lineal de la masa molecular con respecto a la conversión.



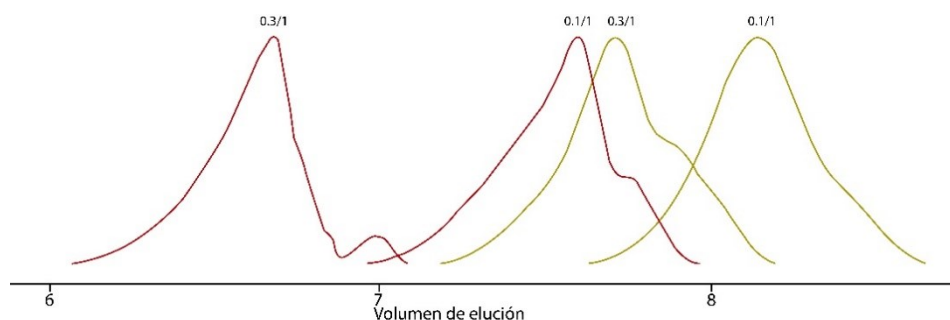
**Figura 17.** Evolución de la masa molar contra la conversión para la polimerización RAFT en masa del mirceno a 90°C usando DCP como iniciador. (a) D-R, (b) D-Y.

Los valores de los coeficientes de regresión lineal caen entre 0.9 y 0.99, indicando la ausencia de reacciones de transferencia (Figura 17). Las masas moleculares alcanzadas después de las 72 horas a la temperatura de 90°C son mayores al compararse con sus reacciones análogas de 65°C. Las polimerizaciones realizadas con el CTA D-R a 90°C muestran este comportamiento y mantienen al igual que las polimerizaciones de 65°C el efecto de que, al incrementar la relación ini/CTA, las masas moleculares obtenidas sean menores en comparación con una baja relación iniciador en los mismos puntos de conversión, esto debido a un aumento de sitios activos donde las cadenas de polímero pueden propagarse.

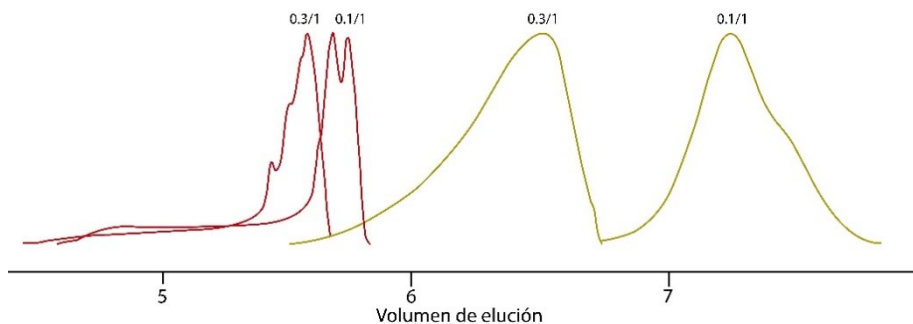
Por otro lado, la polimerización con el CTA D-Y a una relación de ini/CTA de 0.1/1 presenta masas moleculares menores que su polimerización a una relación de 0.3/1, contradiciendo el comportamiento esperado de la masa molecular al aumentar la concentración de iniciador. El ajuste lineal de la polimerización con una relación de ini/CTA de 0.1/1 tiene el coeficiente de regresión lineal más bajo, 0.905 además de mostrar una pendiente no tan pronunciada, debido a que entre las conversiones de 24 a 72 horas las masas moleculares son muy cercanos entre ellas (6000 Da), esto indicando la existencia de algunas reacciones de transferencia que afectan el crecimiento uniforme del polímero con respecto a la conversión.

Las polidispersidades para los sistemas de polimerización del mirceno a 90°C usando dicumil peróxido como iniciador superan el límite aceptable para una polimerización controlada, ya que los valores obtenidos son mayores a 1.5 llegando inclusive hasta los 3.68, alejándose de una polimerización RAFT controlada. A pesar de que un incremento de temperatura mejora los valores de conversión y masas moleculares para la polimerización RAFT del mirceno, los valores de PDI muestran que no se logra mantener un crecimiento uniforme en las cadenas del polimirceno.

La Figura 18 y la Figura 19 muestran las curvas de GPC para las polimerizaciones realizadas a 65°C y 90°C con ambas relaciones de iniciador/CTA, 0.1/1 y 0.3/1 respectivamente.



**Figura 18.** Cromatograma de SEC de muestras de polimirceno a las 72 horas por polimerización RAFT a 65°C usando AIBN como iniciador. Líneas rojas CTA D-R y líneas amarillas CTA D-Y.



**Figura 19.** Cromatograma de SEC de muestras de polimirceno a las 72 horas por polimerización RAFT a 90°C usando DCP como iniciador. Líneas rojas CTA D-R y líneas amarillas CTA D-Y.

En la Figura 18 la única curva de GPC que presentó un comportamiento gaussiano fue la polimerización con el controlador CTA D-Y a la relación de ini/CTA de 0.1/1 indicando así un control sobre el crecimiento de las cadenas de polimirceno, mientras que el resto de las polimerizaciones presentaron una pequeña curvatura, que indica que algunas cadenas poliméricas dejaron de crecer en algún momento de la polimerización. La Figura 19 muestra que ninguna curva presentó este comportamiento gaussiano característico de una polimerización controlada, en su defecto las curvas con el CTA D-Y poseen curvaturas y para las polimerizaciones con el CTA D-R, la existencia de más de un pico en la curva, señalando la existencia de diversas poblaciones de cadenas de polimirceno. Una explicación es que la velocidad de descomposición del DCP a 90°C es mucho más rápida que la velocidad de adición de radicales  $P_n\cdot$  al CTA, y que en conjunto con los grupos Z de ambos CTA que estabilizan demasiado bien el radical intermediario  $P_n\text{-CTA-P}_m$ , provocan que las polimerizaciones del mirceno para estos sistemas ocurran por una competencia entre una polimerización por radicales libres y una polimerización RAFT.

La Tabla 5 resume los resultados obtenidos para todos los sistemas de polimerización evaluados durante esta investigación.

**Tabla 5.** Conversión (conv), número de masa molar promedio ( $M_n$ ), polidispersidad (PDI) y microestructura 1,4 (Micro 1,4) de polimirceno mediante polimerización RAFT.

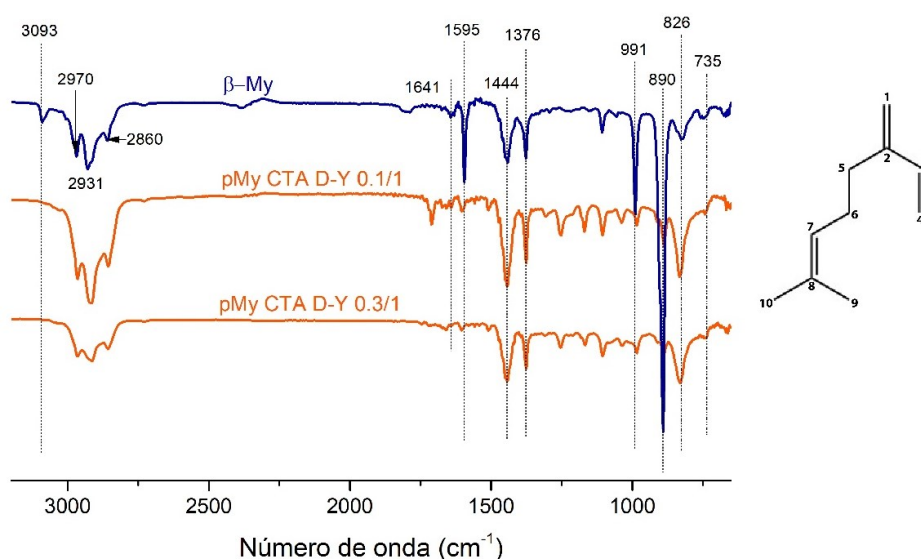
	D-R				D-Y			
	65°C		90°C		65°C		90°C	
	0.1/1	0.3/1	0.1/1	0.3/1	0.1/1	0.3/1	0.1/1	0.3/1
conv (%)	12.2	24.52	23.18	42.11	7.02	17.51	29.28	34.16
$M_n$ (kDa)	5.2	8.3	9.1	13.0	4.3	7.6	6.7	9.9
PDI	1.78	2.4	4.41	3.17	1.29	1.67	1.94	2.12
Micro 1,4 (%)	91	88	73	72	88	84	70	72



Algunos de los sistemas de polimerización lograron presentar conversiones considerables del mirceno (mayores al 25%), y la ausencia de las reacciones de terminación y transferencia, sin embargo los valores de sus polidispersidad se alejaron bastante de los esperados para una polimerización controlada, siendo únicamente la polimerización del mirceno a 65°C usando como iniciador AIBN y como CTA al D-Y con una relación ini/CTA de 0.1/1 la que mostro  $PDI \leq 1.5$  características de un sistema controlado.

### Caracterización por FT-IR

La Figura 20 representa el espectro FT-IR del mirceno y las polimerizaciones después de los tres días de reacción con el CTA D-Y a 65°C. En el espectro del mirceno el enlace =C-H presenta una débil señal en su frecuencia de estiramiento carbono-hidrogeno a 3093  $\text{cm}^{-1}$  y para su vibración de flexión fuera del plano señales intensas en 991  $\text{cm}^{-1}$  y 889  $\text{cm}^{-1}$ . El conjunto de señales de 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2931  $\text{cm}^{-1}$  y 2860  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas de -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> y -CH respectivamente. Mientras que las vibraciones de flexión para los -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub> aparecen cerca de 1444  $\text{cm}^{-1}$  y 1376  $\text{cm}^{-1}$ . La señal de 735  $\text{cm}^{-1}$  es la vibración oscilante del -CH<sub>2</sub>. La señal 824  $\text{cm}^{-1}$  se debe a un enlace -CH de un alqueno trisustituido. Las señales para un enlace vinilo insaturado C=C-C=C se presentaron en 1641  $\text{cm}^{-1}$  y 1596  $\text{cm}^{-1}$  para las vibraciones de estiramiento simétrico (señal débil) y asimétrico (señal fuerte) respectivamente.<sup>40,64-66</sup>

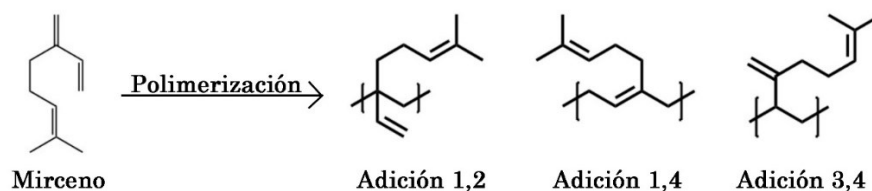


**Figura 20.** Espectro FT-IR del mirceno y polimirceno mediante polimerización RAFT usado el CTA D-Y a 65°C con AIBN como iniciador.

En las polimerizaciones RAFT del mirceno las señales  $3093\text{ cm}^{-1}$ ,  $991\text{ cm}^{-1}$  y  $889\text{ cm}^{-1}$  desaparecen mientras que las de  $1641\text{ cm}^{-1}$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$  se reducen debido a la reacción del enlace  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  seguido de la formación del enlace  $\text{C}2=\text{C}3$ . Estos cambios en las señales del espectro IR se presentan para todos los sistemas de polimerización de la Tabla 2, indicando la formación del polimirceno.

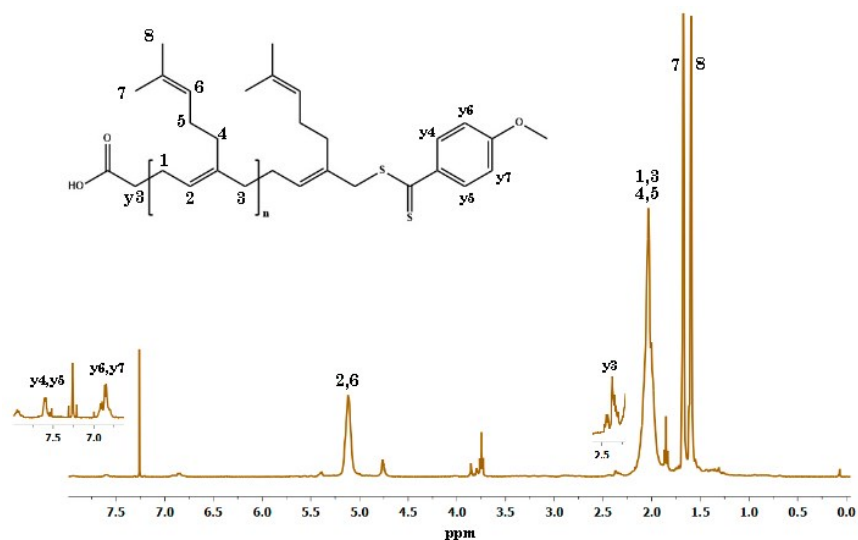
### Caracterización de la microestructura

La polimerización del mirceno puede proceder por 3 diferentes vías de adición denominadas adición 1,2, adición 1,4 y adición 3,4 como se muestra en la Figura 21.

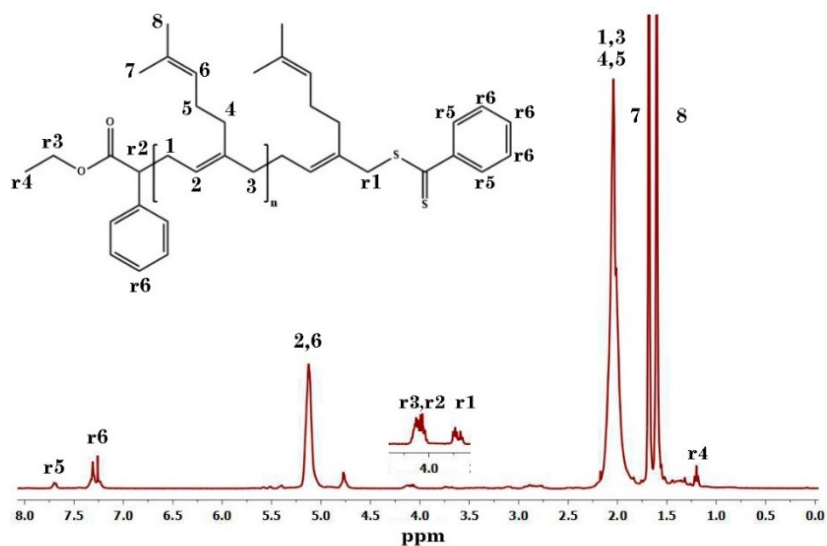


**Figura 21.** Diferentes microestructuras del polimirceno.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN fueron utilizados para determinar las posibles microestructuras obtenidas en los sistemas de polimerización RAFT del mirceno.<sup>47,67</sup> La Figura 22 y la Figura 23 muestran los espectros  $^1\text{H}$  de RMN para las polimerizaciones de  $65^\circ\text{C}$  donde se usaron el CTA D-R y CTA D-Y a las relaciones de ini/CTA de 0.1/1.



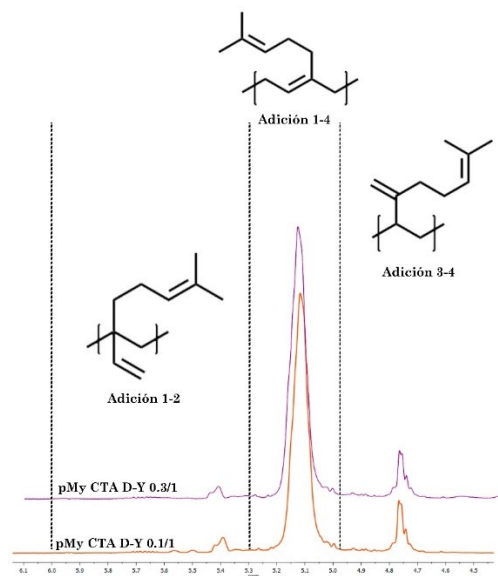
**Figura 22.** Espectro  $^1\text{H}$  de RMN para el polimirceno sintetizado con el CTA D-Y a una relación ini/CTA de 0.1/1 a  $65^\circ\text{C}$ . H residual del  $\text{CDCl}_3$  como impureza  $\delta=7.26\text{ ppm}$ .



**Figura 23.** Espectro  $^1\text{H}$  de RMN para el polimirceno sintetizado con el CTA D-R a una relación ini/CTA de 0.1/1 a  $65^\circ\text{C}$ .

En la Figura 22 se presentan señales entre 3.90 ppm y 3.70 pmm y en 1.80 ppm no correspondientes al CTA D-Y o a la microestructura propia del polimirceno. Estas señales se repiten igual para las polimerizaciones con una relación 0.3/1 de iniciador/CTA a  $65^\circ\text{C}$  y también las realizadas a  $90^\circ\text{C}$  con ambas relaciones iniciador/CTA para el CTA D-Y. Durante la polimerización con el uso de este CTA podría estar ocurriendo algún tipo de reacción colateral entre las especies reactivas provocando la existencia de un compuesto secundario. Esto no se debe a ninguna impureza del monómero debido que las polimerizaciones realizadas con el CTA D-R no presentan estas señales como se puede apreciar en la Figura 23.

Los espectros muestran claramente que los polímeros de mirceno contiene solo una pequeña cantidad de grupos  $\text{CH}_2$  del doble enlace terminal (4.5 – 4.8 ppm) que es característico para las microestructuras de adición 3,4 y 1,2, mientras que los grupos metino (4.9-5.2 ppm) de la adición 1,4 están en mayor proporción. La integración de los desplazamientos químicos característicos del polimirceno sintetizado, Figura 24, indican que el componente principal es el isómero 1,4 en aproximadamente un 88% para el sistema que presenta una mejor polimerización controlada (CTA D-Y a  $65^\circ\text{C}$ ), en comparación con las polimerizaciones de mirceno a base de catalizadores (93-98 %) que puede considerarse bastante bien. Mientras que en comparación con los sistemas de polimerización RAFT, usando tritiocarbanatos, nuestros resultados se encuentran por debajo de los porcentajes logrados por estos agentes de transferencia de cadena (>94%). En base a esto se la adición 1,4 es favorable en la polimerización RAFT del mirceno, pero los isómeros cis y trans no se lograron distinguir por este método.<sup>68</sup>



**Figura 24.** Microestructura adición 1,4 en la polimerización RAFT del mirceno usando el CTA D-Y a 65°C.

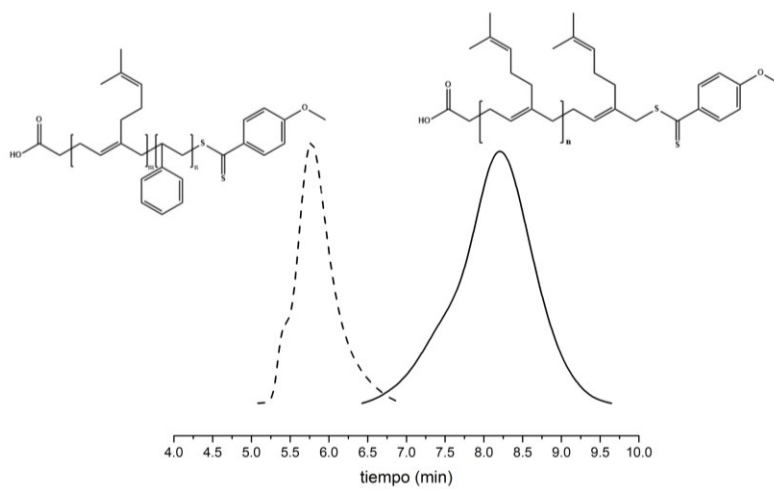
Un aumento en la relación ini/CTA disminuye muy poco el porcentaje de adición 1,4 pero un aumento de temperatura hace más notorio las variaciones de la adición 1,4 como se muestra en la Tabla 5.

### Extensión de cadena del polimirceno

La copolimerización de los monómeros mirceno y estireno da como resultado un copolímero en bloques. La polimerización RAFT de estireno usando el polimirceno sintetizado anteriormente por RAFT como un macro-agente de transferencia de cadena (macro CTA) es interesante ya que permite demostrar la naturaleza controlada del sistema de polimerización, es decir, la existencia de los extremos de la cadena tritio del polimirceno sintetizado.

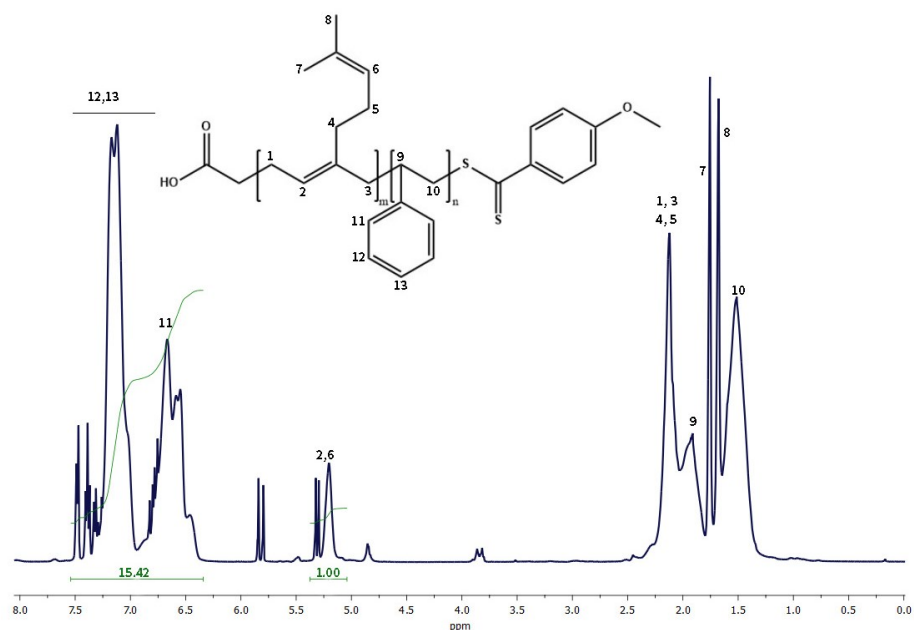
Para la extensión de cadena del polimirceno se tomó como macro-agente controlador, al polimirceno sintetizado con el CTA D-Y a 65°C usando como iniciador al AIBN y una relación de ini/CTA de 0.1/1 para la polimerización RAFT del estireno. Esta reacción se llevó bajo las mismas condiciones (en masa) que la homopolimerización del mirceno, usando AIBN como iniciador a una temperatura de 65°C bajo una atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) usando una relación de ini/macro-CTA/estireno de 0.1/1/180.

Las curvas de GPC del polimirceno y el copolímero en bloque se muestran la Figura 25. El desplazamiento de la curva del copolímero en bloque indica que la extensión de cadena fue exitosa, produciendo un crecimiento de cadena adicional, dando como resultado el copolímero en bloque polimirceno-poliestireno. La masa del polímero aumento de 4,350 Da hasta 38,400 Da con una polidispersidad de 1.38 que sigue siendo relativamente baja.



**Figura 25.** Curvas de GPC del polimirceno (línea continua) y el copolímero de bloque polimirceno-b-poliestireno (línea discontinua).

La Figura 26 presenta el espectro  $^1\text{H}$  de RMN del copolímero polimirceno-poliestireno. En el intervalo de 6.3-7.5 ppm corresponden a los hidrógenos del benceno (11, 12, 13), cerca de 1.83 ppm se sitúa el hidrogeno terciario unido al fenilo (9) y en 1.42 ppm los hidrógenos del metileno de la cadena principal unidos al fenilo (10), estas señales pertenecientes al estireno.



**Figura 26.** Espectro de  $^1\text{H}$  de RMN de polimirceno-b-poliestireno sintetizado por polimerización RAFT usando polimirceno como macro agente de transferencia de cadena después de dos días de reacción en  $\text{CDCl}_3$ .

Las señales del polimirceno se mantienen en el espectro, con lo cual se confirma la formación del copolímero en bloque. La integración de las señales permite tener una idea de cómo se encuentra la composición del copolímero. La proporción de estireno se tomó integrando la señal de los cinco hidrógenos del benceno entre 6.3-7.5 ppm, y para el mirceno la señal de los dos hidrógenos olefínicos (2, 6) entre 5.3 ppm dando como resultado una composición en peso del copolímero de 18% de mirceno y un 82% de estireno.<sup>55,56,69,70</sup>

La copolimerización RAFT del mirceno y estireno es importante dado que los copolímeros en bloque de estos dos monómeros se han sintetizado usando disolventes dañinos para el medio ambiente como son el benceno y tolueno o empleando técnicas de polimerización con catalizadores metálicos complejos y aun así no logran obtenerse polidispersidades estrechas menores al 1.5.<sup>47,50,54,55,71</sup>

Las polimerizaciones RAFT del mirceno para ambos ditiobenzoatos D-R y D-Y mostraron una cinética de pseudoprimer orden al presentar un ajuste lineal considerable que indica la ausencia de reacciones de terminación. Un incremento de temperatura de los sistemas de polimerización a 65°C hasta los 90°C produce mayores tasas de consumo del mirceno, dado que las pendientes son más pronunciadas como se puede ver en las Figuras 12 y 16 permitiendo que la conversión del monómero durante las mismas 72 horas sea mayor, pero provoca que las PDI sean muy altas debido a que probablemente a 90°C el CTA pierde su estabilidad permitiendo que la polimerización por radicales libres se haga presente y compita contra RAFT. Por otro

lado, al incrementar la cantidad de iniciador en la relación ini/CTA las conversiones son mayores, pero, las masas moleculares disminuyen, esto es en relación con que al inicio de la polimerización RAFT se activan más CTA con una mayor cantidad de iniciador. Sin embargo, esto provoca que los valores de PDI sean menos estrechos alejándose por encima del valor de 1.5 con cual se pierde un control en la polimerización. Estos parámetros de temperatura y relación ini/CTA fueron importantes para poder establecer una polimerización del mirceno adecuada. Las microestructuras obtenidas en estos sistemas de polimerización lograron como mayor porcentaje el isómero cis y trans adición 1,4 para el polimirceno.

La extensión de cadena del polimirceno como macro-agente de transferencia de cadena (macro CTA) con el sistema de homopolimerización del mirceno 0.1/1 a 65°C demostró ser compatible con el estireno y manteniendo una PDI estrecha, además de conservar el color rojo, indicando la existencia del grupo Z del CTA original.

## CONCLUSIONES

Los ditiobenzoatos empleados en esta investigación lograron mantener un considerable control sobre la polimerización del mirceno, al no presentar reacciones de terminación y transferencias de cadena. Debido a la propia naturaleza de los grupos Z y R de los CTA empleados, se presentó un retardamiento en la reacción de polimerización del mirceno cuando se compara con investigaciones donde se usaron tritiocarbonatos como CTA por lo cual las conversiones obtenidas en este trabajo fueron menores. Las polimerizaciones realizadas demostraron seguir una cinética de pseudo primer orden y un crecimiento lineal de la masa molecular con respecto a la conversión en ambas temperaturas de 65°C (AIBN) y 90°C (DCP) con sus respectivos CTA demostrando la ausencia de reacciones de terminación y transferencia de cadena respectivamente.

En general un incremento en la relación ini/CTA permite una mayor conversión del monómero y a su vez una disminución en el peso molecular cuando se evalúa en los mismos puntos de conversión. Las variaciones de iniciador/CTA en esta investigación parecen no perturbar el comportamiento para una cinética de pseudo-primer orden, pero si desfavorecen los resultados de PDI alejándolos a valores mayores de 1.5.

Las polimerizaciones realizadas a 90°C para ambos CTA presentan una tasa de conversión mayor a las de 65°C con valores elevados de polidispersidad (>1.5) y una disminución en la proporción de la microestructura de adición 1,4 de polimirceno. Esto puede deberse a que los CTA a esta temperatura pierden estabilidad y que la polimerización del mirceno ocurre por una competencia entre las vías de RAFT y radicales libres. Por otro lado, las polimerizaciones a 65°C parecen ser un poco más controlables a pesar de su baja conversión, siendo únicamente la polimerización con el CTA D-Y a 0.1/1 de ini/CTA, la que proporcionó una PDI entre 1 - 1.5 y un 84% de microestructura adición 1,4, presentando las características de una polimerización RAFT controlada y que como macro-CTA mostró ser compatible en la extensión de cadena con estireno manteniendo un valor de polidispersidad entre 1 - 1.5.





## REFERENCIAS

1. Behr, A.; Johnen, L. Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1072-1095.
2. Anastas, P.; Eghbali, N. Green chemistry: principles and practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.
3. Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694.
4. Sahu, P.; Sarkar, P.; Bhowmick, A. K. Synthesis and Characterization of a Terpene-Based Sustainable Polymer: Poly-alloocimene. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 7659-7669.
5. Wilbon, P. A.; Chu, F.; Tang, C. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular rapid communications* **2013**, *34*, 8-37.
6. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K. Sustainable rubbers and rubber additives. *J Appl Polym Sci* **2017**.
7. Moad, G.; Chong, Y.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer* **2005**, *46*, 8458-8468.
8. Jitchum, V.; Perrier, S. Living radical polymerization of isoprene via the RAFT process. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1408-1412.
9. Moad, G.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993-1001.
10. Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom transfer radical polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
11. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3746.
12. Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*; John Wiley & Sons: 2003.
13. Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Controlled/living radical polymerization. *Materials Today* **2005**, *8*, 26-33.
14. Carraher Jr, C. E. *Carraher's polymer chemistry*; CRC Press: 2010; pp 191-197.
15. - Nicholson, J. *The Chemistry of Polymers*, 3<sup>rd</sup> ed.; The Royal Society of Chemistry, 2006; pp 23-26.
16. Morton, M. *Anionic polymerization: principles and practice*; Elsevier: 2012.

17. Mishra, V.; Kumar, R. Living radical polymerization: A review. *J.Sci.Res* **2012**, *56*, 141-176.
18. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Toward living radical polymerization. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1133-1142.
19. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
20. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
21. Borman, S. Polymers with safe amounts of copper. *Sci. Technol* **2006**, *84*, 40-41.
22. Sciannamea, V.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: their understanding and optimization. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104-1126.
23. Grubbs, R. B. Nitroxide-mediated radical polymerization: limitations and versatility. *Polymer Reviews* **2011**, *51*, 104-137.
24. Semsarilar, M.; Perrier, S. 'Green'reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization. *Nature chemistry* **2010**, *2*, 811-820.
25. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process—a third update. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 985-1076.
26. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT polymerization and some of its applications. *Chemistry—An Asian Journal* **2013**, *8*, 1634-1644.
27. York, A. W.; Kirkland, S. E.; McCormick, C. L. Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: stimuli-responsive drug and gene delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1018-1036.
28. Drache, M.; Schmidt-Naake, G.; Buback, M.; Vana, P. Modeling RAFT polymerization kinetics via Monte Carlo methods: cumyl dithiobenzoate mediated methyl acrylate polymerization. *Polymer* **2005**, *46*, 8483-8493.
29. Keddie, D. J. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 496-505.
30. Destarac, M. On the critical role of RAFT agent design in reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer reviews* **2011**, *51*, 163-187.
31. Coote, M. L.; Henry, D. J. Effect of substituents on radical stability in reversible addition fragmentation chain transfer polymerization: an ab initio study. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1415-1433.
32. Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT agent design and synthesis. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321-5342.

33. Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; Mcleary, J. B. Mechanism and kinetics of dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization. I. The current situation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 5809-5831.
34. Zhang, M.; June, S.; Long, T.; Kong, J. Principles of step-growth polymerization (polycondensation and polyaddition). **2014**.
35. Noshay, A.; McGrath, J. E. *Block copolymers: overview and critical survey*; Elsevier: 2013; pp 17-19.
36. Kim, E.; Eom, J.; Um, Y.; Kim, Y.; Woo, H. M. Microbial synthesis of myrcene by metabolically engineered *Escherichia coli*. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 4606-4612.
37. Zheng, H.; Chen, J.; Li, C.; Chen, J.; Wang, Y.; Zhao, S.; Zeng, Y. Mechanism and kinetics of the pyrolysis of  $\beta$ -pinene to myrcene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *123*, 99-106.
38. Johanson, A.; McKennon, F.; Goldblatt, L. Emulsion polymerization of myrcene. *Industrial & Engineering Chemistry* **1948**, *40*, 500-502.
39. Cawse, J.; Stanford, J.; Still, R. Polymers from renewable sources. IV. Polyurethane elastomers based on myrcene polyols. *J Appl Polym Sci* **1986**, *31*, 1549-1565.
40. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K. Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene. *RSC Advances* **2014**, *4*, 61343-61354.
41. Díaz de León Gómez, Ramón Enrique; Enríquez-Medrano, F. J.; Maldonado Textle, H.; Mendoza Carrizales, R.; Reyes Acosta, K.; López González, H. R.; Olivares Romero, J. L.; Lugo Uribe, L. E. Synthesis and characterization of high cis-polymyrcene using neodymium-based catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2016**, *94*, 823-832.
42. Loughmari, S.; Hafid, A.; Bouazza, A.; El Bouadili, A.; Zinck, P.; Visseaux, M. Highly stereoselective coordination polymerization of  $\beta$ -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 2898-2905.
43. Liu, B.; Han, B.; Zhang, C.; Li, S.; Sun, G.; Cui, D. Renewable  $\beta$ -myrcene polymerization initiated by lutetium alkyl complexes ligated by imidophosphonamido ligand. *Chinese Journal of Polymer Science* **2015**, *33*, 792-796.
44. Ávila-Ortega, A.; Aguilar-Vega, M.; Bastarrachea, M. I. L.; Carrera-Figueiras, C.; Campos-Covarrubias, M. Anionic synthesis of amine  $\omega$ -terminated  $\beta$ -myrcene polymers. *Journal of Polymer Research* **2015**, *22*, 226.
45. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K. Terpene based sustainable methacrylate copolymer series by emulsion polymerization: Synthesis and structure-property relationship. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55*, 2639-2649.

46. Huang, Y.; He, J.; Cai, G.; Liu, Z.; Li, T.; Du, T.; Zhang, S.; Yao, B.; Li, X. cis-1, 4-specific carbocationic polymerization and copolymerization of 1, 3-dienes initiated by (S, S)-bis (oxazolinyphenyl) amine chromium complexes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55*, 1250-1259.
47. Naddeo, M.; Buonerba, A.; Luciano, E.; Grassi, A.; Proto, A.; Capacchione, C. Stereoselective polymerization of biosourced terpenes  $\beta$ -myrcene and  $\beta$ -ocimene and their copolymerization with styrene promoted by titanium catalysts. *Polymer* **2017**, *131*, 151-159.
48. Liu, B.; Li, L.; Sun, G.; Liu, D.; Li, S.; Cui, D. Isoselective 3, 4-(co) polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: an approach to a new elastomer. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 1039-1041.
49. Choi, S.; Ritter, H. Novel Polymerization of Myrcene in Aqueous Media via Cyclodextrin-Complexes. *e-Polymers* **2007**, *7*, 527-534.
50. Georges, S.; Touré, A. O.; Visseaux, M.; Zinck, P. Coordinative Chain Transfer Copolymerization and Terpolymerization of Conjugated Dienes. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4538-4547.
51. Liu, B.; Liu, D.; Li, S.; Sun, G.; Cui, D. High trans-1, 4 (co) polymerization of  $\beta$ -myrcene and isoprene with an iminophosphonamide lanthanum catalyst. *Chinese Journal of Polymer Science* **2016**, *34*, 104-110.
52. Radchenko, A. V.; Bouchekif, H.; Peruch, F. Triflate esters as in-situ generated initiating system for carbocationic polymerization of vinyl ethers, isoprene, myrcene and ocimene. *European Polymer Journal* **2017**, *89*, 34-41.
53. Kularatne, R. N.; Yang, A.; Nguyen, H. Q.; McCandless, G. T.; Stefan, M. C. Neodymium Catalyst for the Polymerization of Dienes and Polar Vinyl Monomers. *Macromolecular rapid communications* **2017**, *38*.
54. Métafiot, A.; Kanawati, Y.; Gérard, J.; Defoort, B.; Marić, M. Synthesis of  $\beta$ -Myrcene-Based Polymers and Styrene Block and Statistical Copolymers by SG1 Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3101-3120.
55. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K. Terpene based sustainable elastomer for low rolling resistance and improved wet grip application: synthesis, characterization and properties of poly (styrene-co-myrcene). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 5462-5474.
56. Hilschmann, J.; Kali, G. Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization. *European Polymer Journal* **2015**, *73*, 363-373.
57. Moad, G. Reversible addition-fragmentation chain transfer (co) polymerization of conjugated diene monomers: butadiene, isoprene and chloroprene. *Polym. Int.* **2017**, *66*, 26-41.

58. Bauer, N.; Brunke, J.; Kali, G. Controlled Radical Polymerization of Myrcene in Bulk: Mapping the Effect of Conditions on the System. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 10084-10092.
59. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. Anionic polymerization: high vacuum techniques. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3211-3234.
60. Flory, P. J. Effects of Cross-Linking and Branching on the Molecular Constitution of Diene Polymers<sup>1</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2893-2899.
61. Van der Hoff, B. Reactions between peroxide and polydiolefins. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1963**, *2*, 273-278.
62. Moad, G. Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization—Status of the Dilemma. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215*, 9-26.
63. Buback, M.; Janssen, O.; Oswald, R.; Schmatz, S.; Vana, P. In *In A Missing Reaction Step in Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization*; Macromolecular symposia; Wiley Online Library: **2007**; Vol. 248, pp 158-167.
64. Chen, D.; Shao, H.; Yao, W.; Huang, B. Fourier transform infrared spectral analysis of polyisoprene of a different microstructure. *International Journal of Polymer Science* **2013**, *2013*.
65. Arjunan, V.; Subramanian, S.; Mohan, S. Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1, 4-polyisoprene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2001**, *57*, 2547-2554.
66. Rjeb, A.; Tajounte, L.; El Idrissi, M. C.; Letarte, S.; Adnot, A.; Roy, D.; Claire, Y.; Périchaud, A.; Kaloustian, J. IR spectroscopy study of polypropylene natural aging. *J Appl Polym Sci* **2000**, *77*, 1742-1748.
67. Georges, S.; Bria, M.; Zinck, P.; Visseaux, M. Polymyrcene microstructure revisited from precise high-field nuclear magnetic resonance analysis. *Polymer* **2014**, *55*, 3869-3878.
68. Stoffelbach, F.; Tibiletti, L.; Rieger, J.; Charleux, B. Surfactant-free, controlled/living radical emulsion polymerization in batch conditions using a low molar mass, surface-active reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) agent. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7850-7856.
69. Martínez Ceballos, E. C.; García González, O. R.; Rojas García, J. M. Síntesis de un copolímero estireno-acetato de vinilo por polimerización en solución. *Superficies y vacío* **2009**, *22*, 33-37.
70. Wackerly, J. W.; Dunne, J. F. Synthesis of Polystyrene and Molecular Weight Determination by <sup>1</sup>H NMR End-Group Analysis. *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 1790-1793.
71. Quirk, R. P. *Triblock polymers of a monovinyl aromatic compound and myrcene*. US Patent 4,374,957, 1983.



## ANEXOS

### Anexo I

#### Lista de abreviaturas

RAFT	Transferencia de cadena por fragmentación-adición reversible
CTA	Agente de transferencia de cadena
D-Y	Ditiobenzoato 2-(fenilcarbonotiolto)-2-fenilacetato de etil
D-R	Ácido 2-(4-metoxifenilcarbonotiolto) etanoico
AIBN	Azobisisobutironitrilo
FRP	Polimerización por radicales libres
LRP	Polimerización radical viviente
CRP	Polimerización radical viviente controlada
ATRP	Polimerización radical por transferencia atómica
NMP	Polimerización mediada por nitróxidos
DCP	Peróxido de dicumilo
THF	Tetrahidrofurano
CCl <sub>3</sub> D	Cloroformo deuterado
GPC	Cromatografía de permeación de gel
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
PDI	Polidispersidad
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
RMN	Resonancia magnética nuclear







