

PREMIO A LAS MEJORES TESIS DE LICENCIATURA MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS "RAFAEL ILLESCAS FRISBIE", EN LA CATEGORÍA DE DOCTORADO, EDICIÓN 2015  
SÍNTESIS DE AGENTES DE TRANSFERENCIA DUAL RAFT/NMP PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS MULTIBLOQUES Y NANOPARTÍCULAS AUTOENSAMBLADAS

DR. CLAUDE ST. THOMAS\*, DR. RAMIRO GUERRERO-SANTOS

## Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis de un nuevo agente de transferencia dual RAFT/NMP, el cual fue utilizado en la preparación de macroagentes (MA's) altamente funcionalizados. Posteriormente, los MA's se emplearon en la elaboración de copolímeros en bloques (pentabloques en dos etapas) y anfifilos, los cuales son capaces de organizarse en nanoestructuras mediante el autoensamblaje inducido por polimerización (PISA). Posteriormente, las nanopartículas funcionalizadas en la coraza fueron sometidas a un nuevo proceso de polimerización iniciada por superficie (SIP).

## Introducción

La polimerización radicalica convencional (PRC) es la metodología más conocida y mejor consolidada para la producción de polímeros vinílicos [1] u olefinicos [2]. A pesar de las enormes ventajas, la PRC no permite ejercer un buen control sobre las dimensiones macromoleculares como el peso ( $M_n$ ) y la polidispersidad ( $\mathcal{D}$ ), ni sobre la microestructura de las cadenas. Por esta razón, en las últimas décadas surgieron nuevas versiones de la polimerización radicalica, subsecuentes de la polimerización aniónica viviente, que permiten un excelente control del peso molecular promedio de un grupo restringido de monómeros [3] y de su uniformidad, pero sigue una técnica muy limitada [4]. Por tal motivo, se han estudiado un nuevo conjunto de técnicas que funcionan mediante la desactivación reversible (RDRP) [5].

La RDRP ha experimentado un crecimiento exponencial en años recientes como lo atestigua la gran cantidad de investigaciones publicadas en los últimos años [6]. En conjunto, RDRP incluye tres técnicas principales: *Atom Transfer Radical Polymerization*, *Nitroxide Mediated Polymerization* y *Radical Addition Fragmentation Chain Transfer*, conocidas con los acrónimos ATRP [7, 8], NMP [9, 10] y RAFT [11, 12] respectivamente. Cabe enfatizar que en conjunto, las técnicas de la RDRP han dado un gran impulso a la creación de un sinnúmero de materiales altamente complejos o avanzados con propiedades ajustadas a la aplicación en campos tan disímiles como la biotecnología, la liberación de medicamentos, los recubrimientos, la nanociencia y la optoelectrónica, etc. [13].

\* Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo, Coahuila, México.

A la fecha existen pocos reportes sobre compuestos que contienen doble funcionalidad apropiados para intervenir dos o más técnicas de la RDRP y son alrededor de veinte reportes que detallan la preparación de copolímeros mediante la combinación de las técnicas RAFT y ATRP [14], NMP y ATRP [15] y RAFT y NMP [16] a partir de una sola molécula inicial. En esta investigación, presentamos un nuevo agente de transferencia dual RAFT/NMP, el cual es muy versátil para la síntesis de polímeros altamente funcionalizados mediante diversos métodos de polimerización [17].

## Metodología

Para llevar a cabo el proceso, se sintetizó la molécula *RNI* [17] que posteriormente se utilizó en los diversos procesos de polimerización (masa, solución, emulsión tanto PISA como SIP), para obtener polímeros bien definidos. Tanto el agente dual como los polímeros fueron caracterizados mediante diferentes técnicas tales como: resonancia magnética de protón y de carbono, DOSY, UV, TGA, DSC, GPC, DLS entre otros.

## Resultados y discusiones

La preparación del nuevo agente de transferencia se llevó a cabo mediante la reacción de Mitsunobu esterificando los siguientes compuestos: un ácido (*S, S'*-Bis (*R, R'*-dimetil-*R''*-ácido acético)-tritiocarbonato) y un alcohol (2-fenil-2-((2, 2, 6, 6-tetra metil piperidinil)oxi) etanol) (Figura 1).

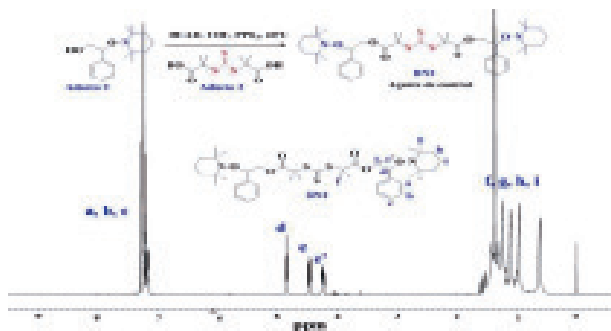
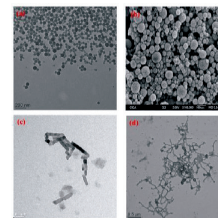


Figura 1. Proceso de reacción de esterificación y Espectro de RMN del agente de transferencia *RNI*

Después de varias etapas de purificación, el producto *RNI* fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear de protón y de carbono. En este caso, se observa la presencia de los



**Figura 4.** Micrografías de TEM: (a) micelas, copolímeros tribloques PAA-b-PS-b-PAA, (b) micelas decoradas de copolímeros: multibloques PSSNa-b-PAA-b-PS-b-PAA-b-PSSNa y (c, d) nanofilamentos: copolímeros multibloques de PSSNa-b-PAA-b-PS-b-PAA-b-PSSNa

Las anteriores micrografías nos demuestran la formación de polímeros tribloques de PAA-b-PS-b-PAA (a) y multibloques de PSSNa-b-PAA-b-PS-b-PAA-b-PSSNa (b, c y d) de morfologías bien definidas partiendo de micelas, partículas decoradas y nanofilamentos.

### Conclusiones

Ha sido demostrado que el agente de transferencia es muy eficiente en la preparación de polímeros y copolímeros a partir de MA's compuestos de acrilato de butilo y ácido acrílico. Polímeros bien definidos de diferentes morfologías (multibloques, anfífilos) se obtuvieron usando diferentes métodos como la polimerización tándem, el proceso de autoensamblaje inducido por polimerización, así como la polimerización iniciada por superficie.

### Agradecimientos

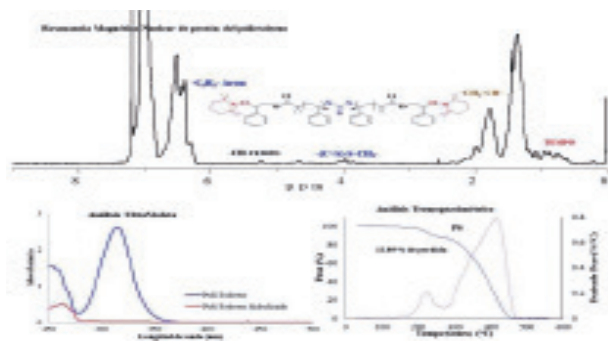
Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo financiero CB 2008-01-101637. CST agradece al CONACYT por su nominación como Joven Investigador comisionado al CIQA y al CEN de la SQM por haberle otorgado el premio de mejor Tesis de Química 2015 (Doctorado), al personal del CIQA y LCPP, Lyon, Francia por la estancia académica.

### Referencias

- Matyjaszewski, K. 2009. Radical Polymerization, Controlled and Living Polymerization, A. Müller y K. Matyjaszewski (eds.). Weinheim, Wiley VCH.
- Hutchinson, R. y Cunningham, M. F. 2002. K. Matyjaszewski y T. P. Davis (eds.), Nueva York, John Wiley and Sons.
- Una revisión reciente relativa a los avances de la polimerización aniónica viviente desde 1990 pone en relieve las posibilidades y elegancia de este método para sintetizar copolímeros en multibloques y otras estructuras complejas. Desafortunadamente o infortunadamente, los métodos son laboriosos y limitados a ciertos monómeros.
- Hirao, A., Goseki, R. e Ishizone, T. 2014. *Macromolecules* 47, 1883-1905.
- Jenkins, A. D., Jones, R. G. y Moad, G. 2010. *Pure Appl. Chem.* 82(2), 483-491.
- Shipp, D. A. 2011. *Polym. Rev.* 51, 99-103.
- Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, 2012, 45, 4015-4039
- (a) Wang, J.-S., Matyjaszewski, K. 1995. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5614-5615. (b) Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T. 1995. *Macromolecules* 28, 1721-1723.
- Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gimes, D., Charleux, B. 2013. *Progr Polym Sci.* 38, 63-235.
- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K. 1993. *Macromolecules* 26, 2987-2988.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2009. *Aust. J. Chem.* 62, 1402-1472.
- T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, WO9801478, 1998.
- Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K. 2007. *Progr. Polym. Sci.* 32, 93-146.
- Nicolay, R., Kwak, Y., Matyjaszewski, K. 2008. *Chem. Commun.* 5336-5338.
- Tunca, U., Karliga, B., Ertekin, S., Ugur, A. L., Sirkecioglu, O., Hizal, G. 2001. *Polymer*, 42, 8489-8493.
- St. Thomas, C., Maldonado-Textle, H., Rockenbauer, A., Korecz, L., Nagy, N., Guerrero-Santos, R. 2012. *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 50, 2944-2956.
- St. Thomas, C., Maldonado-Textle, H., Cabello-Romero, J. N., Macossay, J., Zhang, X., Esturau-Escofet, N., Guerrero-Santos, R. 2014. *Polym. Chem.* 5, 3089-3097.

desplazamientos químicos correspondientes a los protones y carbonos de la estructura química. Con el fin de comprobar la eficiencia del agente de transferencia, se realizó un sinnúmero de polimerizaciones para obtener diversos tipos de MA's de poliestireno, poliácido de butilo o poliácido acrílico, por ejemplo.

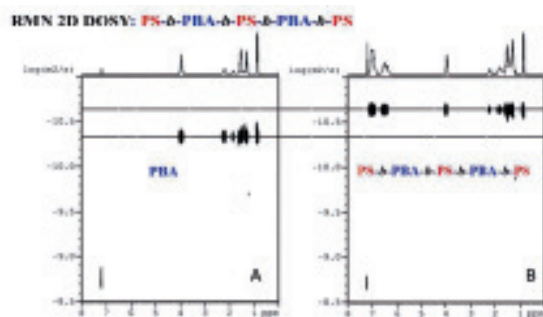
Los MA's de poliestireno fueron utilizados en el proceso de evaluación, tanto de la funcionalidad de los polímeros como en la determinación de cadenas muertas generadas por la presencia de los radicales del iniciador.



**Figura 2.** Espectro de RMN del poliestireno funcionalizado con los grupos TEMPO y tritiocarbonatos, Espectro UltraVioleta del PS y Diagramas de TGA del PS.

Los resultados obtenidos en los distintos análisis demuestran que el macroagente de poliestireno está altamente funcionalizado con los grupos TEMPO y tritiocarbonatos.

Por otra parte, los MA's de poliácido de butilo y poliácido acrílico se usaron en la síntesis de copolímeros multibloques de diferentes morfologías. En el caso del poliácido de butilo, se utilizó en la polimerización tándem (es decir, las dos funcionalidades actuaron al mismo tiempo), en la cual se obtuvieron copolímeros pentabloques en sólo dos etapas.



**Figura 3.** Espectro de RMN de doble dimensión de difusión ordenada (DOSY) de: (A) macroagente de PBA y (B) copolímero multibloque de PS-b-PBA-b-PS-b-PBA-b-PS

La caracterización del copolímero pentabloques PS-b-PBA-b-PS-b-PBA-b-PS mediante el análisis de espectroscopia de difusión ordenada (DOSY) justifica el proceso de polimerización tándem y la formación de un copolímero con arquitectura bien definida.

En cuanto a los MA's de poliácido acrílico, se emplearon en los procesos de autoensamblaje inducido por polimerización (mediante la técnica RAFT) y polimerización iniciada por superficie (mediante la técnica NMP), respectivamente.