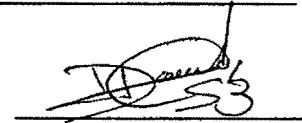


TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: DAVID CASTILLO SÁNCHEZ FIRMA



TITULO: Síntesis de agentes de control duales (ITP/NMP) para el control de la polimerización radicalica por desactivación reversible.

ASESOR: Dr. Ramiro Guerrero Santos FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 11 de diciembre de 2012



Sello de la Institución



CENTRO DE INFORMACIÓN
23 ENE 2013

Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

RECIBIDO



CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Ciencia y Tecnología de Polímeros

Proyecto de Tesis para obtener el grado de Maestría

SÍNTESIS DE AGENTES DUALES (ITP/NMP) PARA
EL CONTROL DE LA POLIMERIZACIÓN
RADICÁLICA POR DESACTIVACIÓN REVERSIBLE

Presentada por:

IQ. David Castillo Sánchez

Asesor:

Dr. Ramiro Guerrero Santos


CENTRO DE INFORMACIÓN

23 ENE 2013

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis de agentes de control duales (ITP/NMP) para el control de la
polimerización radicalica por desactivación reversible**

Presentada por:

DAVID CASTILLO SÁNCHEZ

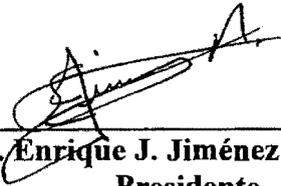
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

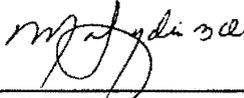
Asesorado por:

Dr. Ramiro Guerrero Santos

SINODALES



Dr. Enrique J. Jiménez Regalado
Presidente



Dra. Ma. Lydia Berlanga Duarte
Secretario



Dra. Odilia Pérez Camacho
Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2012

Resumen.

En los últimos años, el número de sobre la polimerización radicalica por transferencia de yodo (ITP) ha sido poco relevante en comparación con otras técnicas de polimerización radicalica mediada por desactivación reversible (RDRP). Lo anterior es debido principalmente a las limitaciones que presenta este tipo de polimerización en cuanto al grado de control de las dimensiones moleculares. Su uso en la síntesis de polímeros con arquitecturas complejas tales como copolímeros en bloques ha sido también limitado debido a la baja reactividad de los yodoalquilos para producir el equilibrio dinámico requerido para inducir la transferencia degenerativa con las familias de monómeros vinílicos más comunes.

En éste trabajo se estudió la combinación del mecanismo ITP con el mecanismo de polimerización mediada por nitróxidos (NMP) con objeto de dar mayor versatilidad a ambas técnicas de polimerización para la síntesis de copolímeros en bloques. Para ello se realizó la síntesis de agentes de control difuncionales (referidos como NI en el curso de este trabajo) que son en realidad alcoxiaminas funcionalizadas con un átomo de yodo que las hace activas para ITP. Estas moléculas nos permitieron emplear ITP para formar un polímero funcionalizado con una alcoxiamina que luego fue usado como precursor de copolímeros mediante NMP. La formación copolímeros con el empleo sucesivo de estas dos técnicas de polimerización fue relativamente simple. Dado que las condiciones de reacción de la ITP no activan el proceso de terminación reversible en el que se fundamenta la NMP, fue posible preparar en una primera etapa polímeros de dispersidad moderada conteniendo la alcoxiamina en la extremidad ω de la cadena y probablemente un átomo de yodo en la extremidad α . Estas dos extremidades fueron posteriormente activadas en una reacción llevada a cabo a alta temperatura (120 °C) en presencia de un monómero estirénico para generar copolímeros en bloques compuestos de acrilato de butilo y de estireno.

El sistema NI fue empleado para la preparación de otros copolímeros tales como poli[(metacrilato de metilo-*co*-estireno)-*b*-estireno], poli(acetato de vinilo-*b*-estireno) y

copolímeros anfifílicos con 4-estirensulfonato de sodio. Estos últimos pudieran tener aplicación como emulsificantes, estabilizantes, liberadores de fármacos, etc.

Aunque las dimensiones moleculares no pudieron ser controladas con precisión debido a las características de la ITP, la identidad de los copolímeros sí fue evidenciada por varias técnicas entre las que se incluyen SEC, NMR, STEM, etc. Del conjunto de evidencias obtenidas con estas técnicas se concluyó que los agentes de control NI son un efectivo precursor de copolímeros en bloques. La combinación de ITP y NMP constituye una nueva herramienta, poco costosa para preparar un sinnúmero de materiales.

Agradecimientos

*Progress in science comes when
experiments contradict theory.*

- Richard Feynman.

Índice

Resumen	i
Agradecimientos	iii
Índice	v
Abreviaturas	vii
1. Antecedentes	1
1.1 Polimerización radicalica controlada/viviente	1
1.2 Polimerización radicalica por transferencia de yodo (ITP).....	8
1.2.1 Mecanismo	8
1.2.2 Agentes de transferencia.....	11
1.2.3 Monómeros	13
1.2.4 Ventajas y limitantes.....	15
1.3 Polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP).....	16
1.3.1 Mecanismo	16
1.3.2 Tipos de iniciadores.....	19
1.3.3 Agentes de control; nitroxidos y alcoxiaminas.....	20
1.3.4 Ventajas y limitantes.....	22
1.4 Sistemas duales para polimerización radicalica por desactivación reversible	23
1.4.1. ITP/NMP como nuevo sistema dual de polimerización radicalica viviente	27
2. Metodología experimental	29
2.1 Reactivos	29
2.2 Síntesis de agentes de control.....	29
2.3 Síntesis de polímeros	30
2.3.1. Procedimiento general para la polimerización por transferencia de yodo	31
2.3.2. Procedimiento general para la formación de copolímeros por NMP .	31

2.4 Caracterización.....	32
2.4.1. Cromatografía por permeación en gel (SEC)	32
2.4.2. Resonancia magnética nuclear (NMR).....	32
2.4.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	33
2.4.4. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)	33
3. Resultados y discusión	34
3.1 Síntesis de agente de control NI ₁	34
3.2 Polimerización por transferencia de yodo de estireno y (meta)acrilatos.....	40
3.2.1 Poliestireno.....	40
3.2.2 Poli[(acrilato de n-butilo)- <i>co</i> -estireno].....	42
3.2.3 Poli[(metacrilato de metilo)- <i>co</i> -estireno]	45
3.2.4 Poli[(acrilato de <i>tert</i> -butilo)- <i>co</i> -estireno].....	49
3.3 Síntesis de agente de control NI ₂	52
3.4 Homopolimerización por transferencia de yodo de acetato de vinilo	54
3.5 Formación de copolímeros en bloques vía NMP	57
3.5.1. Poli[(acrilato de n-butilo)- <i>co</i> -estireno]- <i>b</i> -poliestireno	57
3.5.2. Poli[(metacrilato de metilo)- <i>co</i> -estireno]- <i>b</i> -poliestireno.....	63
3.5.3. Poli(acetato de vinilo)- <i>b</i> -poliestireno.....	65
3.5.4 Copolímeros con 4-estirensulfonato de sodio (4NaSS).....	71
4. Conclusiones.....	76
Referencias.....	77

Abreviaturas

RDPR.- Polimerización radicalica por desactivación reversible.

FRP.- Polimerización por radicales libres.

ATRP.- Polimerización radicalica por transferencia de átomo.

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

MADIX.- Diseño macromolecular por intercambio de xantatos.

ITP.- Polimerización radicalica por transferencia de yodo.

RITP.- Polimerización radicalica por transferencia reversible de yodo.

NMP.- Polimerización radicalica mediada por nitróxidos.

D.- Polidispersidad (M_w/M_n).

M_n .- Peso molecular promedio en número.

M_w .- Peso molecular promedio en peso.

CTA.- Agente de transferencia de cadena.

C_{tr} .- Cociente entre las constantes de las velocidades de transferencia y de propagación ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$).

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Polimerización radicalica controlada/viviente

En las últimas dos décadas se ha investigado intensamente la polimerización por radicales libres (FRP), con objeto de producir materiales con mayor valor agregado como son, entre otros, los copolímeros en bloques, injertados, y otras arquitecturas complejas como estrellas, dendrímeros, etc. En ese período, la FRP experimentó una evolución muy importante con la aparición de nuevas técnicas capaces de minimizar el predominio de la reacción de terminación bimolecular entre cadenas. Además, tales técnicas se pueden llevar a cabo en reactores normales, es decir, se mantiene su simplicidad, escalabilidad y economía.

Los primeras moléculas empleadas para tratar de regular la FRP fueron las así llamadas “*iniferters*”, compuestos que pueden actuar simultáneamente como iniciador, agente de transferencia y agente de terminación. Los iniferters fueron reportados por primera vez por Otsu^[1, 2] en 1956. El disulfuro de tetraetiltiourama en combinación con una fuente de calor o de luz UV fue uno de los compuestos empleados para generar radicales tioil capaces de producir un crecimiento lineal del peso molecular en función de la conversión en la polimerización del estireno o metacrilato de metilo. Sin embargo, fue hasta 1982 que Otsu^[3] concibió el concepto de “*polimerización radicalica viviente*”, al demostrar que la adición de un segundo monómero a los polímeros obtenidos con disulfuro de tetraetiltiourama daba lugar a un copolímero en bloques debido a la actuación de las terminaciones ditiocarbamato como iniciador.

La contribución de Otsu a la ciencia de polímeros fue muy importante, sin embargo los ditiocarbamatos no resultaron ser buenos controladores de la polimerización pues se generaban polímeros con alta dispersidad, $\bar{D} = M_w/M_n$, y los pesos moleculares experimentales no estaban en relación directa con la relación molar entre el monómero y el iniferter, es decir

con el peso molecular teórico. Otra desventaja notable es que la velocidad de polimerización durante las polimerizaciones disminuía considerablemente.^[4]

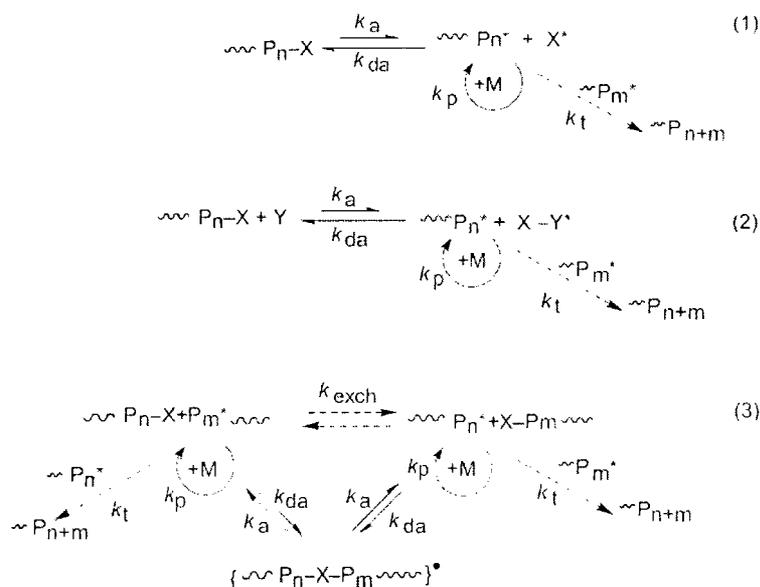
A mediados de la década de los años '80 se desarrollaron diversas técnicas de polimerización que se basan en establecer un equilibrio entre las cadenas en propagación y las especies en propagación desactivadas (durmientes) mediante una reacción cuya característica principal es su reversibilidad. Esta reacción extiende la vida de las cadenas propagantes debido a que éstas son protegidas de las reacciones de terminación bimolecular propias de la FRP. Dicha protección tiene un efecto significativo en el control del peso molecular si se establece un rápido equilibrio de intercambio y, si además algunas unidades de monómero se adicionan en cada etapa de “apertura y cierre” de dicho equilibrio. El término “*polimerización radicalica viviente*” ha tenido una evolución en el curso de los años, actualmente el término recomendado por la IUPAC^[5] para englobar a todas las técnicas de polimerización radicalica que cumplen con el modelo de Otsu es RDRP (ver arriba). Las técnicas de RDRP se clasifican de acuerdo al mecanismo empleado para la generación del radical propagante distinguiéndose los tres casos siguientes,^[4]

1. La especie P_n-X es utilizada para generar la ruptura homolítica reversible del enlace covalente, produciendo un radical propagante P_n^\bullet y un radical libre estable, X^\bullet (ver caso 1 en el Esquema 1.1), el X^\bullet debe ser altamente selectivo para terminar las cadenas en propagación, es decir no debe iniciar nuevas cadenas para mantener constante el número de especies P_n^\bullet . X^\bullet puede ser un nitróxido, o una especie organometálica. Esta técnica de polimerización es generalmente denominada “*polimerización radicalica mediada por nitróxidos*” (NMP) o “*polimerización radicalica controlada por especies estables*” (SFRP).
2. La reacción es controlada por una reacción reducción/oxidación (redox) reversible entre halogenuros de alquilo y complejos de metales de transición (por ejemplo la “*polimerización radicalica por transferencia de átomo*” (ATRP)), ver caso 2 en Esquema 1.1. En este caso una especie Y abstrae un átomo X de la especie P_n-X para generar una especie paramagnética $X-Y^\bullet$ capaz de reaccionar nuevamente con P_n^\bullet para regenerar P_n-X . En presencia de monómero, P_n^\bullet incrementa su tamaño antes de

reconvertirse a la especie P_n-X . Al igual que en NMP, la especie $X-Y^\circ$ solo participa en la reacción de terminación con P_n° .

- El método de control se base en una reacción de transferencia degenerativa, es decir, una reacción de transferencia de cadena que genera una nueva cadena propagante y un nuevo agente de transferencia de cadena con la misma reactividad que la cadena propagante y el agente de transferencia originales. Este tipo de reacción puede ser llevada a cabo con yoduros de alquilo (ITP/RITP), ditiósteres (RAFT), xantatos (MADIX), ver caso 3 en Esquema 1.1. En este caso un grupo químico (X) es intercambiado entre dos cadenas, una funcionalizada y una propagante mismas que se interconvierten en cada reacción de transferencia.

Las tres técnicas mencionadas arriba pueden ser aplicadas a un amplio rango de monómeros y condiciones de polimerización para producir homopolímeros, copolímeros al azar, copolímeros en gradiente y en bloques con distintos grados de pureza, mostrando grandes ventajas en el control del peso molecular, la distribución del peso molecular y la funcionalidad de las cadenas producidas. No obstante, la existencia de la reacción de terminación reversible o de transferencia de cadena reversible hace que todos los sistemas sin excepción sean más lentos comparados a la polimerización radicalica convencional.



Esquema 1.1. Mecanismos de (1) polimerización radicalica controlada por especies estables, (2) polimerización redox reversible, y (3) transferencia degenerativa.

Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)

El mecanismo ATRP fue descubierto en 1995 por dos grupos independientes, por un lado Sawamoto,^[6] quien empleó un sistema ternario ($\text{CCl}_4/\text{RuCl}_2\text{-(PPh}_3)_3/\text{MeAl(ODBP)}_2$) para polimerizar metacrilato de metilo; mientras que, Matyjaszewski,^[7] reportó la polimerización de estireno empleando el sistema (1-PhEtCl/CuCl/2,2'-bipiridina). Éste mecanismo involucra la ruptura homolítica de un halogenuro de alquilo por un complejo de un metal de transición; ésta reacción genera reversiblemente el complejo del metal-halógeno, y el radical alquilo, que puede (1) propagar en presencia de un monómero, (2) terminar por acoplamiento o desproporciónación, o (3) puede ser desactivado reversiblemente por el complejo metal-halógeno. Esta última reacción es la base de la ATRP y las características de cada sistema (en particular, el complejo metálico) hacen que la reacción se lleve a cabo de una manera controlada, es decir, evita al máximo la reacción de terminación bimolecular entre dos cadenas propagantes.

Algunas clases de monómeros que pueden ser polimerizados por esta técnica incluyen derivados estirénicos, metacrilatos, acrilatos, acrilonitrilo, etc. Las polimerizaciones se realizan típicamente a temperaturas entre 20° y 80 °C, obteniendo un excelente control sobre el peso molecular y la \bar{M}_n . Aún con éstas características, la ATRP se enfrenta a serias dificultades en el desarrollo de sistemas catalíticos debido a la toxicidad de los halogenuros de alquilo empleados como iniciadores, así como a la sensibilidad de los complejos metálicos al aire y a la humedad. Aspectos relevantes sobre ATRP son abordados a detalle por K. Matyjaszewski en *Macromolecules*,^[8] donde cubre los avances más relevantes en ATRP hasta finales del 2011.

Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT)

La polimerización RAFT fue desarrollada en el Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO). En 1986, se reportó el uso de macromonómeros de poli(metacrilato de metilo) como agentes de transferencia, denominando al proceso como “*transferencia de cadena por adición-fragmentación*” (AFCT),^[9] en este reporte se describe la

acción de un radical propagante sobre un macromonómero de poli(metacrilato de metilo) en la que mediante una reacción de transferencia de cadena se forma una nueva cadena propagante y un nuevo macromonómero. El concepto fue muy plausible, sin embargo, en la mayoría de los casos, los polímeros preparados por AFCT presentaban alta \bar{M}_w , aún en los casos en que las reacciones se llevaban a cabo en condiciones homogéneas.^[10]

Fue hasta 1998, que el grupo del CSIRO reportó^[11] y patentó^[12] un mecanismo que involucra la “*transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible*” empleando agentes que contienen un grupo tiocarbonilto. A éste nueva técnica de RDRP se le denominó RAFT.^[13]

La polimerización RAFT es muy versátil pues es aplicable a prácticamente todas las familias de monómeros. Desde su publicación se han reportado cientos de agentes de transferencia de cadena^[14-16] así como numerosos casos de copolímeros lineales y otras arquitecturas macromoleculares con una distribución de pesos moleculares estrecha y un peso molecular predeterminado por la relación molar entre el monómero y el agente de transferencia de cadena (CTA). Aunque hay reglas generales para la elección de un agente de transferencia, la elección de este constituye el principal dilema para alcanzar la máxima precisión de los polímeros diseñados. Hasta ahora, no existe un CTA universal, es decir aplicable sin distinción a todas las familias de monómeros y eso constituye uno de los mayores retos.

Otra de las características generalmente citadas como indeseables de esta técnica es que los compuestos usados para controlar las polimerizaciones son compuestos azufrados que tienen un olor desagradable que es conservado por los polímeros. Los CTA quedan incorporados en la estructura del polímero e imparten un color rojizo o amarillo tenue a los productos y además, no es posible obtener altos pesos moleculares. Por otro lado la funcionalización cuantitativa de las cadenas es difícil de conseguir debido al uso de iniciadores (azo compuestos) cuyos fragmentos quedan también como grupos terminales. Es por ello que para cada monómero específico, se debe encontrar un CTA apropiado así como un balance óptimo de parámetros que elimine en lo posible estos inconvenientes. Existen varias revisiones que relatan los últimos avances de esta técnica. Para iniciar aquellos que desean incursionar en esta técnica se recomienda leer las referencias [14-16] publicadas por los autores de la patente original.^[12]

Polimerización por transferencia (reversible) de yodo (ITP/RITP)

La polimerización radicalica por transferencia de yodo (ITP) fue reportada por primera ocasión a finales de la década de los '70 por Tatemoto^[17] quien empleó compuestos yodofluorados (R-I) como agentes de transferencia para la polimerización y copolimerización de monómeros fluorolefínicos. La ITP es una técnica que opera también por transferencia degenerativa. Al igual que los CTA empleados en RAFT los compuestos yodados actúan como efectivos agentes de transferencia, generando un nuevo agente de transferencia con la misma reactividad que el que provoca la reacción. Es decir, no hay una gran diferencia desde el punto de vista del mecanismo de acción pero la efectividad de los R-I es considerablemente menor a la de los compuestos de tipo tiocarbonilto. Para cuantificar la efectividad de los CTA se emplea la constante de transferencia de cadena que es un cociente entre las constantes de las velocidades de transferencia y de propagación ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$). Mientras que en una polimerización RAFT $C_{tr,PS-SCS-CH_3} > 100$,^[11] en ITP $C_{tr,PS-I} < 4$.^[18] Así la capacidad de los yodoalquiluros es considerablemente menor lo que conduce a polímeros funcionalizados con valores de \bar{D} generalmente por arriba de 1.4.

La reactividad de los compuestos yodados les permite ser agentes de transferencia eficientes para la RDRP de ciertos monómeros vinílicos^[19-21] pero no es de amplio uso debido a la baja precisión en el control de los polímeros.

El mecanismo RITP es una RDRP relativamente nueva, inventada en el 2003 por el grupo de Lacroix-Desmazes,^[22] que difiere de la ITP por el empleo de yodo molecular (I_2) como agente de control. La ventaja de utilizar el yodo molecular (I_2) es que es más fácilmente asequible y no se requiere utilizar un R-I que es más costoso. El I_2 actúa como inhibidor en la primera parte de la reacción en la que se transforma en R-I mediante la reacción con los radicales provenientes del iniciador, una vez que el I_2 es transformado en R-I la reacción toma un curso normal, es decir, la conversión aumenta con el tiempo de reacción y el peso molecular se incrementa con la conversión. Al final de la reacción se obtienen polímeros con una alta tasa de funcionalización con yodo pero de \bar{D} relativamente alta.

Polimerización mediada por nitróxidos (NMP)

La polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMP) fue desarrollada en el Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, por el equipo de E. Rizzardo, siendo la primer técnica en la que se empleaba la terminación reversible de los radicales propagantes con un radical libre estable.^[23] Sin embargo, tuvo su verdadero despegue hasta 1993 que Georges *et al.*^[24] reportaron la polimerización radicalica controlada de estireno.

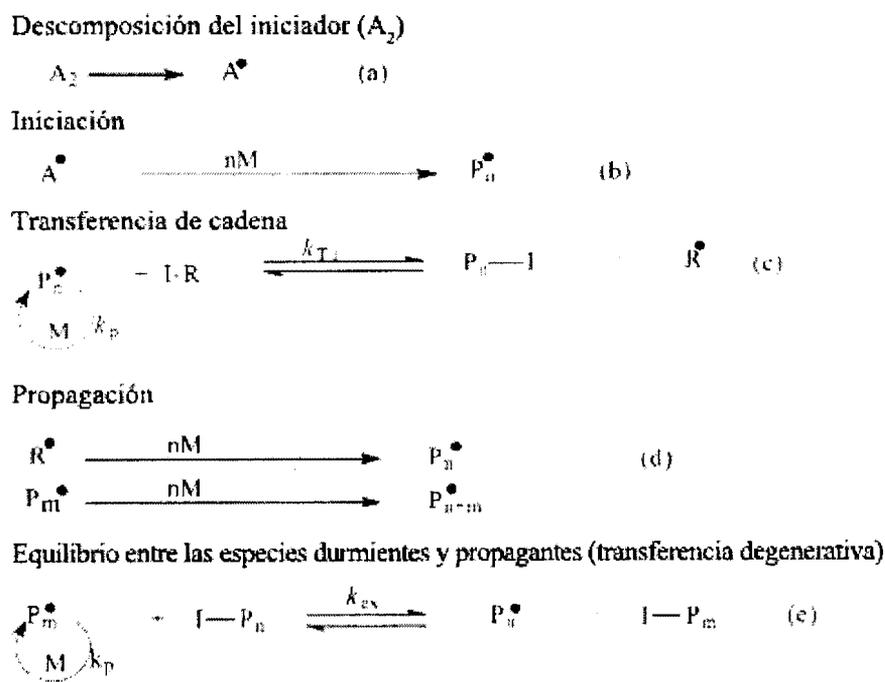
Los sistemas de polimerización radicalica mediada por nitróxidos se basan en la terminación reversible debido a la ruptura homolítica reversible del enlace térmicamente lábil carbono-oxígeno.^[4] Los avances más relevantes pueden consultarse en el revisión realizada por Tordo *et al.*^[25]

1.2 Polimerización radicalica por transferencia de yodo (ITP)

Como se menciona en la sección previa, la polimerización mediante ITP se lleva a cabo por transferencia degenerativa (DT), empleando compuestos yodados que funcionan como agentes de transferencia, presentando velocidades aceptables de intercambio. En esta sección se detallan los aspectos más relevantes de la ITP destacando sus ventajas y limitaciones.

1.2.1 Mecanismo

En el Esquema 1.2 se muestra el mecanismo de polimerización aceptado para describir la ITP.^[26] (a) El radical iniciante, A^\bullet , es generado por la descomposición térmica de un iniciador convencional A_2 (ej. 2,2'-azobis isobutironitrilo o AIBN) el cual se adiciona sobre el monómero para producir radicales propagantes P_n^\bullet (b). Estas especies participan en reacciones de transferencia de cadena con el agente de transferencia R-I convirtiéndose en un polímero durmiente con terminación yodo, P_n-I , generando un nuevo radical propagante, R^\bullet (c).



Esquema 1.2. Mecanismo básico de la polimerización ITP

En la reacción de equilibrio (c) se produce un desplazamiento hacia los radicales libres más estables, por lo tanto la naturaleza química de los radicales R° y P_n° debe ser tal que desplace el equilibrio a la derecha, es decir que se favorezca la formación de P_n-I y el radical R° . Este último debe generarse con rapidez e iniciar una nueva cadena (P_n° o P_m°) sin preámbulo. Esto favorece que el agente R-I se consuma rápidamente y se genere un nuevo tipo de agente de transferencia de cadena de tipo oligomérico, P_n-I . Estos agentes de transferencia generados *in situ* entran en equilibrio con las cadenas propagantes en la etapa (e). En dicho equilibrio tanto la naturaleza química de los radicales P_m° y P_n° es idéntica, Por consiguiente su reactividad es igual lo que favorece un buen equilibrio dinámico sin cambio de energía libre, es decir, sin dificultad para producirse en uno u otro sentido. Una reacción de transferencia termodinámicamente neutra (degenerativa), es un factor clave para el control de la polimerización.

Los agentes de transferencia más activos, generan cadenas durmientes, P_n-I , de manera más rápida; mientras que el empleo de agentes menos reactivos generan cadenas durmientes más lentamente, lo que se traduce en una generación continua de nuevas cadenas durante toda la reacción y en una mayor \bar{D} .

La etapa de propagación (d) en donde la iniciación y reiniciación es producida por el radical R° y el radical P_n° , respectivamente tiene una velocidad de consumo de monómero idéntica a una polimerización radicalica convencional, La etapa que puede conducir a un retraso de la polimerización es la etapa (c) por una combinación de efectos, a saber, una reacción de transferencia con R-I demasiado rápida combinada con un radical R° lento en la iniciación de nuevas cadenas.

Un mecanismo alternativo propuesto para el caso de yodoalquilfosfonatos^[27] se muestra en el Esquema 1.3. En dicho esquema se ilustra la polimerización de alquenos con yodoalquilfosfonatos como agente de transferencia y AIBN como iniciador. Una diferencia destacable en el mecanismo es que los radicales generados por la descomposición del iniciador reaccionan directamente con el CTA abstrayendo el átomo de yodo (b), y convirtiendo a las moléculas del agente de transferencia en radicales iniciantes. En la referencia [27] se aporta evidencia de que los radicales producidos por la descomposición térmica del AIBN se dimerizan (f) para formar tetrametil succinonitrilo. También demuestra que no hay reacciones

de transferencia (d) entre los radicales propagantes y el yodo-isobutironitrilo formado en (b), el cual de hecho actúa como inhibidor de la reacción de transferencia degenerativa.

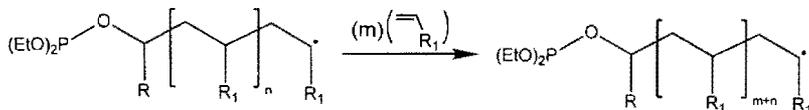
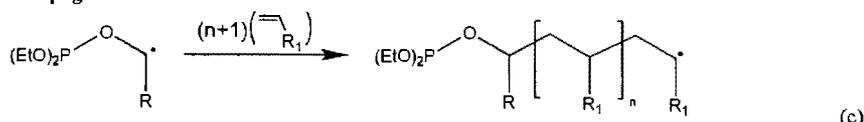
Descomposición del iniciador (A_2)



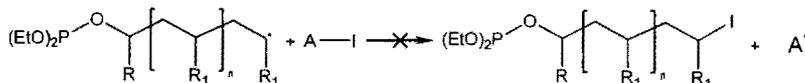
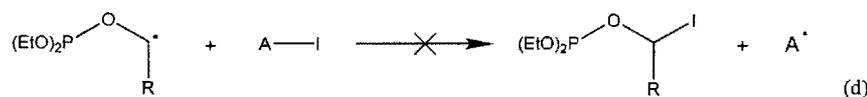
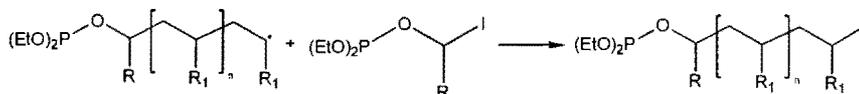
Iniciación



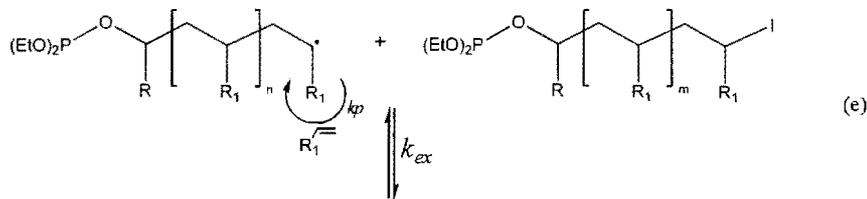
Propagación



Transferencia de cadena



Equilibrio entre las especies durmientes y propagantes (transferencia degenerativa)



Dimerización



Esquema 1.3. Mecanismo de polimerización ITP empleando yodoalquilfosfonatos como CTA.

1.2.2 Agentes de transferencia

Entre las características principales para tener una transferencia eficiente en el yoduro de alquilo, figuran las siguientes,^[26]

1. El grupo alquilo unido al yodo, debe tener una estructura similar a la del propagante, como se menciona anteriormente, para reducir el cambio de energía libre en la reacción de transferencia.

2. El enlace carbono-yodo en el yodoalquilo debe ser lábil en las condiciones de la polimerización.

3. El radical alquilo formado por la abstracción del yodo del agente de transferencia, debe estabilizarse por efectos inductivos o de resonancia.

La concentración del agente de transferencia y la velocidad de la reacción de intercambio (k_{ex}) son parámetros claves en los mecanismos de polimerización por DT, puesto que la primera controla el peso molecular del polímero, mientras que el valor de velocidad influye en \bar{D} . Esta tiende a disminuir con la velocidad de intercambio, respecto de la velocidad de propagación.^[26]

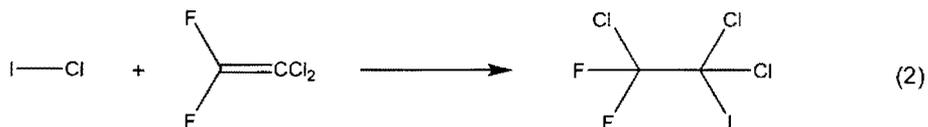
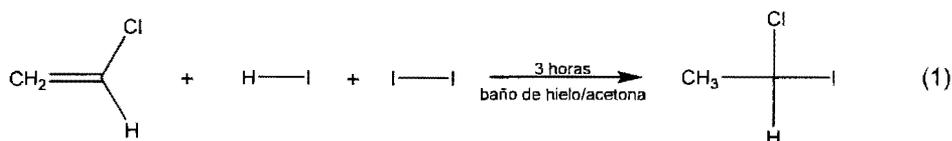
Se ha evidenciado^[28] también que cuando el yodo está unido a un carbono primario es menos efectivo en comparación con un yoduro de alquilo secundario o terciario. Por tanto, la formación de radicales libres centrados en un carbono primario producidos por adiciones cabeza-cabeza durante la propagación son indeseables en ITP pues pueden participar en reacciones de transferencia para formar este tipo de yodoalquilos. Lógicamente, la formación de estos compuestos tiende a disminuir la velocidad de intercambio.

Como ejemplos de buenos agentes de transferencia se puede citar, yodoformo,^[19, 21, 29] yoduro de 1-feniletileno,^[21, 30, 31] yodoacetato de vinilo,^[32] yodoacetato de etilo^[28, 33-35] y yodoacetonitrilo.^[21, 34, 36] Estos poseen un enlace lábil carbono-yodo, y el radical resultante es más estable que el radical proveniente de los iniciadores. Por ejemplo, en el yodoformo los átomos de yodo adyacentes promueven un marcado efecto inductivo en el radical resultante, lo que disminuye la energía de activación y permite que la velocidad de transferencia sea comparable a la velocidad de propagación. En otros casos, como el yoduro de 1-feniletileno,

yodoacetato de etilo y yodoacetato de vinilo, la delocalización por resonancia permite la estabilización del radical.

Síntesis de agentes de transferencia

Existe un gran número de compuestos yodados con uso potencial como agentes de transferencia de cadena. La síntesis de estos puede realizarse mediante 3 rutas diferentes: la adición de HI a un doble enlace vinílico, adición de ICl a fluoroalquenos, y la sustitución nucleofílica de un átomo de Cl o Br, esquema 1.4.



Esquema 1.4. Agentes de transferencia para ITP.

La síntesis de compuestos yodados mediante la adición de HI a monómeros vinílicos, en un principio, se utilizaba para la preparación de monoadductos para polimerización catiónica viviente de éteres vinílicos^[37, 38] y éteres vinílicos fluorados.^[39] Posteriormente, se sintetizaron con éxito monoadductos de estireno^[18, 31, 40] y (meta)acrilatos,^[21, 30, 39] que fueron empleados en polimerizaciones radicalicas controladas. Otro caso es la síntesis de 1-cloro-1-yodoetano (reacción 1 del Esquema 1.4) a partir de cloruro de vinilo,^[36, 41] que se empleó para ITP como se detalla en la patente US5455319.^[42]

La sustitución nucleofílica de moléculas cloradas o bromadas implica la reacción con una sal de yodo (comúnmente de sodio o potasio), basada en la reacción de Finkelstein^[43]

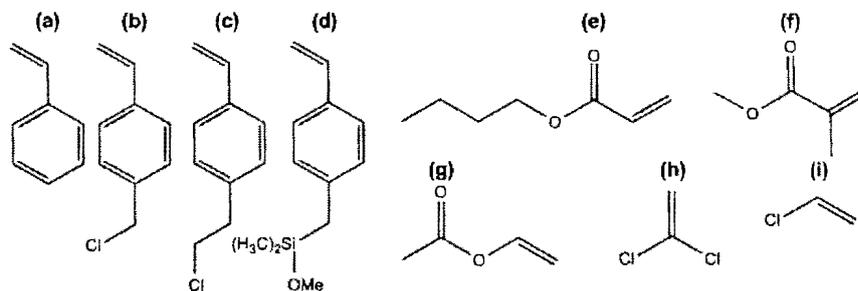
conocida en química orgánica desde 1910. En la referencia [32] se describe la síntesis del yodoacetato de vinilo por la reacción de cloroacetato de vinilo con yoduro de potasio (reacción 3 Esquema 1.4). De manera similar, Iovu y Matyjaszewski^[33] emplearon ésta ruta para la preparación de 2-yodopropanoato de metilo.

1.2.3 Monómeros

Desde que Tatemoto^[17] estudió la ITP como una técnica de polimerización para monómeros fluorados, se han explorado también otros monómeros no fluorados como estireno,^[18, 21, 31, 40] metacrilato de metilo,^[21, 44, 45] acrilato de metilo,^[21] acrilato de etilo,^[39] acrilato de n-butilo,^[20, 21, 46, 47] acetato de vinilo,^[33] cloruro de vinilo^[36, 42] y cloruro de vinilideno.^[22, 48]

El estireno y sus derivados son de los monómeros más estudiados en la ITP. Por ejemplo, Gaynor^[21] comparó la polimerización radicalica convencional iniciada por AIBN y peróxido de benzoilo (BPO) sin y con CTA a 70°C, empleando yoduro de 1-feniletileno. En este caso se obtuvieron bajos pesos moleculares y \bar{M} alrededor de 1.4; posteriormente, se optimizaron las condiciones de reacción variando la temperatura, así como las concentraciones de iniciador y agente; con tales condiciones se exploraron otros agentes de transferencia (ej. yodometano, yoduros de alquilo, yoduros de fenilo y yodoacetnitrilo) para observar su efecto sobre el control del peso molecular. Finalmente, se estudiaron de manera similar, el yoduro de 1-feniletileno en combinación con AIBN, la polimerización de acrilato de n-butilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, éste último sin éxito.

Kowalczuk^[49] estudió la polimerización de estireno con yoduro de bencilo, confirmando que tal reacción se llevaba a cabo de manera controlada. Teodorescu^[32] investigó sobre la ITP del estireno empleando yodoacetato de vinilo como agente de transferencia con lo que se obtuvo bajos pesos moleculares y valores de \bar{M} alrededor de 1.6. Entre otros monómeros estirénicos que se han polimerizado por ITP con éxito, se encuentran el cloruro de 4-vinilbencilo (b),^[46] 4-(clorometil)- α -metilestireno,^[46] 4-(cloroetil)estireno (c),^[46] 4-(dimetilmetoxisilil)metilestireno (d),^[46] 4-(dimetilmetoxisilil)- α -metilestireno.^[46]



Esquema 1.5. Ejemplos de monómeros empleados en ITP

En el caso de los monómeros acrílicos, existen pocos reportes de ITP,^[21, 44-46] Kakei reporta la polimerización de acrilato de n-butilo (e),^[46] empleando ácido yodoacético, así como de metacrilato de metilo (f)^[44] con yoduro de bencilo. Mientras que Dang^[45] publica que el yoduro de *tert*-butilo es un agente eficiente en la polimerización de metacrilato de metilo. Sin embargo, el estudio cinético para éstos monómeros sólo ha sido descrito por Gaynor^[21] empleando yoduro de 1-feniletileno, para la polimerización de acrilato de n-butilo, acrilato de metilo y metacrilato de metilo.

A diferencia de los monómeros estirénicos y acrílicos, el control de la polimerización de acetato de vinilo (g) por RDRP es problemático debido a la alta reactividad del radical propagante. Ueda reporta diversos intentos para la síntesis de poli(acetato de vinilo) por ITP, empleando yodoformo^[50, 51] y yodo-perfluorohexano,^[52] sin embargo, el primer caso exitoso es reportado hasta el 2003 por Iovu,^[33] donde se polimerizó utilizando yodoacetato de etilo, obteniendo un buen control del peso molecular y relativamente bajos valores de Đ.

Para el caso de los monómeros clorados, Bak^[36, 42] llevó a cabo la polimerización del cloruro de vinilo con 1-cloro-1-yodoetano como agente de transferencia. Mientras que Lacroix-Desmazes^[22, 48] estudió la copolimerización del sistema cloruro de vinilideno (h)/metacrilato de metilo en presencia de yoduro de 1-feniletileno, el copolímero resultante fue sometido a una segunda copolimerización con estireno, preparando poli((cloruro de vinilideno-*co*-metacrilato de metilo)-*b*-estireno), aportando evidencias sobre el carácter viviente presente de la polimerización ITP.

1.2.4 Ventajas y limitantes

La polimerización por ITP presenta ventajas sobre otras técnicas de RDRP, las más destacadas radican en los agentes de transferencia que se emplean, los cuales al ser compuestos yodados, generan fácilmente radicales por la ruptura homolítica del enlace carbono-yodo, lo que les permite presentar buenas velocidades de intercambio durante la polimerización.

Éstos agentes pueden ser sintetizados de manera relativamente sencilla a partir de un precursor clorado o bromado, o mediante la adición de ácido yodhídrico a un doble enlace, convirtiendo prácticamente a cualquier monómero vinílico en un precursor potencial de un agente de transferencia.

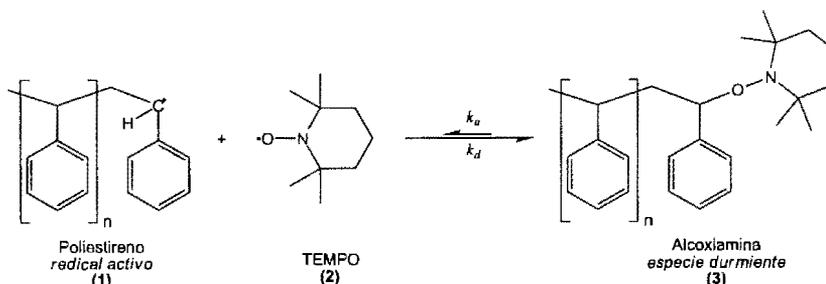
A pesar de lo anterior, la síntesis de polímeros por ITP también presenta limitantes, entre las cuales se encuentran las restricciones que pueden presentarse durante la síntesis de los agentes yodados, tal como la dificultad para realizar la sustitución nucleofílica en precursores donde el halógeno se encuentre unido a un carbono terciario, o la regla de Markonikov para la hidrohlogenación de dobles enlaces; sin embargo, tales restricciones pueden evitarse seleccionando una ruta adecuada de síntesis.

Además, debe mencionarse que los compuestos yodados son sensibles a la radiación UV y al calor, y presentan la tendencia a descomponerse aún en condiciones controladas de almacenamiento.

1.3 Polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMP)

1.3.1 Mecanismo

La polimerización radicalica mediada por nitroxidos se basa en la capacidad de los radicales libres estables de tipo nitroxido (como el TEMPO) para reaccionar reversiblemente con el radical centrado en carbono de las cadenas propagantes, Esquema 1.6. Esta reacción disminuye dramáticamente la concentración de radicales libres propagantes. Esto aunado a la incapacidad de los nitroxidos para iniciar nuevas cadenas propagantes produce cortos períodos de actividad alternados con largos períodos de inactividad de las cadenas lo que disminuye la posibilidad de que éstas reaccionen entre si produciendo su mutua desactivación. La conducción de este tipo de reacción en condiciones apropiadas da como resultado polímeros con un excelente \bar{M}_w y un peso molecular predeterminado por la cantidad molar de nitroxido con respecto al monómero.

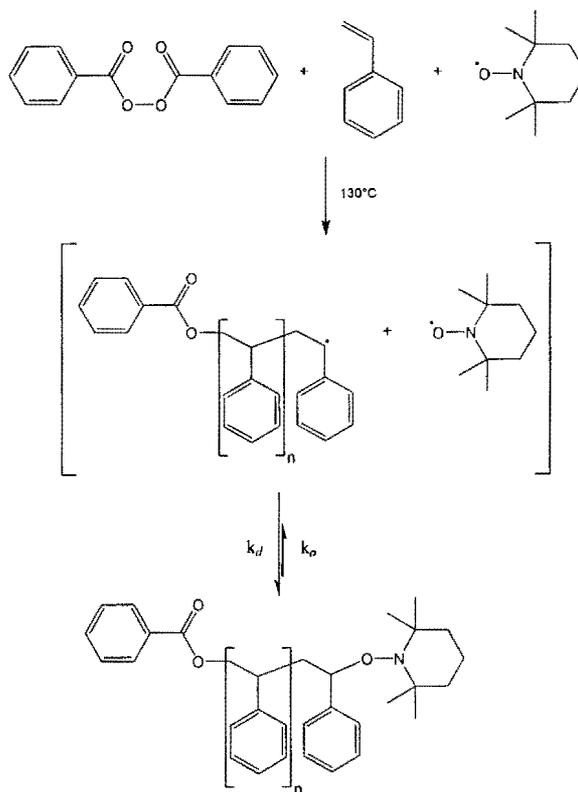


Esquema 1.6. Terminación reversible en la polimerización mediada por nitroxidos.

La polimerización NMP tiene sus orígenes en el estudio sobre captura de radicales de Rizzardo et al., a principios de la década de los 80's. En éste primer acercamiento, se reportó^[53, 54] que a bajas temperaturas (40-60°C), los nitroxidos como el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), (Especie 2 en el Esquema 1.6), reaccionan con radicales centrados en carbono (Especie 1 en el Esquema 1.6). Las alcoxiaminas resultantes (Especie 3 en el Esquema 1.6) son estables a tales temperaturas, actuando como trampa de radicales. Aplicando el mismo concepto a temperaturas mayores (80-100°C), se sintetizaron oligómeros, principalmente con acrilatos y nitroxidos similares al TEMPO.^[23] A pesar del pobre control en tales polimerizaciones, éste trabajo sentó los fundamentos de importantes estudios subsecuentes.

Es hasta 1993, que Georges ^[24] muestra que aumentando la temperatura por arriba de 100°C y empleando TEMPO en presencia de peróxido de benzoilo como iniciador, se puede producir poliestireno con baja Đ. Los dos factores clave que condujeron al éxito de la investigación de Georges fueron la temperatura y, la presencia de iniciador. Efectivamente a bajas temperaturas, los nitróxidos actúan como inhibidores de la polimerización, mientras que a temperaturas elevadas actúan como iniciadores con la particularidad de que los nitróxidos no tienen la capacidad de adicionarse directamente sobre el doble enlace de los monómeros para generar radicales propagantes.

En estos sistemas, el iniciador se disocia térmicamente para generar radicales iniciantes que dan lugar a las cadenas propagantes, las cuales forman rápidamente alcoxiaminas al reaccionar con el TEMPO. El enlace carbono-oxígeno formado es lo suficientemente débil a esa temperatura para disociarse reversiblemente, estableciendo así el equilibrio activación-desactivación (también denominado, terminación reversible) entre las especies durmientes y las cadenas activas, ver Esquema 1.7.



Esquema 1.7. Primera polimerización por NMP, realizada por Georges.^[24]

Después de la publicación de Georges, otros grupos de investigación emprendieron estudios de la química y cinética de la polimerización radicalica mediada por nitróxidos. A continuación se citan algunas de las contribuciones más importantes.

Georges *et al.* se enfocaron en elucidar la cinética y fundamentos de la iniciación bimolecular de estireno con BPO y TEMPO, el rol del exceso de nitróxido,^[55] el efecto de la iniciación térmica,^[56, 57] el mecanismo y cinética^[58-60] así como el mejoramiento de la velocidad de reacción.^[61, 62]

Matyjaszewski *et al.* centraron sus estudios en los aspectos prácticos, fundamentos y mecanismos,^[63-65] así como en la síntesis de copolímeros en bloques bien definidos, y copolímeros injertados.^[66, 67]

Fukuda *et al.* concentraron su investigación en los fundamentos cinéticos de polimerizaciones iniciadas unimolecularmente, mediante simulaciones de NMP;^[68-71] también llevaron a cabo determinaciones de constantes de velocidad por cromatografía por permeación en gel (SEC).^[72-74]

Fisher *et al.* introdujeron los conceptos del efecto del radical persistente en NMP,^[75, 76] definieron los criterios de control y carácter viviente para las polimerizaciones por NMP,^[77] diseño y síntesis de nitróxidos fosforados más efectivos que el TEMPO,^[78] estudios sobre la cinética de las reacciones cruzadas entre el radical centrado en carbono y los radicales nitróxidos.^[79, 80]

Hawker *et al.* examinaron el efecto de la variación estructural en la eficiencia en un diversas alcoxiaminas (iniciadores unimoleculares) basados en TEMPO,^[81] estudiaron el efecto de agentes acilantes como aditivos aceleradores de la polimerización,^[82] así como la síntesis de arquitecturas macromoleculares complejas como polímeros en estrella, hiperramificados y dendríticos, así como copolímeros en bloques y copolímeros injertados.^[83-86]

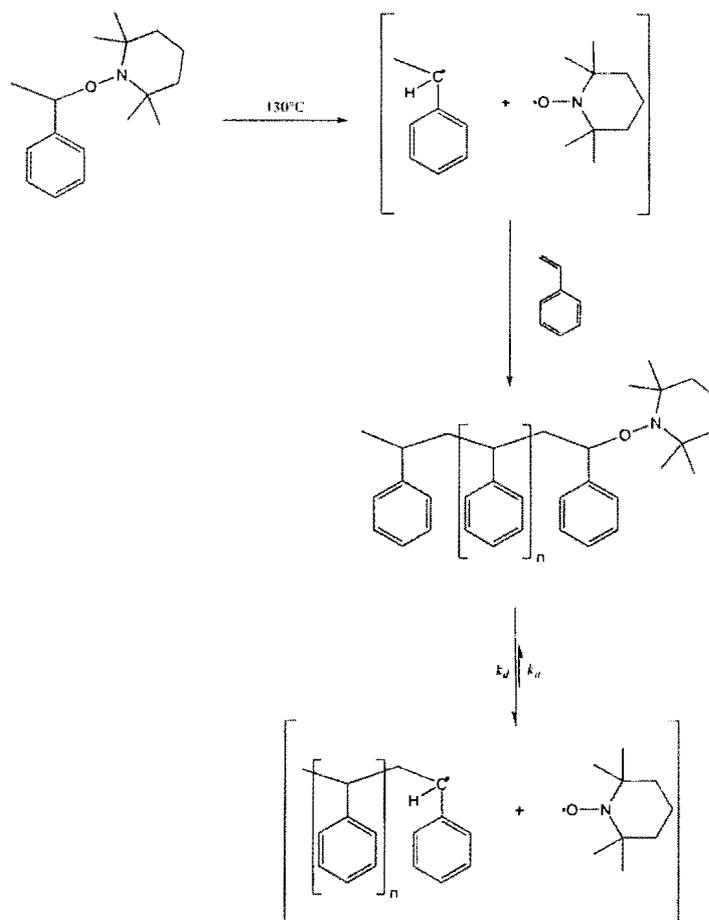
1.3.2. Tipos de iniciadores

Iniciadores bimoleculares

En NMP se pueden emplear 2 enfoques para la iniciación de la polimerización. En el primero, se emplean el nitróxido y un iniciador (AIBN o BPO) para generar radicales libres. Este enfoque es conocido como “*iniciación bimolecular*”, fue empleado por primera vez por Georges^[24] et al. (ver Esquema 1.7). En éste método, el iniciador se descompone en radicales iniciantes altamente reactivos, los cuales reaccionan con el monómero generando cadenas propagantes. Entonces, el radical nitróxido forma un enlace lábil (C-O) con las cadenas propagantes, formando alcoxiaminas *in situ*. Como ya se ha mencionado, el enlace carbono-oxígeno es lo suficientemente débil para disociarse reversiblemente, estableciendo el equilibrio activación-desactivación.

Iniciadores unimoleculares

El segundo método utiliza sólo una molécula iniciadora (de ahí el nombre de “*unimolecular*”) denominada alcoxiamina que por disociación genera 2 radicales. Uno de los cuales debe ser muy reactivo para iniciar la polimerización; mientras que el otro es un radical estable. El enlace C-O de la alcoxiamina es térmicamente inestable, por lo que se descompone por calentamiento para regenerar ambos radicales (Esquema 1.8). Este enfoque fue empleado por primera vez por Matyjaszewski^[65] y Fukuda^[87] prácticamente al mismo tiempo. La ventaja de éste método es que la estructura de los polímeros preparados puede ser controlada. Debido a que el iniciador unimolecular contiene tanto al radical iniciante como al nitróxido en perfecta estequiometría, el número de sitios iniciantes por polimerización es conocido, por lo tanto, el peso molecular puede controlarse de manera más precisa.



Esquema 1.8. Iniciación unimolecular en NMP empleando una alcoxiamina.

1.3.3. Agentes de control; nitróxidos y alcoxiaminas

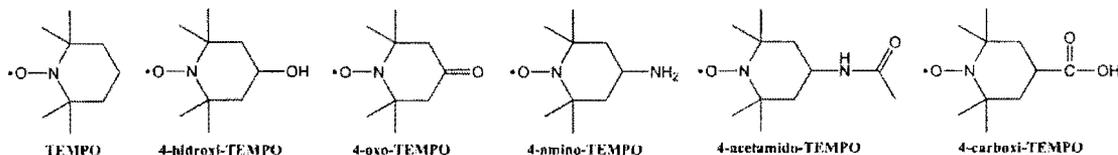
El grado de control sobre un sistema NMP, depende fuertemente de la estructura del radical estable. El TEMPO y sus derivados sustituidos (Esquema 1.9), y sus respectivas alcoxiaminas son conocidos por controlar eficientemente la polimerización de monómeros estirénicos y sus derivados, lo que condujo a la síntesis de polímeros y copolímeros de estructura bien definida; sin embargo, su aplicación con otros monómeros es menos exitosa.

Para superar las limitaciones del TEMPO y sus derivados, comúnmente referidos como la primera generación de nitróxidos, surgió una serie de nitróxidos de segunda generación^[88-91] con distintas características estructurales, son acíclicos y poseen hidrógeno

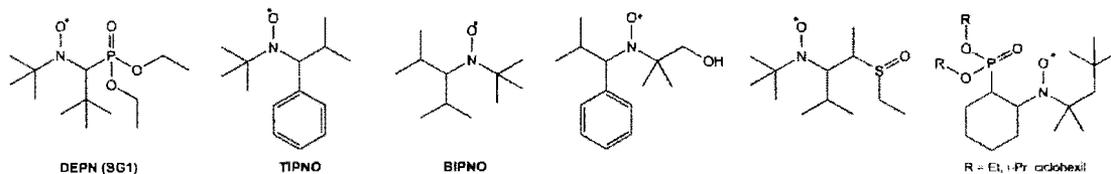
en uno de los carbonos adyacentes al nitrógeno, contrario a los dos carbonos cuaternarios que poseen sus predecesores; se muestran ejemplos de estos nitróxidos en el Esquema 1.10.

Así mismo, se han sintetizado alcoxiaminas que incorporan nitróxidos de ambas generaciones, por diversas rutas^[92] como los mostrados en el Esquema 1.11. Estas alcoxiaminas han permitido sintetizar copolímeros con arquitecturas más complejas.

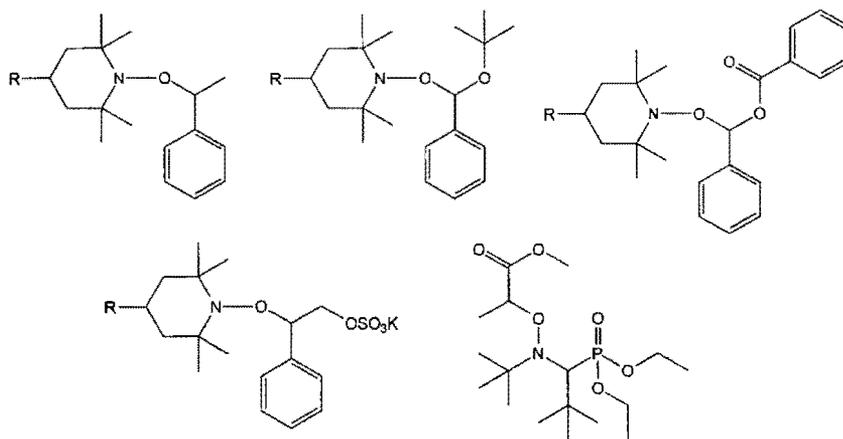
Otro enfoque para mejorar el control en polimerizaciones por NMP, en específico las mediadas por TEMPO, ha sido la adición de aditivos como ácido canforsulfónico,^[61, 62, 93-95] p-toluensulfonato de 2-fluor-1-metil-piridinio,^[61] anhídridos^[82] y ciertos ácidos orgánicos^[96] que han mostrado mejorar la velocidad de polimerización NMP de estireno.



Esquema 1.9. Ejemplos de nitróxidos de primera generación (TEMPO y sus derivados).



Esquema 1.10. Ejemplos de nitróxidos de segunda generación.



Esquema 1.11. Ejemplos de alcoxiaminas.

1.3.4. Ventajas y limitantes

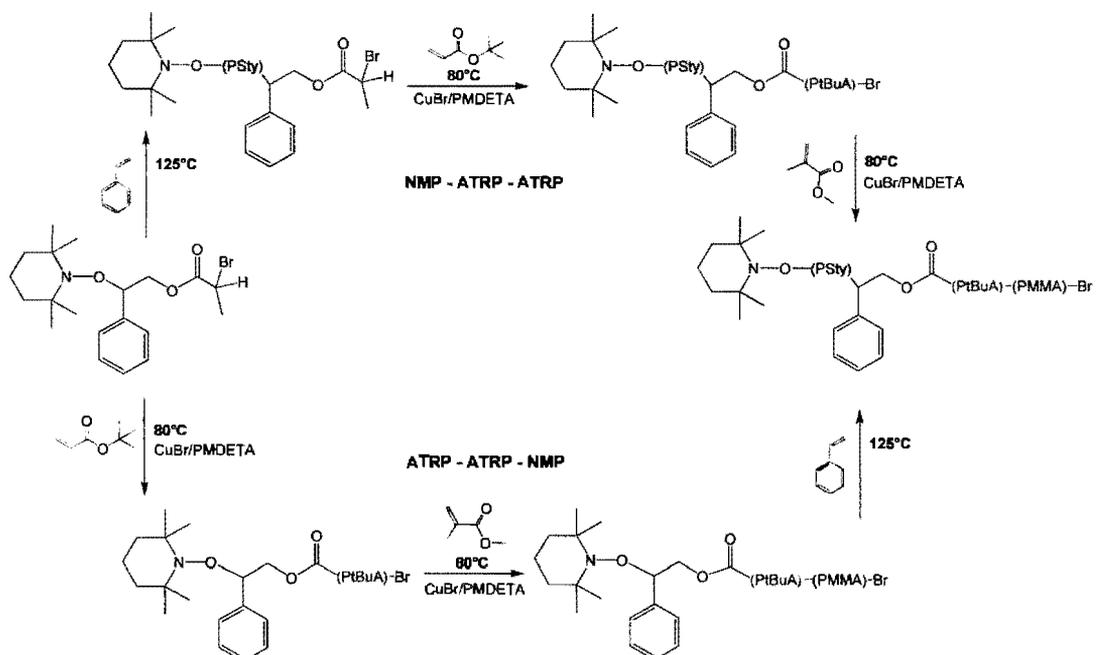
La polimerización radicalica mediada por nitroxidos es un mecanismo muy atractivo por ser libre de metales, lo que lo hace un mecanismo relativamente limpio. Los polimeros y copolimeros producidos por NMP son incoloros, e inodoros por lo que no necesitan someterse a complejos procesos de purificación, como la remoción final del grupo azufrado en el caso de RAFT, o del grupo metálico del catalizador en ATRP.

Entre los inconvenientes de la polimerización NMP se encuentra la restricción hacia cierto tipo de monómeros, en especial cuando se emplea TEMPO como agente de control. Así también, las altas temperaturas requeridas para iniciar la polimerización pueden considerarse como desventaja. Sin embargo, el desarrollo de nuevos nitroxidos, la síntesis de alcoxiaminas que incorporan diferentes funcionalidades, e incluso la combinación con otros mecanismos de polimerización controlada como se indica en la siguiente sección, abre nuevas posibilidades a la síntesis de polimeros y copolimeros novedosos con arquitectura bien definida mediante polimerización por NMP.

1.4 Sistemas duales para polimerización radicalica por desactivación reversible

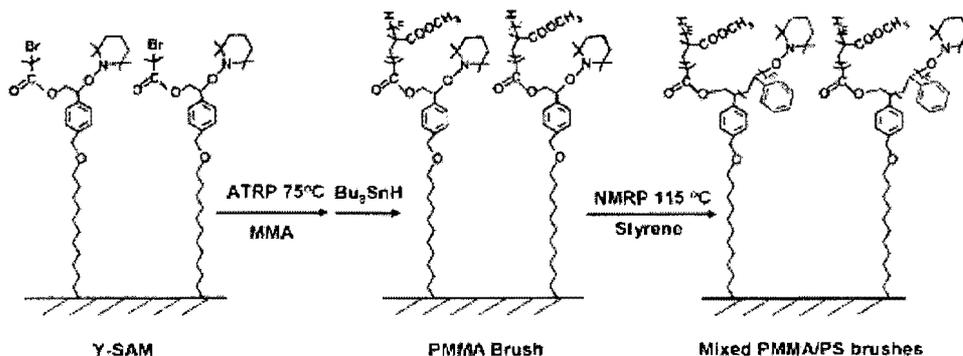
La constante búsqueda por producir materiales avanzados con nuevas o mejores propiedades, promueve la búsqueda de nuevas técnicas para obtener arquitecturas macromoleculares más complejas y mejor controladas como por ejemplo estructuras tipo Aggreca.^[97] Éstas últimas no pueden ser obtenidas mediante las actuales técnicas de RDRP debido a las limitantes inherentes a cada sistema. Sin embargo, el uso de sistemas duales, es decir, la combinación de dos, e incluso más, técnicas de RDRP en una molécula multifuncional permite combinar las ventajas de las técnicas para crear polímeros complejos. Algunos de los ejemplos ya publicados en los que se combinan dos o más métodos son comentados a continuación.

Entre los pioneros que tomaron ventaja de lo anterior se encuentra Hizal^[98] quien reportó la síntesis de un copolímero poli(estireno-*b*-acrilato de *tert*-butilo-*b*-metacrilato de metilo), con peso molecular controlado y \bar{D} menores de 1.35, partiendo de un iniciador difuncional asimétrico (Esquema 1.12), en 2 rutas distintas ATRP-ATRP-NMP y NMP-ATRP-ATRP.



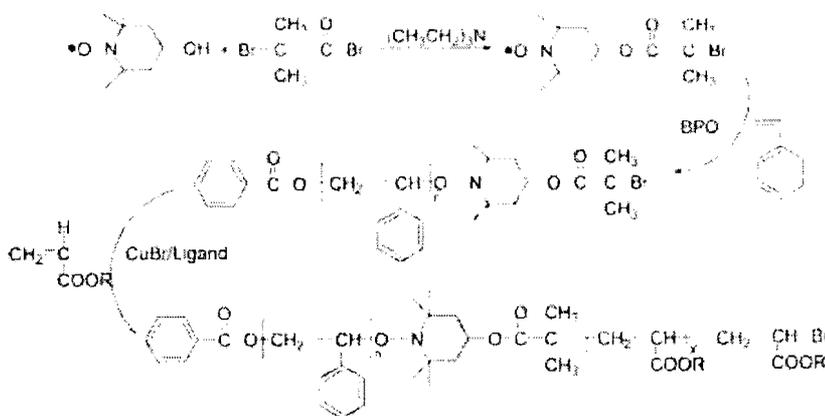
Esquema 1.12. Síntesis de poli(estireno-*b*-acrilato de *tert*-butilo-*b*-metacrilato de metilo) a partir de un iniciador difuncional ATRP/NMP.

En 2003, Zhao^[99] injertó poli(metacrilato de metilo) y poli(estireno) mediante ATRP y NMP sobre una monocapa auto-ensamblada de octadecil-tricloro-silano, con terminaciones funcionalizadas con un átomo de bromo y un grupo nitróxido. En este caso, se polimerizó metacrilato de metilo mediante ATRP y estireno empleando NMP, como se muestra en el Esquema 1.13.



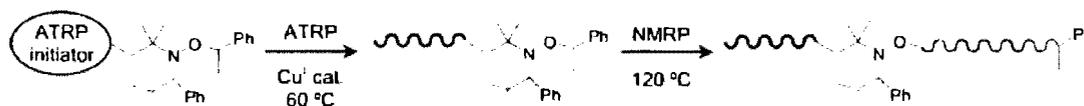
Esquema 1.13. Síntesis de copolímeros de injerto por ATRP/NMP sobre una monocapa auto-ensamblada de octadecil-tricloro-silano.

Shi,^[100] sintetiza un nitróxido funcionalizado con un grupo bromado iniciante en ATRP, el cual empleó para polimerizar estireno iniciando con peróxido de benzoilo. El poliestireno obtenido se utilizó como macroiniciador para ATRP de acrilato de metilo y acrilato de etilo, produciendo copolímeros en bloques eficientemente, ver Esquema 1.14.



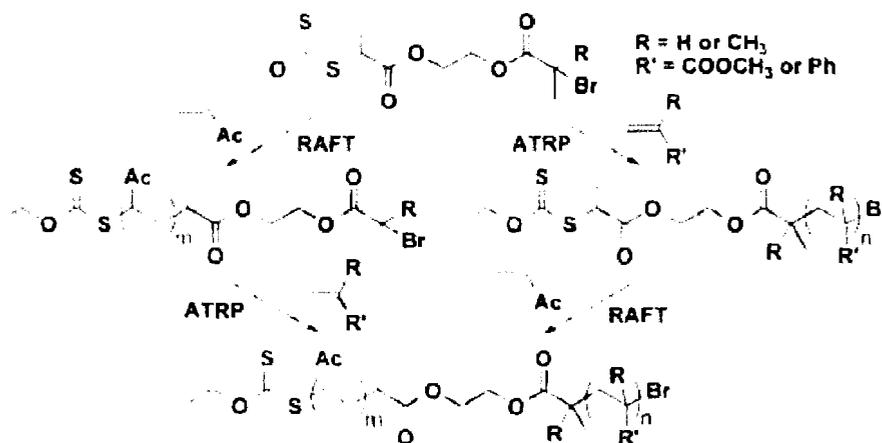
Esquema 1.14. Síntesis de un nitróxido funcionalizado con Br, y su utilización en polimerizaciones por NMP/ATRP.

El iniciador difuncional (ATRP/NMP) mostrado en el Esquema 1.15 fue reportado por Ruehl.^[101] En este caso, el grupo α -bromóéster del iniciador fue utilizado para iniciar la polimerización de metacrilato de metilo ($D = 1.34$); el polímero resultante fue utilizado en una segunda etapa como iniciador para NMP en la síntesis de un bloque de poliestireno empleando la alcoxiamina terminal.



Esquema 1.15. Secuencia de copolimerización para el iniciador difuncional reportado por Ruehl.

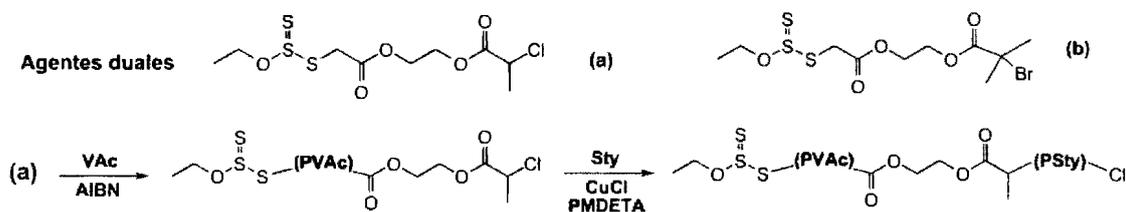
Matyjaszewski^[102] publicó el primer estudio donde la polimerización es controlada por un dibromotritiocarbonato sintetizado para realizar polimerizaciones ATRP y RAFT, simultáneas o independientes, de estireno y (meta)acrilatos. En otra publicación,^[103] reportó la síntesis de poli(acetato de vinilo-*b*-estireno), poli(acetato de vinilo-*b*-acrilato de metilo), poli(acetato de vinilo-*b*-metacrilato de metilo) con valores de D menores de 1.25, empleando el bromoxantato mostrado en el Esquema 1.16.



Esquema 1.16. Secuencia de copolimerización para la polimerización ATRP/RAFT empleando un bromoxantato.

En el mismo año, Tong^[104] sintetizó poli(acetato de vinilo-*b*-estireno) empleando los dos compuestos difuncionales mostrados en el Esquema 1.17. Estos contienen un átomo de halógeno y un grupo xantato en su estructura. El átomo de halógeno se utilizó para iniciar la

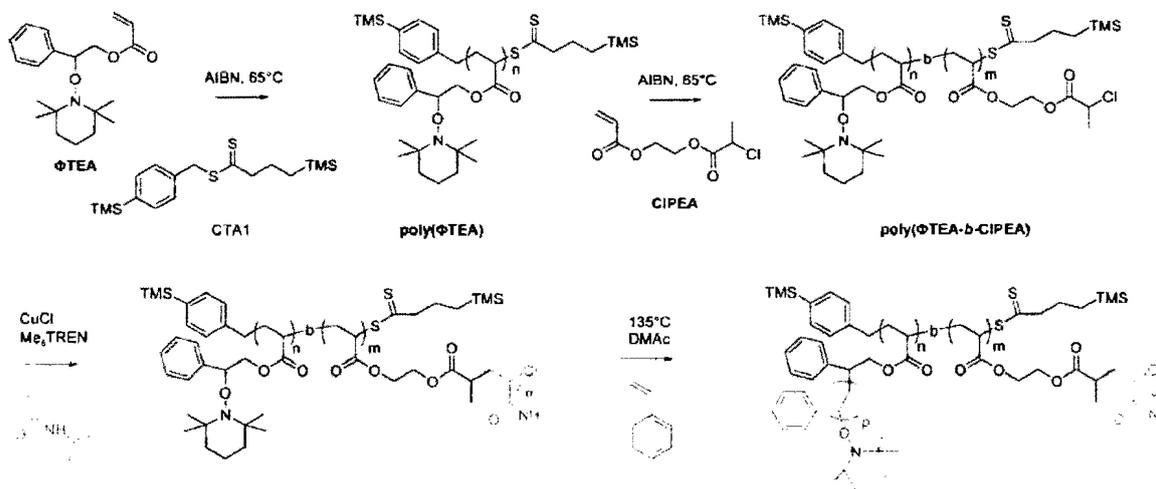
polimerización de estireno por ATRP, mientras que el xantato fue empleado para polimerizar el acetato de vinilo. Se probaron tanto la ruta ATRP-RAFT, como RAFT-ATRP.



Esquema 1.17. Síntesis de poli(acetato de vinilo-*b*-estireno) mediante ATRP/RAFT.

En el 2009, Matyjaszewski^[105] publicó un estudio más exhaustivo sobre la preparación de copolímeros en bloques por combinación de la polimerización RAFT de *N*-vinilpirrolidona, con posterior polimerización por ATRP del estireno y (meta)crilatos con la ayuda de diversos cloroxantatos.

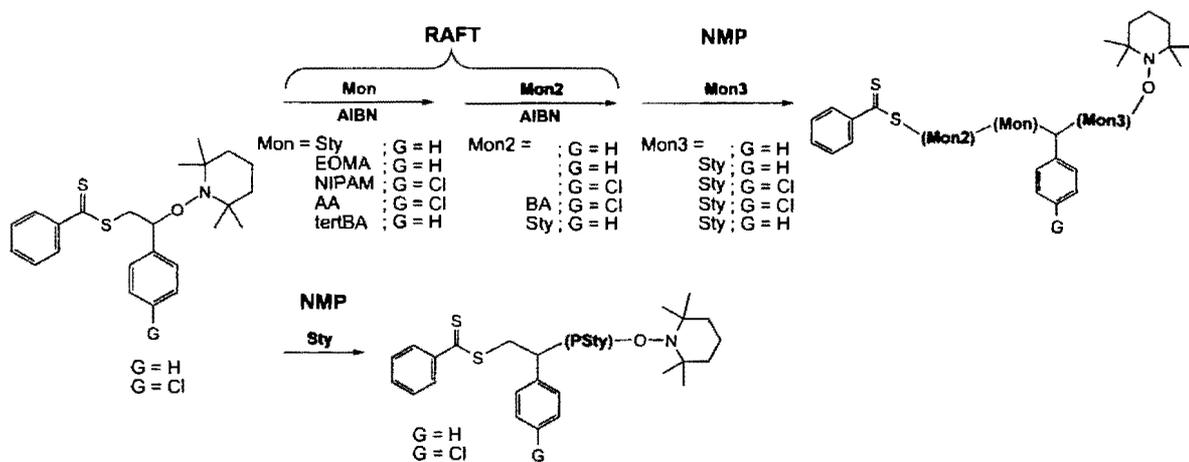
Zehm,^[106] describió la utilización de monómeros funcionales para la preparación de una serie de polímeros amfifílicos mediante una secuencia de polimerizaciones RAFT-ATRP-NMP. La síntesis de poli((Φ TEA-*g*-PS)-*b*-(CIPEA-*g*-NIPAM)) se muestra en el Esquema 1.18.



Esquema 1.18. Síntesis de copolímero amfifílico, doble peine, en bloque poli((Φ TEA-*g*-PS)-*b*-(CIPEA-*g*-NIPAM)) por polimerización en secuencia RAFT, ATRP y NMP.

St-Thomas,^[107] reportó los dos primeros *inifer's* (iniciadores/agentes de transferencia de cadena) que combinan grupos ditiobenzoato y alcoxiamina, que se emplearon para la

polimerización de estireno mediante RAFT/NMP. En este caso se prepararon poli(N-isopropilacrilamida) o poli(metacrilato de óxido de etileno) por RAFT. Luego fueron extendidos mediante NMP para agregar un bloque de poliestireno, Esquema 1.19.



Esquema 1.19. Síntesis de copolímeros en bloques empleando agentes duales RAFT/NMP.

1.4.1. ITP/NMP como nuevo sistema dual de polimerización radicalica viviente

Los materiales desarrollados por RDRP gradualmente están encontrando cabida en aplicaciones comerciales. Como el caso de los copolímeros basados en acrilatos y otros monómeros polares, que pueden aplicarse como elastómeros termoplásticos. Tales materiales son empleados como adhesivos y sellantes, en industrias como la automotriz, eléctrica y médica. También pueden aplicarse como termoplásticos vulcanizados, en flexografía, para fabricar vialetas, lubricantes, geles y recubrimientos. Incluso pueden emplearse en aplicaciones más sofisticadas, como en empaque de columnas cromatográficas especializadas e incluso en liberación controlada de fármacos.

Otros materiales destacables son los copolímeros anfífilicos, estos son copolímeros en bloques que presentan un segmento hidrofílico y pueden emplearse eficientemente como surfactantes, e incluso en productos de salud y belleza como dispersantes de pigmentos o aditivos.

Los copolímeros en bloque, AB o ABC, con segmentos de longitud controlada con precisión, al auto-ensamblarse a escalas nanométricas tienen enorme utilidad para aplicaciones que van desde elastómeros termoplásticos, soporte para catalizadores, celdas fotovoltaicas poliméricas, y medios nanoporosos. Otras aplicaciones potenciales incluyen los microelectrónicos, optoelectrónicos, membranas poliméricas, sensores y componentes en dispositivos para microfluidos. Los polímeros preparados por RDRP son adecuados para aplicaciones biomédicas, como componentes en ingeniería de tejidos, marcaje y dirección de enzimas, entre muchas otras.

Como se mostró en el apartado anterior, una manera novedosa de obtener éstos materiales es la combinación de diferentes mecanismos de RDRP; dentro de éstas técnicas la menos explorada es la polimerización por transferencia de yodo, que ha sido tema de muy pocas publicaciones a pesar de sus ventajas sobre otros mecanismos. Ventajas como el control de la polimerización de monómeros altamente polares, que no puede realizarse por nitróxidos, en específico empleando TEMPO. Pero que a su vez, tiene limitaciones al polimerizar secuencialmente monómeros para preparar copolímeros en bloques debido a que presentan baja funcionalidad en el grupo terminal, mientras que las alcoxiaminas terminadas en TEMPO se ha demostrado que presentan buena eficiencia en la formación de copolímeros en bloques.

Es por esto, que el objetivo de éste trabajo es la síntesis por primera vez en la literatura de agentes duales materializados por una alcoxiamina funcionalizada con un átomo de yodo. Así como la utilización de estas moléculas para preparar copolímeros en bloques compuestos por un segmento a partir de un monómero acrílico y un segundo bloque estirénico.

Los agentes NI permiten combinar los mecanismos ITP y NMP, a través de los cuales fue posible obtener copolímeros en bloques de acrilato de n-butilo, acrilato de *tert*-butilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo con monómeros estirénicos como el propio estireno y el 4-estirensulfonato de sodio.

CAPÍTULO 2

Metodología experimental

2.1 Reactivos

El estireno (Sigma-Aldrich, 99.9 %) fue tratado con sodio metálico y destilado a presión reducida. El acrilato de n-butilo (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %), acrilato de *tert*-butilo (Sigma-Aldrich, 98 %), metacrilato de metilo (Sigma-Aldrich, 99 %) se desecaron empleando hidruro de calcio y luego fueron destilados con presión reducida. El acetato de vinilo (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %) fue purificado con hidruro de calcio y destilado. El 4-estirensulfonato de sodio (Sigma-Aldrich, 98 %) fue utilizado sin purificación.

El 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) fue recrystalizado de una solución saturada de AIBN en etanol caliente. El AIBN recuperado se lavó con etanol frío y secado a temperatura ambiente. El 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO, Sigma-Aldrich, 98 %) y el yodo (Sigma-Aldrich, ≥ 99.8 %) fueron purificados por sublimación-recrystalización a vacío. Todos los reactivos fueron almacenados a bajas temperaturas (< 0 °C).

2.2 Síntesis de agentes de control

La síntesis de los agente difuncionales **NI** se llevó a cabo en tubos de vidrio de borosilicato, con capacidad de 6mL. Los reactivos se pesaron y mezclaron hasta obtener una mezcla homogénea dentro de los tubos, entonces se desgasificaron mediante 3 ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento. El sellado del tubo se realizó bajo vacío con una flama de gas/oxígeno.

NI₁. En una reacción típica para sintetizar el agente de control **NI₁** se preparó una mezcla conteniendo TEMPO (132mg, 0.85mmol), yodo (107mg, 0.85mmol) y estireno (1.77g,

17.01mmol), en un tubo el cual sellado y calentado a 60°C durante 24 h. Al final de este período no se observó un cambio significativo del color rojizo inicial.

NI₂. Para el caso del agente NI₂, se calentó una mezcla conteniendo TEMPO (155mg, 0.99mmol), yodo (126mg, 0.99mmol) y acetato de vinilo (1.7g, 19.76mmol) a 60°C por 24 h dentro de un tubo sellado, durante la reacción la solución se tornó opaca, sin un cambio notorio del color rojo oscuro inicial.

El calentamiento de la mezcla de reacción se realizó por inmersión en un baño de aceite a la temperatura seleccionada. Una vez transcurridas las 24 h, el tubo se colocó en un baño de hielo para detener la reacción. Una vez enfriado, se filtró la solución utilizando un filtro con poro de 0.2μ para remover sólidos y luego se almacenó a una temperatura menor de 0°C hasta su utilización.

2.3 Síntesis de polímeros

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo en tubos de vidrio de borosilicato, dando un tratamiento similar a las soluciones empleadas en la síntesis de los agentes de control con el objeto de eliminar trazas de oxígeno.

Una vez que las reacciones de polimerización fueron concluidas, los tubos fueron abiertos y su contenido fue disuelto con un disolvente afín al polímero, y goteado en un exceso de disolvente no afín al polímero para su precipitación. La mezcla de solventes fue retirada del polímero precipitado mediante decantación y el sólido fue redisolto para realizar una segunda precipitación para remover adecuadamente trazas de monómero residual. Las muestras de polímero fueron recuperadas por filtración y secadas a presión reducida durante 2 o 3 días. El peso del polímero seco fue utilizado para calcular la conversión de monómero.

2.3.1. Procedimiento general para la polimerización por transferencia de yodo

La polimerización por ITP de estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, acrilato de *tert*-butilo y acetato de vinilo se llevaron a cabo en masa. En una reacción típica, se introdujeron en el tubo de vidrio un total de 2.5g de monómero, AIBN y el agente de control disuelto (NI₁ en estireno, NI₂ en acetato de vinilo), en las proporciones preestablecidas. Entonces, se calentó el tubo a 60°C durante el tiempo definido. El polímero fue aislado por precipitación y tratado como se describe arriba.

A partir de la masa del polímero aislado y de la composición calculada mediante los espectros de H¹NMR, se calculó la conversión de monómero de la siguiente manera,

$$Conversión_{Mon} = \frac{(Composición_{Mon} \text{ en } H^1NMR) * (masa \text{ del polímero aislado})}{masa \text{ inicial}_{Mon}}$$

Para el caso de los pesos moleculares teóricos, estos fueron calculados a partir de la conversión, de las masas iniciales de monómero, comonómero y del número de moles de agente NI.

$$Mn_{teo} = \frac{(Conv_{Mon} * Masa \text{ inicial}_{Mon}) + (Conv_{Comon} * Masa \text{ inicial}_{Comon})}{moles \text{ iniciales}_{Agente \text{ NI}}}$$

2.3.2. Procedimiento general para la formación de copolímeros por NMP

Para la NMP, se empleó como macroiniciador a los polímeros con terminaciones alcoxiamina sintetizados por ITP. Para ello se calentó a 120°C una solución al 15 % w/w de macroiniciador en estireno durante el tiempo establecido.

En el caso de estos copolímeros la conversión se calculó por gravimetría. Mientras que los pesos moleculares teóricos se calcularon partiendo del peso molecular del macroiniciador correspondiente y de la conversión de estireno en relación con los moles de macroiniciador introducidos en la reacción, de manera que,

$$Mn_{teo} = Mn_{Macroiniciador} \frac{(Conv_{Estireno} * Masa\ inicial_{Estireno})}{moles\ iniciales_{Macroiniciador}}$$

Para el caso de la copolimerización con 4-estirensulfonato de sodio, el copolímero se preparó calentando a 120°C durante un tiempo determinado una solución en dimetilacetamida conteniendo 5 % w de macroiniciador y 5 %w de 4-estirensulfonato de sodio.

2.4 Caracterización

2.4.1. Cromatografía por permeación en gel (SEC)

En éste trabajo la determinación del peso molecular promedio en número (M_n) y la \bar{M}_w se determinaron por Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC). Para ello se utilizó un equipo Hewlett-Packard (HPLC serie 1100) acoplado a un detector UV y un detector de índice de refracción (IR), empleando 2 configuraciones de columnas. En la primera configuración, una columna PL-Gel mixta de 1,000-4'000,000 y en un segundo caso, mediante un sistema en serie compuesto por 3 columnas PL-Gel (103,105 y 106°A) de 200-40'000,000. En ambos casos la fase móvil fue tetrahidrofurano con una velocidad de flujo de 1mL/min. Las muestras se midieron a una temperatura de 40 °C y una concentración de 1mg/mL.

En todas las muestras, los pesos moleculares relativos a poliestireno lineal M_n y M_w así como la \bar{M}_w aparente fueron determinados mediante una curva de calibración de estándares comprados a Polymer Lab. Las constantes de Mark-Houwink utilizadas para el cálculo del peso molecular fueron $K=14.1 \times 10^{-5}$, $\alpha=0.7$.

2.4.2. Resonancia magnética nuclear (NMR)

Los espectros de NMR fueron obtenidos en un equipo JEOL operando a 300MHz, y en algunos casos específicos, con un equipo Bruker que opera a 500MHz. Las muestras se analizaron en el disolvente deuterado adecuado, $CDCl_3$ en la mayoría de los casos.

2.4.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Las muestras de polímero se analizaron en pastillas de KBr con un espectrofotómetro de infrarrojo 710/FTIR Magna 500 Nicolet, con una resolución de 40cm^{-1} , con 30 barridos.

2.4.4. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

Las imágenes por SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido por transmisión de campo (JEOL JSM-7401F). El procedimiento general para la preparación de las muestras consiste en la formación de una película fina por evaporación de solvente sobre una platina de cobre, a partir de una solución de 0.5 a 2mg/mL de polímero en THF/H₂O en la mayoría de los casos. La película formada es recubierta con una capa de aleación oro/paladio, previo al análisis.

Las imágenes por STEM de las muestras se obtuvieron en el mismo equipo en modo de transmisión, para ello las muestras fueron teñidas con vapores de tetraóxido de rutenio (Vitali^[108]).

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión

En ésta sección se describe la síntesis de 2 agentes difuncionales, referidos como agentes NI, el primero basado en estireno (NI₁) y un segundo sintetizado a partir de acetato de vinilo (NI₂). Con los que se exploró la homopolimerización de estireno, acrilato de n-butilo, acrilato de *tert*-butilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo, bajo condiciones típicas de ITP.

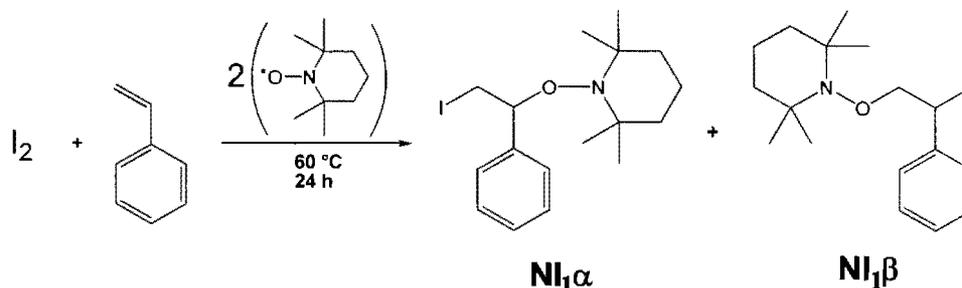
A continuación, en una segunda parte se seleccionaron algunos de estos homopolímeros, que son en realidad polímeros funcionalizados con una alcoxiamina, para preparar copolímeros en bloques con estireno mediante NMP; calentando las macroalcoxiaminas a una temperatura de 120 °C en presencia de estireno.

Finalmente, para mostrar la versatilidad del sistema NI se realizó la síntesis directa de copolímeros anfifílicos mediante NMP con 4-estirensulfonato de sodio a partir de polímeros de etapas anteriores.

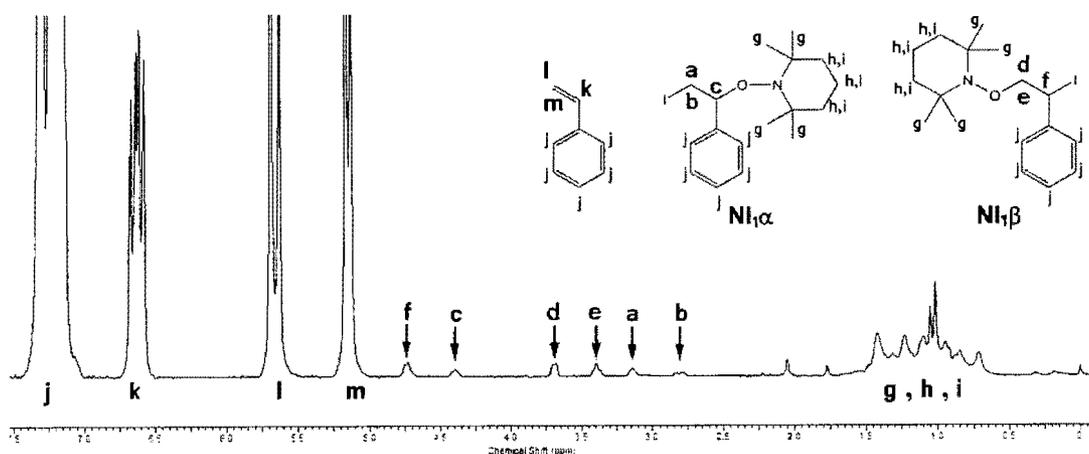
3.1 Síntesis de agente de control NI₁

La síntesis de alcoxiaminas funcionalizadas con halógenos fue reportada por Kobatake^[109] en 1998, quien obtuvo aductos con bromo y cloro a través la reacción de estireno con una sal de oxoamonio en tetracloruro de carbono. Estos aductos fueron empleados como iniciadores unimoleculares para la polimerización mediada por nitróxidos de estireno.

Empleando una ruta de síntesis similar se obtuvo el agente de control NI₁. La reacción entre el estireno y la sal de oxoamonio formada *in situ* por el contacto entre el TEMPO y el yodo. Ésta reacción fue llevada a cabo empleando cantidades equimolares de yodo y TEMPO en exceso de estireno (relación molar $[I_2]/[TEMPO]/[Estireno]=0.5/1/20$) a una temperatura de 60°C, por 24 h como se muestra en el Esquema 3.1.

Esquema 3.1. Síntesis de agente de control Ni₁.

Basado en lo reportado por Kobatake^[109], así como en reportes de alcoxiaminas^[110] y moléculas yodadas^[111] de estructuras similares, se obtuvieron evidencias en el espectro de H¹NMR de los 2 isómeros posicionales, **Ni₁α** y **Ni₁β**, como se muestra en la Figura 3.1, el átomo de carbono quiral (estereogénico) induce la no equivalencia de los protones **a** y **b** que corresponden a los protones diastereotópicos adyacentes al átomo de yodo en la molécula **Ni₁α**. La señal **c** corresponde al protón bencílico. Las señales **d** y **e** corresponden a los protones diastereotópicos, de la molécula **Ni₁β**, en posición α al átomo de oxígeno del TEMPO y **f** corresponde al protón bencílico. La presencia del grupo TEMPO es evidenciada por las señales presentes en la región de 0.7 a 1.5. Las señales **k**, **l** y **m** corresponden a los protones del grupo vinilo del estireno, y **j** a los protones de los anillos aromáticos, del estireno en **Ni₁α** y **Ni₁β**.

Figura 3.1. Espectro H¹NMR en CDCl₃ del producto crudo de la reacción de síntesis de Ni₁.

Los productos **NI₁α** y **NI₁β**, al ser compuestos yodados, son sensibles a la luz y al calor lo que dificulta su purificación, tanto por columna cromatográfica como cualquier otro método. Por lo que se optó por emplearse el crudo de reacción sin purificación aparte de la filtración realizada que elimina un producto menor no identificado soluble en agua. Es evidente que la actividad de esta mezcla depende de la proporción de isómeros α y β, pues en ITP el primero tiene una constante de transferencia menor al segundo. Así, se esperaría que en una polimerización ITP el isómero β se consuma con mayor rapidez dando lugar a una alcoxiamina poco efectiva en la etapa de iniciación de la NMP. Al contrario, el isómero α se consumiría más lentamente en ITP pero daría lugar a una alcoxiamina con una estructura reconocida como un iniciador efectivo para NMP. Como veremos más adelante, ambos efectos contribuyen a ensanchar las curvas de distribución de peso molecular.

Como no fue posible diferenciar el efecto de ambos isómeros no se hicieron distinciones relativas al efecto en la velocidad de polimerización o a su contribución al control del peso molecular. La mezcla fue denominada agente **NI₁**. Y se usó para preparar alcoxiaminas macromoleculares sin pretender lograr valores de \bar{D} inferiores a 1.4, que de hecho es el límite inferior de las polimerizaciones llevadas a cabo con CTAs yodados e incluso en RITP con yodo molecular.^[21, 22]

El agente **NI₁**, fue evaluado para el control en una ITP de estireno. La reacción de homopolimerización de estireno por ITP con una relación molar de $[S]/[NI_1]/[AIBN] = 35/1/1.5$ se llevó a cabo a 60°C, de acuerdo al Esquema 3.2. Después de 11 h se obtuvo poliestireno con una distribución de peso molecular aceptable, $\bar{D} = 1.59$, $M_n = 5,570$ g/mol, cuyo cromatograma se muestra en el recuadro de la Figura 3.2.

Éste polímero obtenido empleando el agente **NI₁** presenta un valor de \bar{D} coherente a los reportados por Gaynor^[21] para la homopolimerización de estireno utilizando distintos yoduros de alquilo como agente de transferencia, e incluso es equiparable a valores de algunos reportes para poliestireno obtenido por RITP.^[22]

En el espectro de ¹H NMR, mostrado en la Figura 3.2 del polímero obtenido se observan señales en el intervalo de 3.5 a 4.75 ppm que corresponden a los protones adjuntos

a las terminaciones TEMPO y yodo, como se indica en la Esquema 3.2, éstas terminaciones corresponden a los productos de la transferencia degenerativa (especies 13, 14, 15).

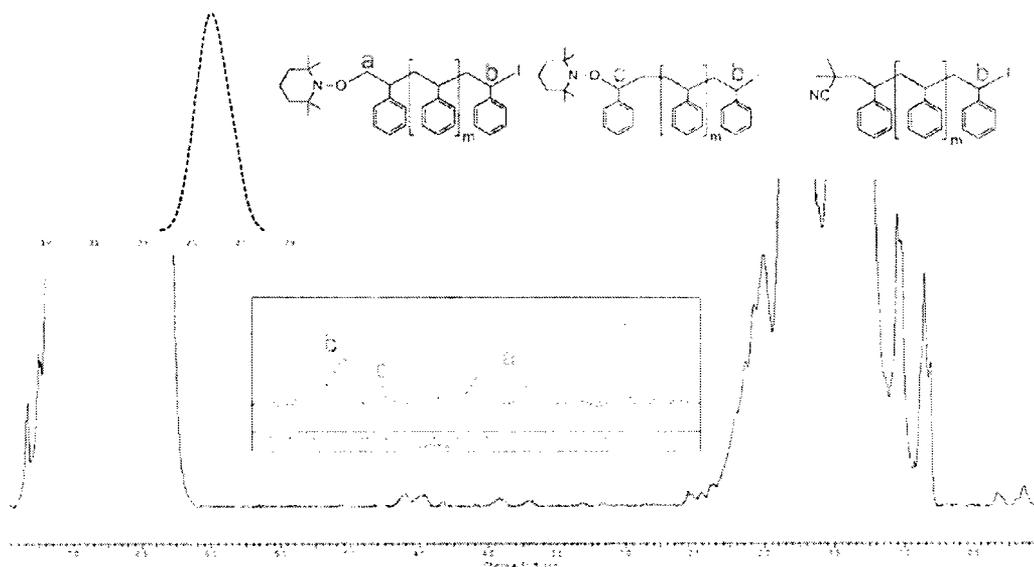


Figura 3.2. Espectro H^1NMR en $CDCl_3$ y distribución de peso molecular por SEC de poliestireno obtenido por ITP empleando el agente NI_1 ($M_n=5,570$ g/mol, $\bar{D}=1.59$).

Estas asignaciones se basaron en estudios de H^1NMR ^[21, 111, 112] para las terminaciones de poliestireno yodados por RITP y en diversos trabajos que involucran la síntesis de macroalcoxiaminas con estireno.^[110, 113, 114]

El Esquema 3.2 muestra el mecanismo propuesto para la polimerización por ITP empleando los agentes de control NI_1 y 2, éste es similar al propuesto por Balczewski^[27] (Esquema 1.3) para la polimerización por ITP empleando compuestos yodoalquilfosfonatados como agentes de transferencia, de manera que la terminación alcoxiamina sobresale sobre la terminación isobutironitrilo que se produce en los mecanismos RITP e ITP convencionales.

Para contrastar el resultado anterior, se llevó a cabo la reacción de polimerización de estireno, introduciendo en una sola etapa estireno, yodo, TEMPO y AIBN, con una relación molar de $[S]/[I_2]/[TEMPO]/[AIBN] = 50/0.5/1/1.5$ bajo la misma temperatura de $60^\circ C$ durante 36 h, obteniéndose poliestireno con un $M_nSEC = 12,260$ g/mol y $\bar{D}=2.25$. Como se observa en la Figura 3.3 el polímero presenta una amplia distribución de peso molecular con al menos 3 poblaciones, que indica la ausencia de un control adecuado de la polimerización debido a la

presencia de especies con diferentes constantes de intercambio, ya que los radicales isobutironitrilo provenientes del AIBN pueden reaccionar con el yodo, con cualquier compuesto yodado producido *in situ* o con el radical TEMPO. Estas posibilidades hacen que la reacción se comporte de manera distinta a la polimerización llevada a cabo en presencia de NI_1 y sustenta el hecho de que el tratamiento térmico previo (preparación de NI_1) transforma al radical TEMPO en la alcoxiamina yodada referida como NI_1 .

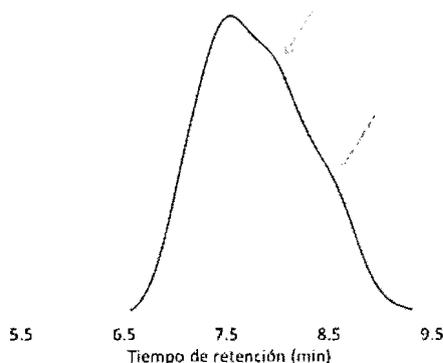
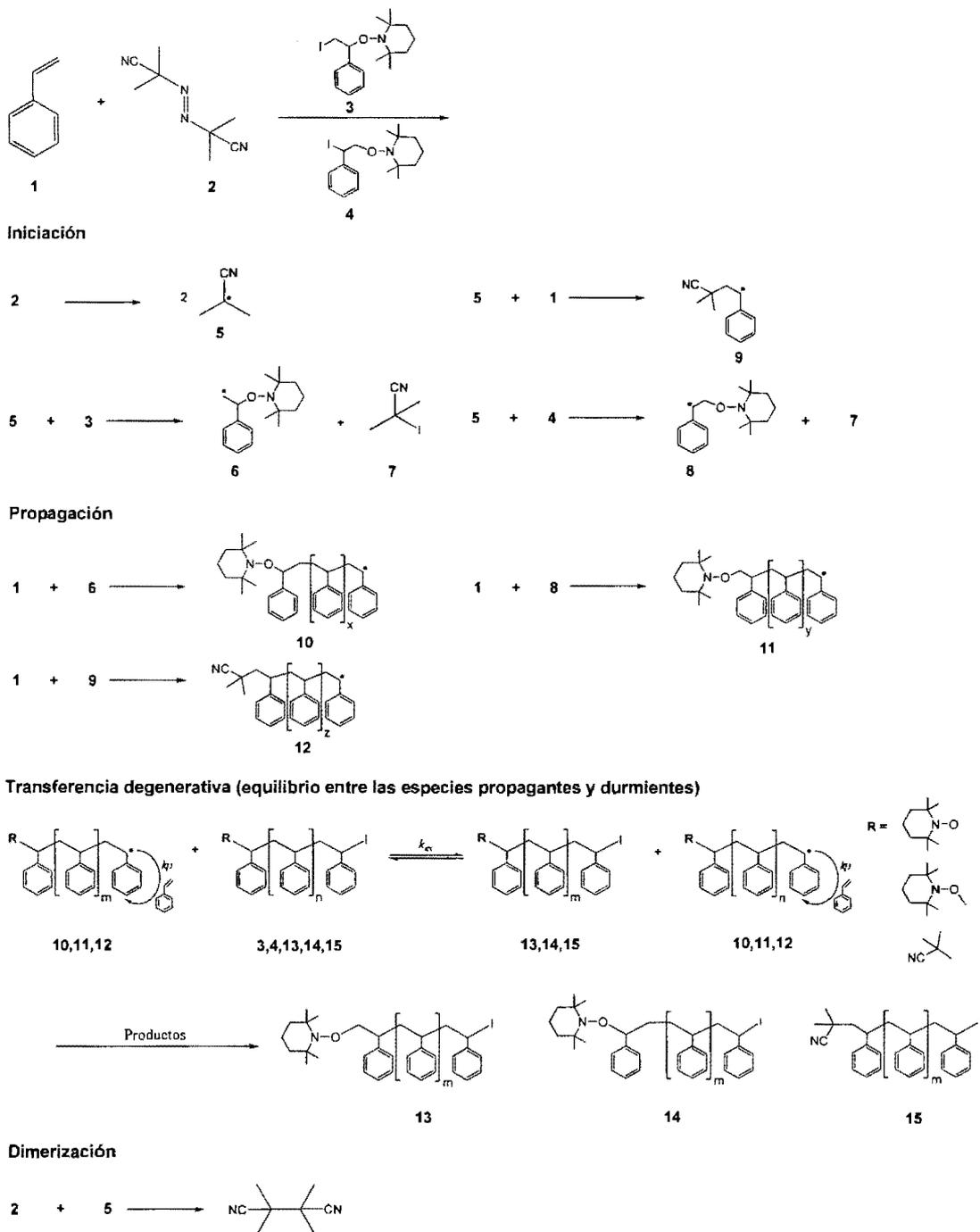


Figura 3.3. Distribución de peso molecular obtenido por SEC para poliestireno preparado en presencia de yodo, TEMPO y AIBN ($[S]/[I_2]/[TEMPO]/[AIBN]=50/0.5/1/1$, $T=60^\circ C$).

La síntesis de homopolímeros por NMP empleando el agente NI_1 , la cual requiere de temperaturas mayores a $120^\circ C$, no fue realizada debido a que a temperaturas mayores de $75^\circ C$ la funcionalidad de la terminación yodo se degrada a consecuencia del carácter lábil del enlace C-I^[115]. Obteniéndose una baja funcionalidad de la terminación yodo en los homopolímeros. Lo que resultaría en una baja eficiencia en la formación de copolímeros en bloques mediante ITP como segunda etapa, al emplear los homopolímeros resultantes como macroagentes de transferencia de cadena, lo que es contrario al interés del trabajo que es sintetizar copolímeros en reacciones de alta eficiencia en la formación de bloques.

Así la estrategia general en este trabajo fue emplear primero la polimerización ITP utilizando los agentes NI_1 , seguida de la etapa de NMP empleando a los homopolímeros como *macroiniciadores unimoleculares* tomando ventaja de sus terminaciones alcoxiamina. Es decir, la síntesis de los copolímeros en bloques se llevó a cabo mediante la secuencia de los mecanismos ITP-NMP.



Esquema 3.2. Mecanismo propuesto para la polimerización por ITP empleando agentes NI como agentes de control.

3.2 Polimerización por transferencia de yodo de estireno y (meta)acrilatos

En esta sección se presentan los resultados sobre el grado de control que presenta el agente de control NI_1 sobre la ITP de estireno, acrilato de n-butilo, acrilato de *tert*-butilo y metacrilato de metilo.

3.2.1 Poliestireno

Como ya se ha mencionado, la ITP de monómeros estirénicos ha sido ampliamente estudiada. Desde el trabajo de Gaynor^[21] en 1995, se ha investigado el control sobre la polimerización de diferentes agentes de transferencia como yoduro del-feniletieno, yodometano, yoduro de fenilo, yoduro de bencilo y yodoacetnitrilo, entre otros yoduros de alquilo.^[18, 21, 31, 40, 49]

En este trabajo, la eficacia del agente de control NI_1 sobre la polimerización de estireno se estudió realizando el seguimiento de la reacción hasta por 20.5 h a una temperatura de 60°C y con una relación molar $[S]/[NI_1]/[AIBN] = 300/1/1$, las condiciones de reacción y los resultados se enlistan en la Tabla 3.1 y en la Figura 3.4.

Se observó un período de inhibición caracterizado por la ausencia de conversión seguido de un desarrollo lineal de $\ln([M]_0/[M])$ en función del tiempo durante el período de observación así como un desplazamiento gradual de los cromatogramas obtenidos por SEC. Sin embargo, se nota la ausencia de un control en el tamaño de las cadenas dado que el Mn_{teo} es muy distante del Mn obtenido experimentalmente. Además los valores de \bar{D} son superiores, en casi todos los casos, a 2.

Tabla 3.1. Condiciones y resultados para la cinética de polimerización por ITP de estireno (S) en presencia de NI_1 ($[S]/[NI_1]/[AIBN]=300/1/1$, $T=60^\circ C$).

Muestra	t(h)	Conversión	Mn_{teo} (g/mol)	Mn_{SEC} (g/mol)	\bar{D}_{SEC}
1	14.5	0.044	1,480	8,100	1.99
2	16.5	0.086	2,700	11,970	2.02
3	18.5	0.168	5,250	15,370	2.14
4	20.5	0.220	6,890	20,190	2.03

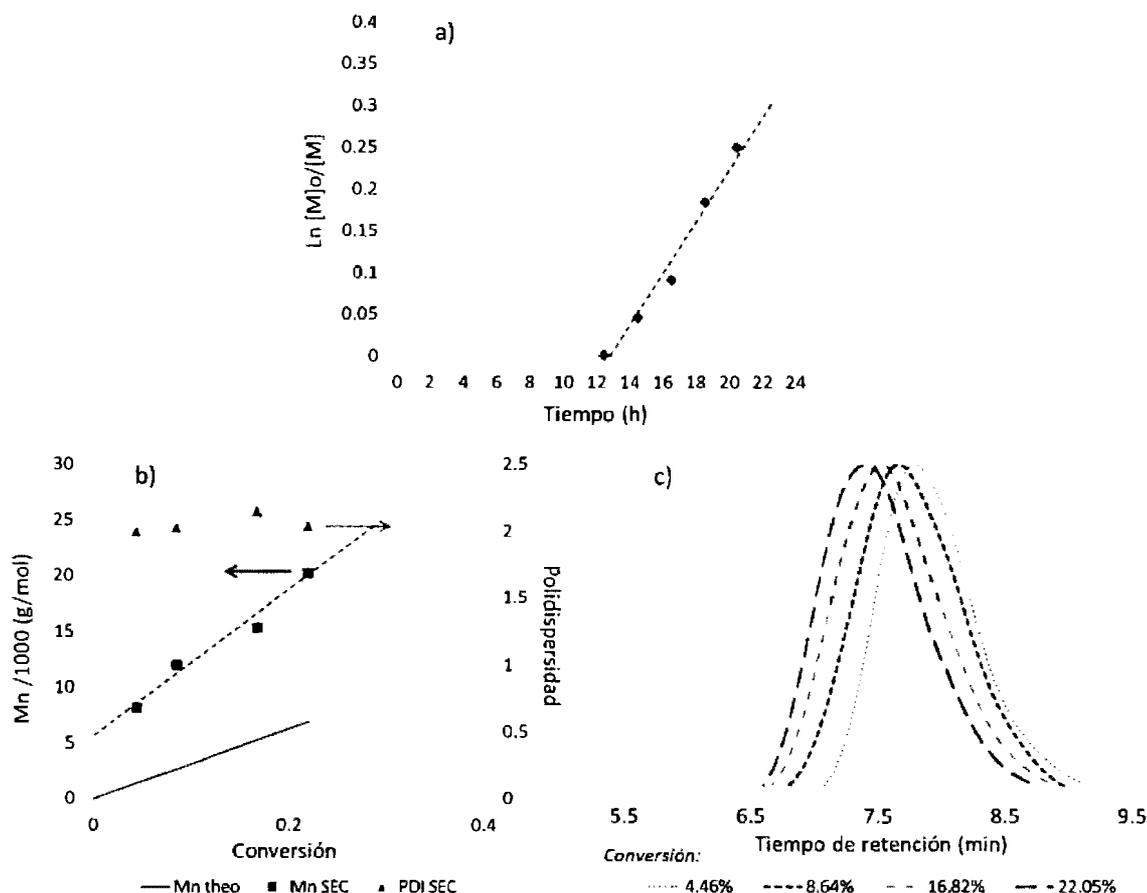


Figura 3.4. (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión de monómero, y (c) Cromatogramas de SEC para la polimerización por ITP de estireno (S) en presencia de Nl_1 .

Estos resultados son desfavorables en términos de control y son consecuencia, probablemente, de una etapa lenta de transformación de las moléculas de $Nl_{1(\alpha \text{ y } \beta)}$ en agentes de transferencia efectivos. Dado que el Nl_1 es una mezcla de dos moléculas de muy distinta reactividad su transformación ocurre a diferente velocidad y por lo tanto, los valores de \bar{D} resultan elevados. Sin embargo, este hecho no necesariamente indica que las moléculas no queden funcionalizadas con la alcoxiamina. Como veremos más adelante, el uso de los polímeros obtenidos en estos experimentos producen extensiones de cadena bajo las condiciones de NMP.

El período de inhibición observado difiere de lo reportado previamente para la polimerización de estireno por ITP^[21] empleando yoduro de 1-fenietileno, cuya estructura es

similar a la del agente NI₁. Por lo que, los resultados pueden ser explicados también si consideramos que el NI estuvo contaminado con yodo residual de su síntesis. El yodo molecular interviene como retardante de la iniciación de la reacción, tal como ocurre en el mecanismo por transferencia reversible de yodo (RITP). En el cual, se presenta un período de inhibición durante el cual se forman aductos derivados de la adición de un átomo de yodo al radical isobutironitrilo generado por la descomposición térmica del AIBN.^[22] Otra posible explicación es que durante la especie 6 en el Esquema 3.2 se re-arregle generando estireno y el radical estable TEMPO que sirve como inhibidor de la polimerización. En ambos casos, se produce una desviación hacia polímeros monofuncionales que provocarían una contaminación de los copolímeros formados. La cuantificación de una u otra causa del período de inhibición fue imposible cuantificar durante la duración de este trabajo.

Un hecho que se debe resaltar es que el M_n experimental se incrementa linealmente con la conversión al tiempo que los cromatogramas se desplazan enteramente hacia volúmenes de elución que corresponde a mayores pesos moleculares. Esto es una evidencia irrefutable del carácter viviente de la reacción.

3.2.2 Poli[(acrilato de n-butilo)-co-estireno]

Para el caso de la homopolimerización por ITP de acrilato de n-butilo se ha reportado la utilización de 1-feniletileno^[20, 21] y ácido yodoacético^[46] como agentes de transferencia, con los que se obtuvieron valores de Đ desde 1.5 hasta 2.3. Sin embargo, la principal dificultad para el control de la polimerización del acrilato de n-butilo es que presenta una constante de propagación muy alta, respecto de la constante de intercambio de los agentes de transferencia yodados.

Una estrategia para afrontar éste obstáculo fue adicionar una cantidad de comonomero que modere la velocidad global de propagación, mejorando así la transferencia degenerativa; tal es el caso de la adición de estireno a la polimerización de acrilato de n-butilo, cuyas reactividades relativas por debajo de 1 ($r_{St}=0.865$ y $r_{BuA}=0.189$, en masa)^[116] permiten la incorporación de porcentajes bajos de estireno en unidades prácticamente aisladas, lo que no modifica significativamente las propiedades del poli(acrilato de n-butilo). Ésta es la estrategia empleada para la polimerización de acrilato de n-butilo a partir del agente NI₁. Es decir,

puesto que el NI_1 fue preparado en estireno, la adición de dicho compuesto implica necesariamente la adición de pequeñas cantidades de ese monómero. Así en las proporciones usadas en las polimerizaciones de acrilato de n-butilo, el contenido de estireno fue de aproximadamente de 4.85% w.

La eficacia del agente de control NI_1 sobre la polimerización de acrilato de n-butilo se estudió mediante el seguimiento de la reacción hasta por 17.5 h, a una temperatura de 60°C y con una relación molar $[\text{BuA}]/[\text{S}]/[\text{NI}_1]/[\text{AIBN}] = 300/19/1/1$, las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.6.

Tabla 3.2. Condiciones y resultados para la cinética de polimerización por ITP de acrilato de n-butilo (BuA) en presencia de NI_1 ($[\text{BuA}]/[\text{S}]/[\text{NI}_1]/[\text{AIBN}] = 300/19/1/1$, $T = 60^\circ\text{C}$).

Muestra	t(h)	Conv_{BuA}	Conv_{S}	$M_{n\text{teo}}$ (g/mol)	$M_{n\text{SEC}}$ (g/mol)	\bar{D}_{SEC}	%w St
5	11	0.180	0.134	7,190	66,690	1.78	3.69
6	13	0.351	0.279	14,050	77,720	2.00	3.92
7	15	0.430	0.372	17,270	86,455	2.08	4.24
8	17	0.873	0.766	35,080	125,210	2.36	4.3
9	17.5	0.902	0.811	36,290	128,350	2.38	4.4

En la Figura 3.6 se observa que después de un período de inhibición de más de 9 h, el comportamiento de $\text{Ln}([\text{M}]_0/[\text{M}])$ contra tiempo es lineal. Pero se observa un período de aceleración entre 15 y 17.5 h, en el cual la conversión aumenta de 0.43 a 0.9, lo cual es coherente con reportes previos^[20, 21, 117] de sistemas con una etapa lenta de iniciación y en los cuales un período de inhibición antecede el equilibrio entre las especies durmientes y propagantes.

La evolución del peso molecular respecto a la conversión se comporta linealmente después de la etapa lenta de iniciación (conversión < 20 %); se observa también un desplazamiento gradual en las distribuciones de peso molecular por SEC, lo que indica claramente el carácter viviente durante todo el período de la polimerización. Sin embargo, \bar{D} tiende a incrementarse con la conversión y los valores de $M_{n\text{SEC}}$ son mayores a los pesos

moleculares teóricos, lo que es atribuible a una baja constante de intercambio durante la transferencia degenerativa.

La composición de los polímeros fue calculada en base a los espectros de H^1NMR en $CDCl_3$ integrando las señales de los protones aromáticos del estireno y de los protones del metileno vecino al grupo éster del acrilato de n-butilo, como se muestra en el espectro del poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-(estireno)] (Muestra 9 en Tabla 3.2) de la Figura 3.5. El porcentaje de estireno en el polímero aumenta ligeramente a lo largo de la reacción sin alcanzar el valor de la alimentación debido a su relación de reactividad con el acrilato de butilo ($r_{BuA}=0.865$ y $r_{St}=0.189$ a $60^\circ C$ en masa)^[116]. Su contenido en el polímero final no es lo suficientemente alto para modificar las propiedades del poli(acrilato de n-butilo).

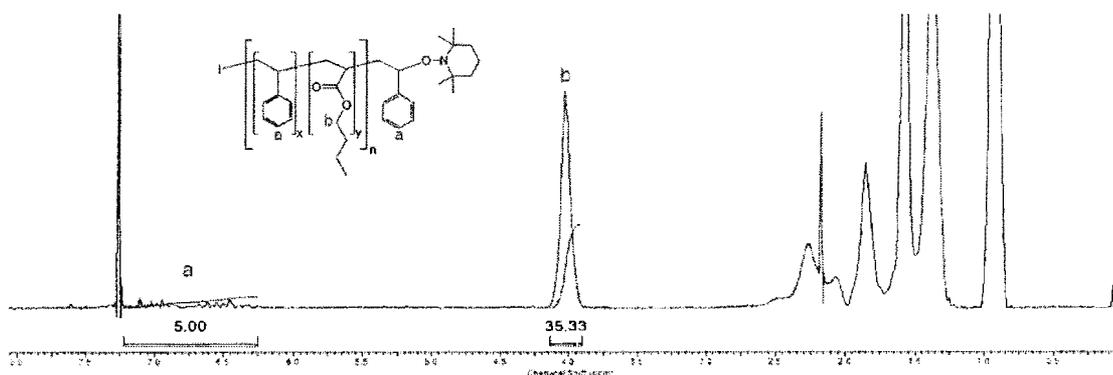


Figura 3.5. Espectro H^1NMR en $CDCl_3$ del poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-estireno] correspondiente a la muestra 9 obtenido por ITP empleando el agente Ni_1 ($M_n=128,350$ g/mol, $\bar{D}=2.38$).

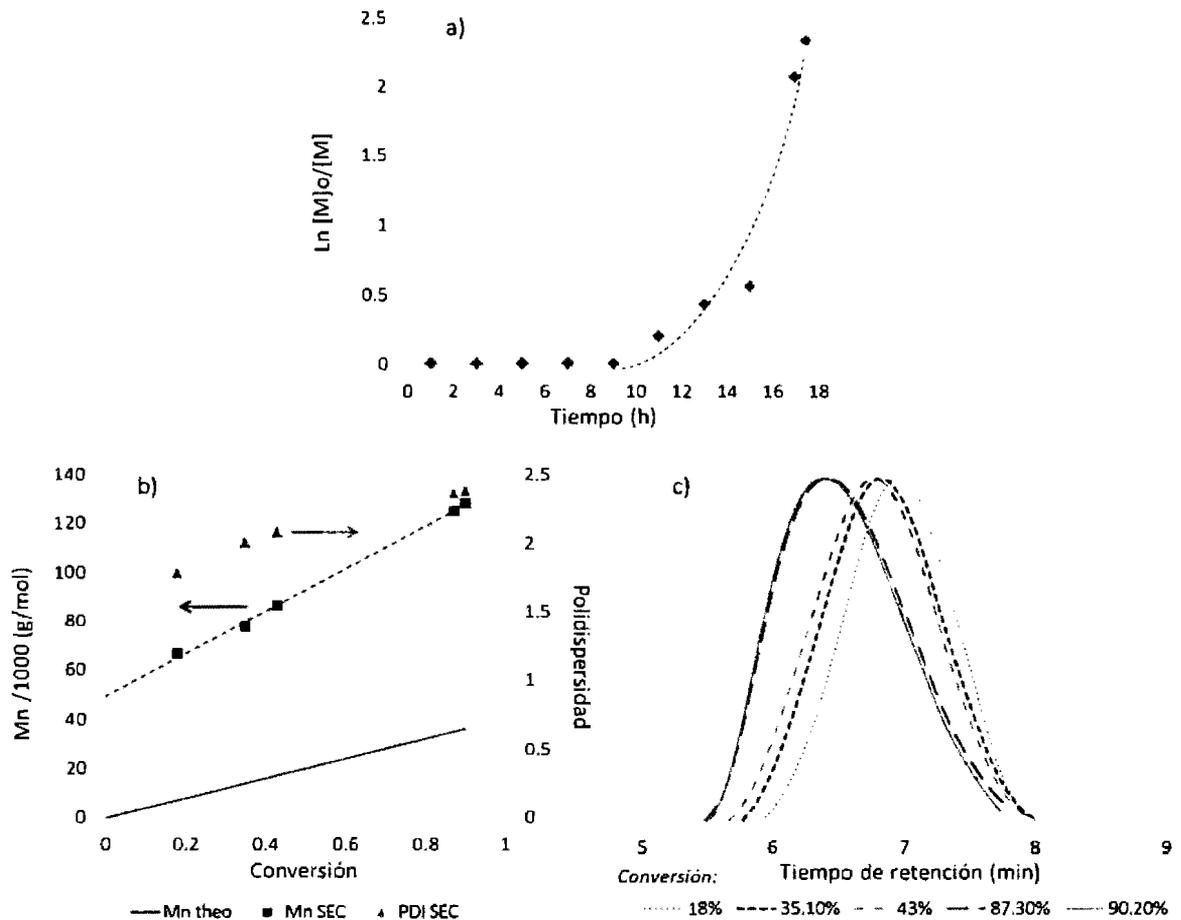


Figura 3.6. (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión de monómero, y (c) Cromatogramas de SEC para la polimerización por ITP de acrilato de n-butilo (BuA) en presencia de NiI .

3.2.3 Poli[(metacrilato de metilo)-co-estireno]

La polimerización de metacrilato de metilo por ITP ha sido reportada anteriormente por Gaynor^[21] donde estudió la cinética de polimerización empleando yoduro de 1-feniletieno como agente de control sin buenos resultados para el control de la polimerización, debido a una alta velocidad de intercambio respecto de la constante de propagación del metacrilato de metilo, lo que no permitió el aumento del peso molecular respecto de la conversión. Otros reportes de agentes de transferencia yodados para metacrilato de metilo incluyen yoduro de bencilo (Kakei^[44]) y yoduro de *tert*-butilo (Dang^[45]).

La polimerización por ITP de monómeros que involucran radicales propagantes terciarios, como el caso del metacrilato de metilo requiere de agentes de transferencia yodados con una mayor constante de transferencia, pero que son inherentemente más inestables. Una alternativa para resolver éste problema es el mecanismo RITP ya que los agentes de transferencia son generados *in situ*.

En éste trabajo se aprovecha la adición de 26%w de estireno como comonómero que de manera similar al efecto que tiene en polimerización de acrilato de n-butilo, el estireno disminuya la velocidad global de propagación, mejorando así la transferencia degenerativa. El metacrilato de metilo y el estireno poseen relaciones de reactividades por debajo de la unidad y son además muy similares, $r_{MMA}=0.46$ y $r_{St}=0.52$ a 60°C en masa, ^[118] lo que asegura que el polímero tenga una composición aleatoria.

Se realizó el seguimiento hasta por 10.5 h, de la reacción de polimerización de metacrilato de metilo para estudiar la eficacia del agente de control NI₁, la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 60°C y con una relación molar [MMA]/[S]/[NI₁]/[AIBN]=50/19/1/1.5, las condiciones de reacción y los resultados son mostrados en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.8.

En la Figura 3.8 se observa que después de un período de inhibición de más de 7 h el comportamiento de $\ln([M]_0/[M])$ respecto del tiempo es lineal durante las 10.5 h. El rápido aumento de la conversión de 5.5 % a 72 % en 3 h es coherente con reportes previos.^[117]

Tabla 3.3. Condiciones y resultados para la cinética de polimerización por ITP de metacrilato de metilo (MMA) en presencia de NI₁ ([MMA]/[S]/[NI₁]/[AIBN]=50/19/1/1.5, T=60°C).

Muestra	t(h)	Conv _{MMA}	Conv _S	Mn _{teo} (g/mol)	Mn _{SEC} (g/mol)	Đ _{SEC}	%w St
10	7.5	0.055	0.05	560	6,600	1.83	26.5
11	8.5	0.284	0.267	2,890	9,650	1.68	27.1
12	9.5	0.451	0.419	4,580	12,530	1.67	26.9
13	10.5	0.723	0.683	7,380	15,300	1.77	27.2

La evolución del peso molecular respecto a la conversión es lineal durante todo el tiempo de la reacción y se observa un desplazamiento gradual en los cromatogramas SEC, que

es muestra clara del carácter viviente durante el período de observación. Es de notar que los valores de \bar{D} son menores a los obtenidos en sistemas anteriores y se presenta una menor discrepancia entre los valores de experimentales de M_n y los teóricos calculados por la conversión, lo que es probablemente debido al efecto inducido por la proporción de estireno adicionado. Esta adición moderó la velocidad de propagación y así también la constante de transferencia C_{tr} permitiendo un mejor control mediante la transferencia degenerativa.

A partir de los espectros de $^1\text{H-NMR}$ en CDCl_3 se calculó la composición de los polímeros, con base de las integrales de las señales de los protones aromáticos del estireno y

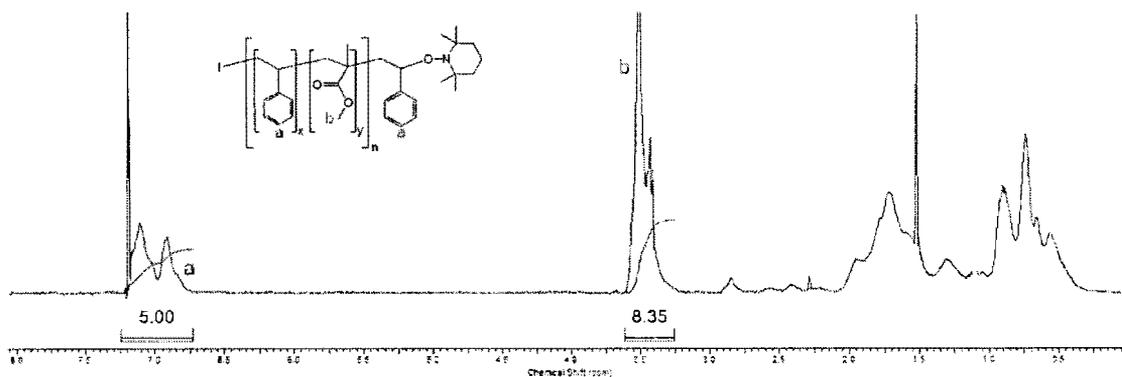


Figura 3.7. Espectro $^1\text{H-NMR}$ en CDCl_3 del poli[(metacrilato de metilo)-*co*-estireno] 13 obtenido por ITP empleando el agente NI_1 ($M_n=15,300$ g/mol, $\bar{D}=1.77$).

de los protones del metilo vecino al grupo éster del metacrilato de metilo, como se muestra en el espectro del poli[(metacrilato de metilo)-*co*-(estireno)] (Muestra 13 en Tabla 3.3) de la Figura 3.7. El contenido de estireno en el polímero se conserva prácticamente constante.

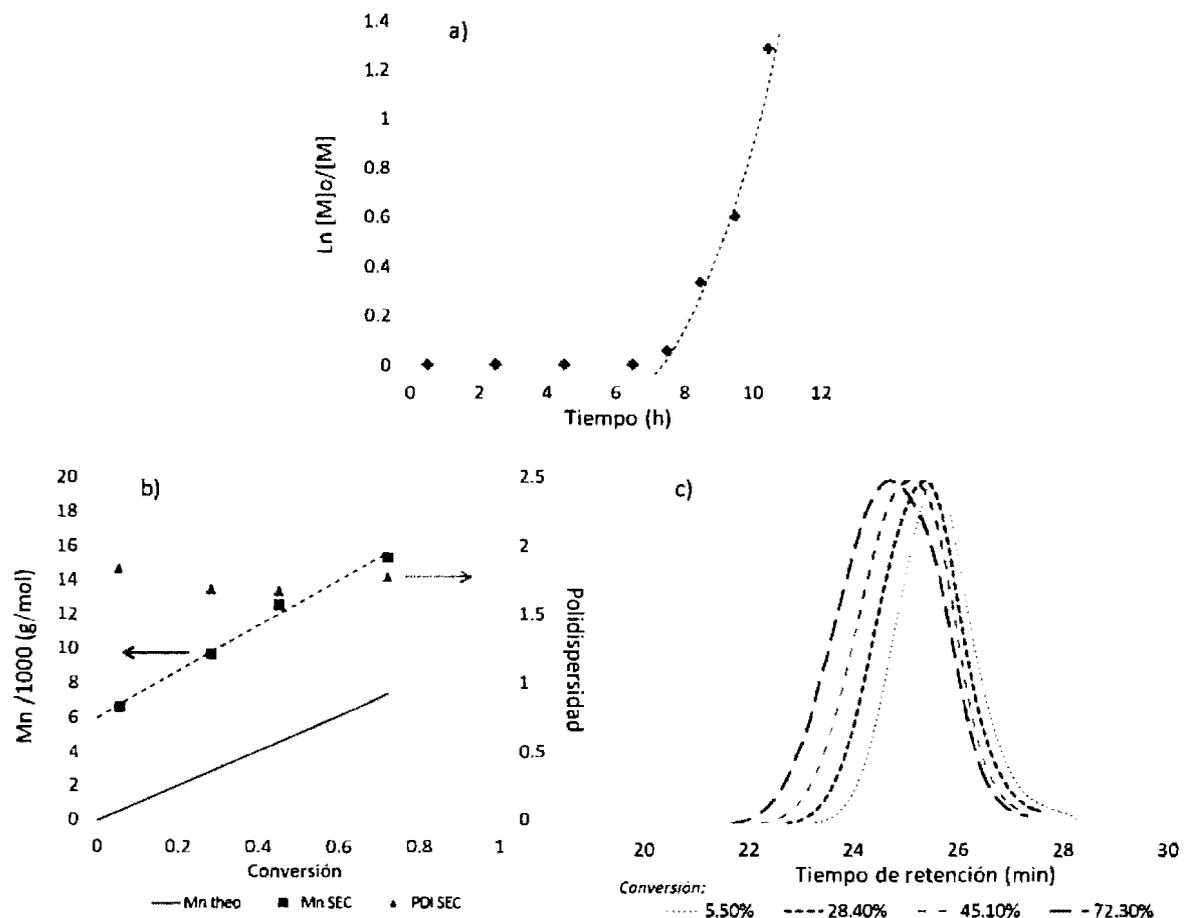


Figura 3.8. (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión de monómero, y (c) cromatogramas de SEC para la polimerización por ITP de metacrilato de metilo (MMA) en presencia de Ni_1 .

3.2.4 Poli[(acrilato de *tert*-butilo)-co-estireno]

En el caso de la polimerización por ITP de acrilato de *tert*-butilo, no hay reportes para la síntesis de éste polímero empleando un agente de transferencia yodado; en cambio, hay trabajos que emplean un macroiniciador con una terminación yodo^[119, 120] para sintetizar copolímeros poliestireno-*b*-poli(acrilato de *tert*-butilo) por ITP para ambos bloques.

En éste caso, la eficacia del agente de control NI₁ sobre la polimerización de acrilato de *tert*-butilo se estudió mediante el seguimiento de la reacción hasta por 10.5 h a una temperatura de 60°C y con una relación molar [tBuA]/[S]/[NI₁]/[AIBN] = 50/19/1/1.5 conteniendo 21.9%w de estireno, las condiciones de reacción y los resultados son mostrados en la Tabla 3.4 y en la Figura 3.10.

En la Figura 3.10 se observa que después de un período de inhibición de más de 7 h el comportamiento de $\ln([M]_0/[M])$ respecto del tiempo es exponencial, mostrando un rápido aumento de la conversión respecto del tiempo de 5 % a 60 % en 4 h, tal como se viene observando para los monómeros acrílicos previos, debido a una etapa lenta de iniciación (6 a 8.5 h) donde transcurre un tiempo antes de establecerse la transferencia degenerativa.

La evolución del peso molecular respecto a la conversión es lineal durante todo el tiempo de la reacción; y se observa un desplazamiento gradual en las distribuciones de peso molecular por SEC, lo que indica el carácter viviente durante todo el período de la polimerización. De manera similar a la polimerización de acrilato de *n*-butilo, los valores de \bar{D} son altos y se presenta una discrepancia entre los valores de Mn_{SEC} y los teóricos calculados a partir de la conversión. Tales valores pueden ser mejorados ajustando la proporción de estireno.

A partir de los espectros de ¹H NMR en CDCl₃ se calculó la composición de los polímeros, con base de las integrales de las señales de los protones aromáticos del estireno y del protón en el carbono parte de la cadena, vecino al carbonilo del grupo éster del acrilato de *tert*-butilo, como se muestra en el espectro del poli[(acrilato de *tert*-butilo)-co-(estireno)] (Muestra 18 en la Tabla 3.4) de la Figura 3.9. No se observa una tendencia clara en el comportamiento del contenido de estireno en el polímero.

Tabla 3.4. Condiciones y resultados para la cinética de polimerización por ITP de acrilato de *tert*-butilo (tBuA) en presencia de Ni_1 ([tBuA]/[S]/[Ni_1]/[AIBN]=50/19/1/1.5, T=60°C).

Muestra	t(h)	Conv _{tBuA}	Conv _S	M _n teo (g/mol)	M _n SEC (g/mol)	Đ _{SEC}	%w St
14	7.5	0.049	0.039	390	4,840	2.19	20.1
15	8.5	0.122	0.097	980	9,190	2.07	19.7
16	9.5	0.293	0.244	2,360	11,200	1.99	20.5
17	10.5	0.435	0.370	3,510	13,950	2.04	20.8
18	11.5	0.605	0.459	4,790	18,500	1.87	19.0

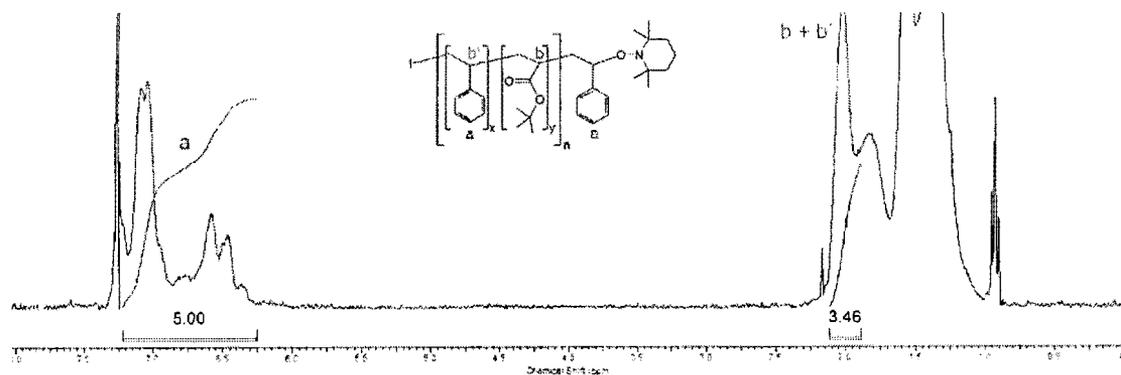


Figura 3.9. Espectro ¹H NMR en CDCl₃ del poli[(acrilato de *tert*-butilo)-*co*-estireno] Muestra 18 obtenido por ITP empleando el agente Ni_1 (M_n=18,500, Đ =1.87).

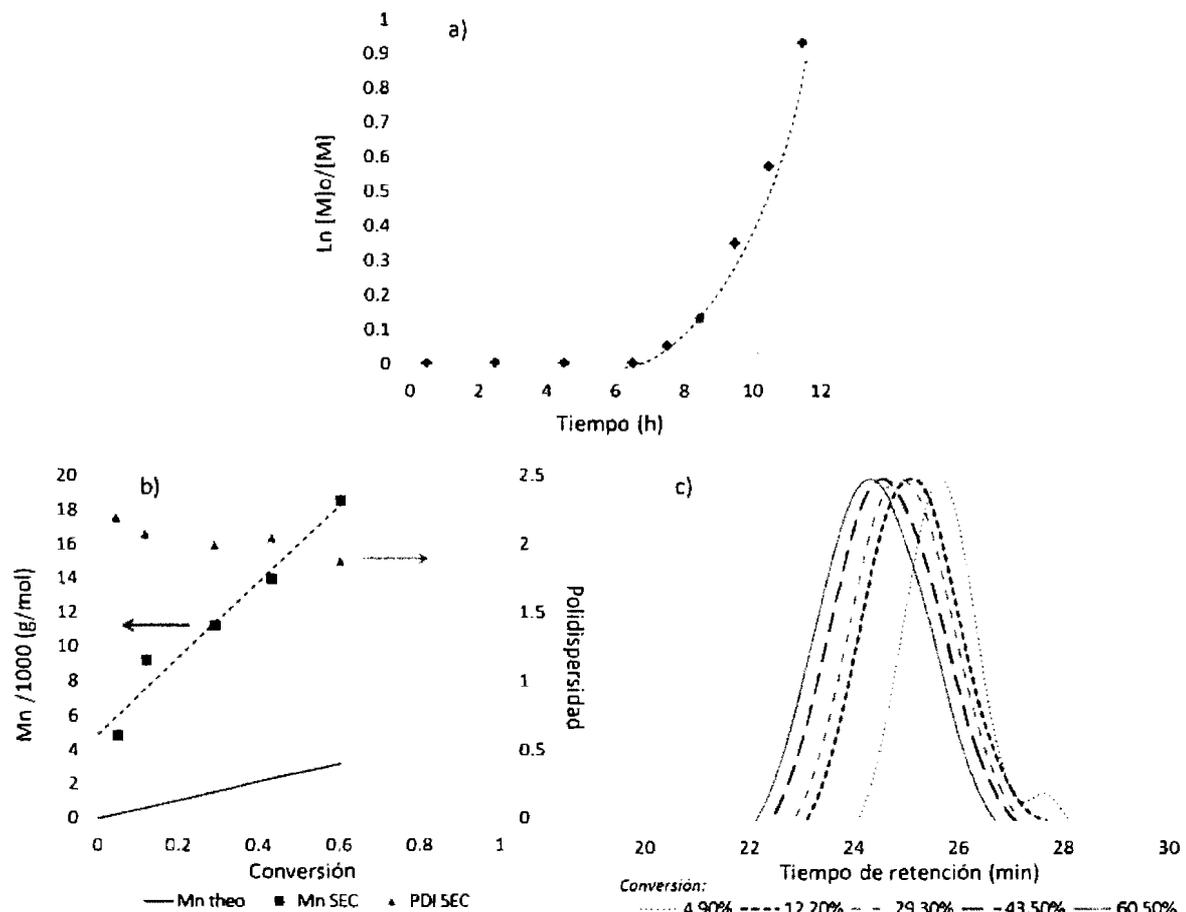
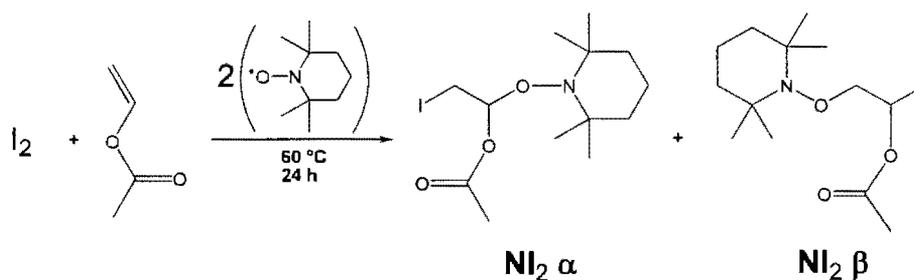


Figura 3.10. (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión de monómero, y (c) Curvas de SEC para la polimerización por ITP de acrilato de *tert*-butilo (tBuA) en presencia de Nl_1 .

Como se está reportando hasta ahora, la polimerización con Nl_1 empleando estireno como comonómero ha dado resultados prometedores para el caso de acrilato de *n*-butilo, metacrilato de metilo y acrilato de *tert*-butilo; sin embargo, cuando se aplica la misma técnica a la polimerización de acetato de vinilo no se obtiene polímero. Por ello para la polimerización de éste monómero se sintetizó un segundo agente de control, denominado Nl_2 , como se describe en la siguiente sección.

3.3 Síntesis de agente de control NI₂

El agente de control NI₂ fue sintetizado de manera similar al NI₁ mediante la reacción entre el acetato de vinilo y la sal de oxoamonio formada *in situ* por el TEMPO y el yodo. La reacción se llevó a cabo empleando cantidades equimolares de yodo y TEMPO en exceso de acetato de vinilo (relación molar [I₂]/[TEMPO]/[Acetato de vinilo]=0.5/1/20) a una temperatura de 60°C durante 24 h, como se muestra en el Esquema 3.3.



Esquema 3.3. Síntesis de agente de control NI₂.

Como se observa en el espectro de H¹NMR, Figura 3.11, se obtuvo principalmente NI₂ α, en donde la señal **a** al protón próximo al TEMPO, y la señal **b** corresponde a los protones diastereotópicos adyacentes al átomo de yodo en la molécula NI₂ α. La presencia de TEMPO es confirmada por las señales presentes en la región de 1.0 a 2.0. Las señales **c** y **d** corresponden a los protones del grupo vinilo del presente tanto en las moléculas de acetato de vinilo como en el NI₂ α. Las asignaciones se realizaron en base de las simulaciones hechas en el software ChemDraw®.

Al igual que el agente NI₁, el producto NI₂ α se descompone al intentar su purificación por columna cromatográfica. Por lo que se optó por emplearse el crudo de reacción filtrado sin una mayor purificación.

Enseguida, se evaluó el agente NI₂ para el control de la polimerización de acetato de vinilo, por ITP. La reacción de homopolimerización de acetato de vinilo por ITP con una relación molar de [Acetato de vinilo]/[NI₂]/[AIBN] = 35/1/1.5 se llevó a cabo a 60°C durante 10 h, obteniéndose poli(acetato de vinilo) con una distribución de peso molecular relativamente estrecha, Đ = 1.5, que se muestra en Figura 3.12 donde en el espectro H¹NMR

se observa claramente como las terminaciones yodo y TEMPO se conservan en el polímero, la asignación de la terminación yodo coincide con lo reportado por Iovu^[33].

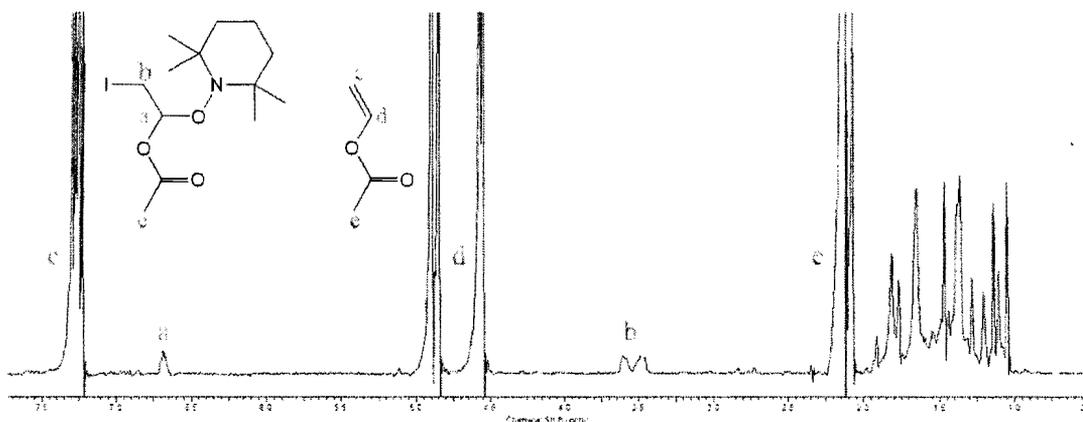


Figura 3.11. Espectro de ^1H NMR en CDCl_3 del producto crudo de la reacción de síntesis de NI_2 .

Sin embargo, éste polímero presenta un valor de \bar{D} mayor a los reportados por Iovu^[33] para poli(acetato de vinilo) empleando yodoacetato de etilo como agente de transferencia, con el que se obtuvieron valores de \bar{D} de 1.15 a 1.3, con AIBN como iniciador a 50°C .

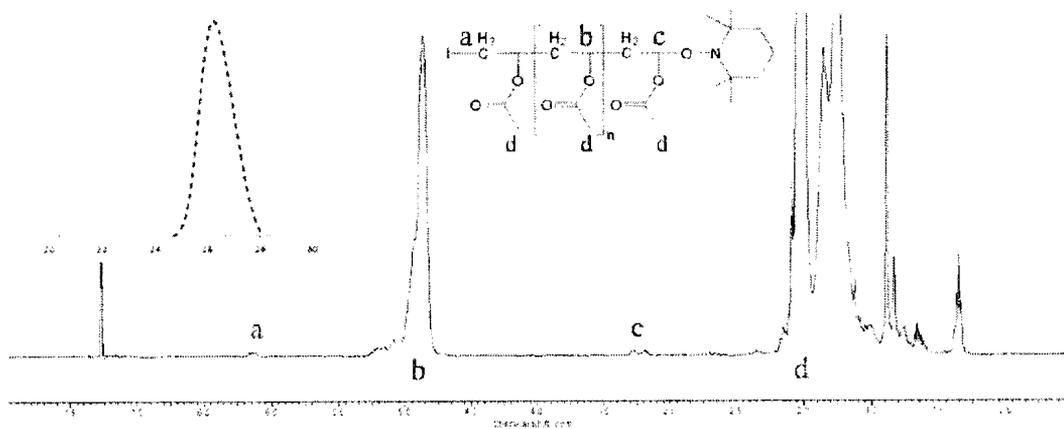


Figura 3.12. Espectro de ^1H NMR (CDCl_3) de poli(acetato de vinilo) obtenido por ITP empleando el agente NI_2 ($M_n = 3,460$ g/mol, $\bar{D} = 1.5$).

Tabla 3.5. Condiciones y resultados para la cinética de polimerización por ITP de acetato de vinilo (VAc) en presencia de Ni_2 ($[\text{VAc}]/[\text{Ni}_2]/[\text{AIBN}]=50/1/1.5$, $T=60^\circ\text{C}$).

Muestra	t(h)	Conversión	$M_{n\text{teo}}$ (g/mol)	$M_{n\text{SEC}}$ (g/mol)	\bar{D}_{SEC}
19	24	0.105	1,350	8,370	1.49
20	26	0.426	2,750	12,400	1.54
21	28	0.499	3,220	13,260	1.55
22	30	0.614	3,960	12,670	1.70
23	32	0.668	4,310	13,170	1.64
24	34	0.751	4,850	12,530	1.77

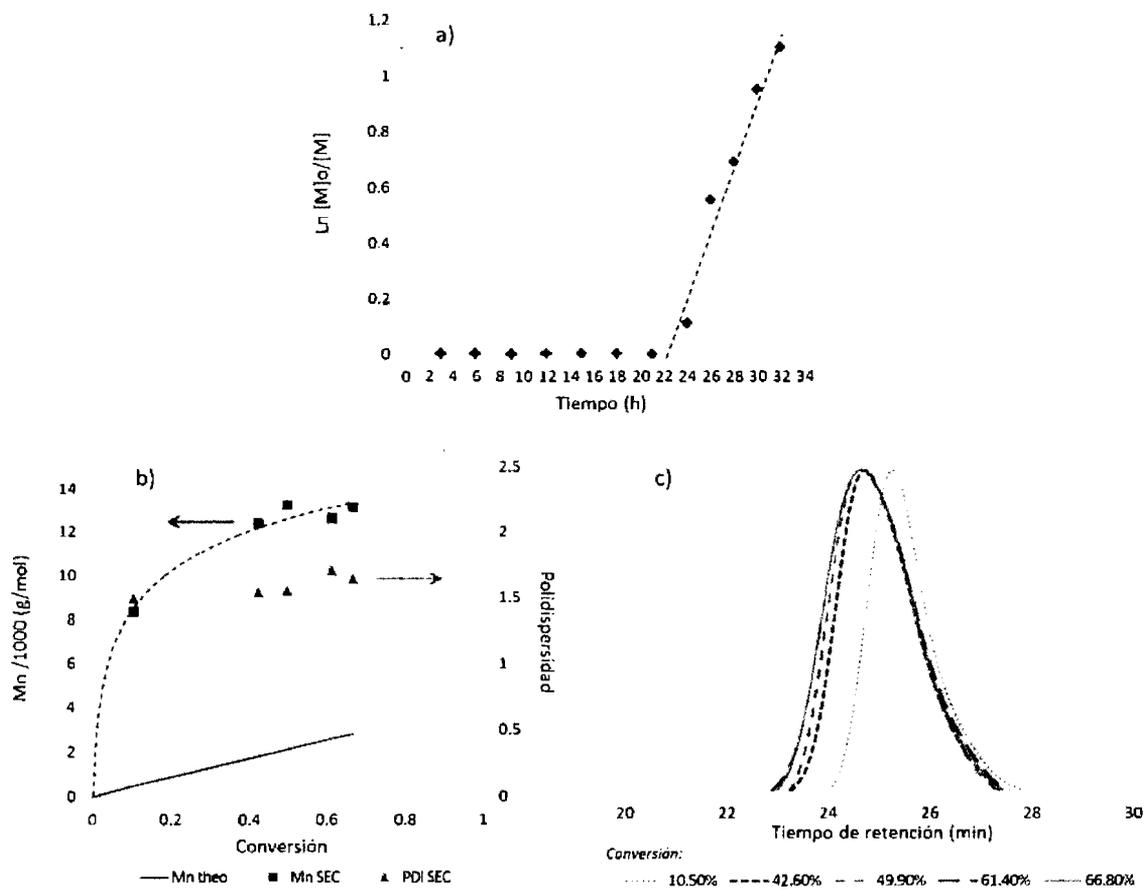


Figura 3.14. (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión de monómero, y (c) Curvas de SEC para la polimerización por ITP de acetato de vinilo (VAc) en presencia de Ni_2 .

Los agentes duales NI_(1 y 2) han mostrado capacidad para el control de la polimerización en masa mediante ITP de distintos monómeros. Estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, acrilato de *tert*-butilo para el caso del NI₁ y acetato de vinilo empleando el agente NI₂.

Sin embargo, el control alcanzado al emplear los agentes NI no ha sido el óptimo respecto a la correspondencia entre los valores teóricos experimentales del M_n , así como en los valores de polidispersidad.

En el siguiente apartado, se seleccionan algunos de los polímeros obtenidos para estudiar su copolimerización por NMP empleando la terminación alcoxiamina derivada de la difuncionalidad de los agentes NI.

3.5 Formación de copolímeros en bloques vía NMP

Partiendo de los polímeros sintetizados por ITP empleando los agentes NI, se exploró, a continuación, la utilización de estos polímeros funcionalizados con una terminación alcoxiamina como macroiniciadores para la preparación de copolímeros en bloques mediante NMP.

Algunos de los polímeros obtenidos de ésta segunda etapa tienen aplicaciones importantes, por ejemplo, los copolímeros compuestos de monómeros acrílicos y de estireno son elastómeros termoplásticos, modificadores de impacto y compatibilizantes.

3.5.1. Poli[(acrilato de n-butilo)-co-estireno]-*b*-poliestireno

Para la síntesis de copolímeros en bloques con estireno a partir de poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-estireno] o P(BuA-*co*-S), se tomó la Muestra 9 de la Tabla 3.2, se disolvió (15 % w/w) en estireno y se sometió a una polimerización bajo las condiciones típicas de la NMP a $T=120^{\circ}\text{C}$ y . Las condiciones y resultados de la cinética de copolimerización se muestran en la Tabla 3.6, así como en la Figura 3.15.

Tabla 3.6. Condiciones y resultados para la cinética de copolimerización por NMP de estireno en presencia del P(BuA-*co*-S) 9, 15%w macroiniciador, $T=120^{\circ}\text{C}$.

Muestra	t(h)	Conversión	Mn_{teo} (g/mol)	Mn_{SEC} (g/mol)	\bar{D}_{SEC}	%w St
9	–	–	–	128,350	2.38	4.4
9a	0.5	0.031	150,900	138,340	2.08	12.9
9b	1	0.040	157,450	158,770	1.75	30.4
9c	2	0.104	203,990	170,590	1.64	38.5
9d	4	0.248	308,720	179,180	1.68	43.8
9e	6	0.283	334,180	181,930	1.67	46.1

Como se puede observar en la Figura 3.15, el comportamiento de la reacción de copolimerización del estireno para formar el poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-estireno]-*b*-poli(estireno) no es el esperado para una polimerización mediada por nitroxidos. Si bien no se presenta un período de inhibición, la gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ respecto del tiempo muestra

una tendencia casi lineal lo que indica una concentración constante de radicales propagantes. Sin embargo en la grafica de Mn en función de la conversión se presenta un comportamiento anómalo. Inicialmente, el peso molecular parece ajustarse a la línea teórica y luego a conversiones del orden de 3% se observa un cambio de pendiente muy marcado. Los valores de Đ disminuyen y presentan un punto de quiebre al mismo valor de conversión.

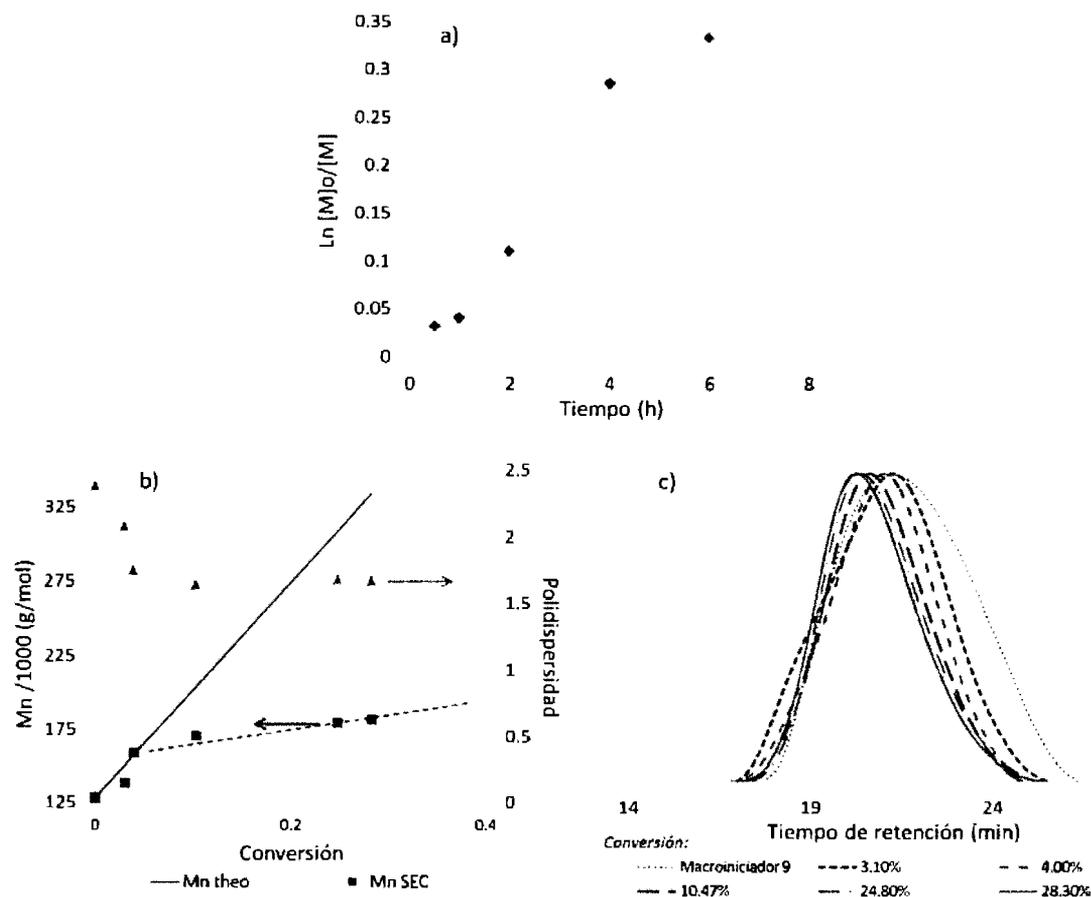
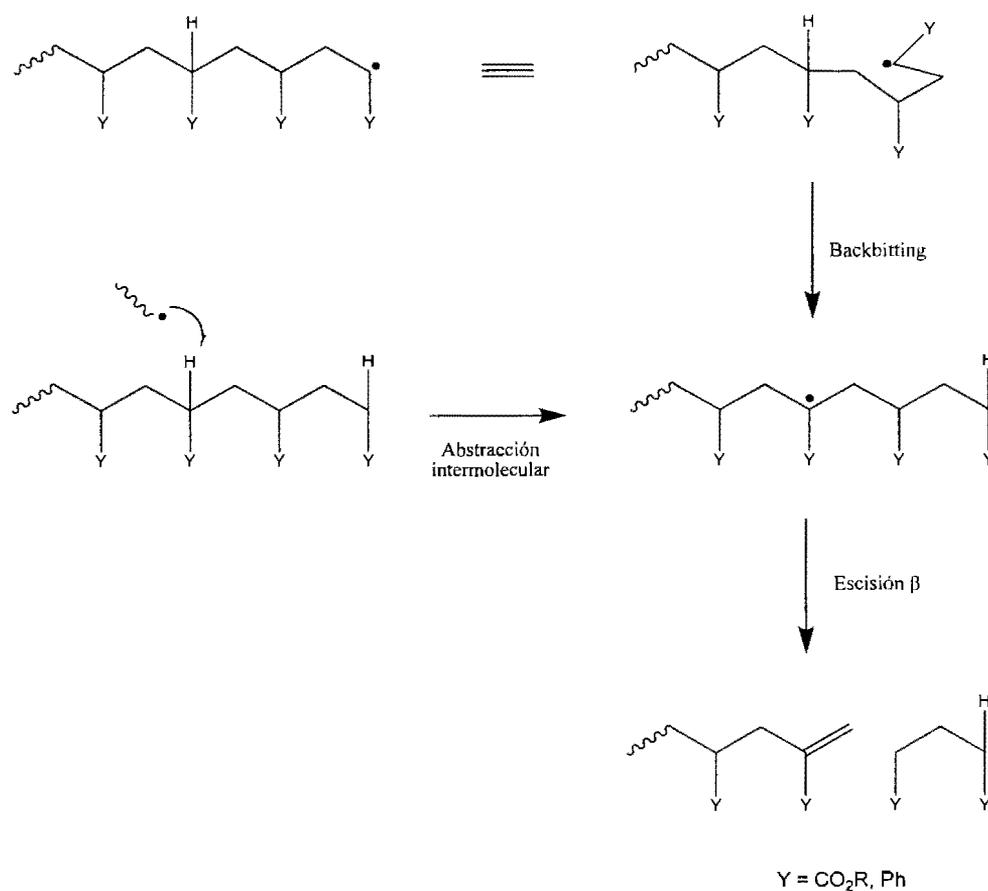


Figura 3.15: (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión fraccional de monómero, y (c) Curvas de SEC para la copolimerización por NMP de estireno (S) en presencia del macroiniciador 9, (15 %w macroiniciador, $T = 120^\circ\text{C}$).

El cambio de pendiente en la grafica M_n en función de la conversión puede ser atribuido a una disminución en el número de cadenas durmientes, sin embargo, esa afirmación, aunque plausible, no puede ser considerada pues el número de cadenas no puede disminuir tan abruptamente y a tan bajo valor de conversión. Una inspección detallada del cromatograma

correspondiente al macroiniciador, revela que dicho polímero está constituido por especies de alto peso molecular que desaparecen. Efectivamente, en la muestra 9a aislada a 10h de reacción las dichas especies desaparecen y el cromatograma adopta la forma de una campana de Gauss. La simetría de los cromatogramas se mantiene en la serie de reacciones (9a-9e) y se observa un crecimiento de cadenas uniforme. El cálculo del peso molecular teórico fue así evaluado con un macroiniciador fragmentable que induce errores en la curva teórica. La razón del cambio de forma del macroiniciador no es explicable en base del conocimiento obtenido en este trabajo y queda fuera de los límites de la investigación. Sin embargo, es probable que la fragmentación del macroiniciador sea causada por escisión beta debido principalmente a la temperatura y a la longitud de cadena, como ya se ha estudiado previamente^[122] para poliacrilatos y poliestireno. En el esquema 3.4 se muestra el mecanismo de escisión.



Esquema 3.4: Mecanismo de escisión de cadena para poliacrilatos y poliestireno.

Debemos señalar que la forma de las curvas correspondientes al copolímero son monomodales y que registran un desplazamiento de sus máximos. Esto es una clara indicación de su actividad en la formación de copolímeros en bloques y de su estructura. La fórmula propuesta para el polímero obtenido en el experimento 9e es poli(BuA-co-S)_{553-b}-(S)₅₁₅ el cual contiene 46.1% de estireno.

También es importante mencionar que al final de la etapa de preparación del polímero 9, es muy posible que una cantidad significativa de éste contenga terminaciones yodadas las cuales bajo el calentamiento a 120 °C en la etapa NMP puedan también ser activadas.

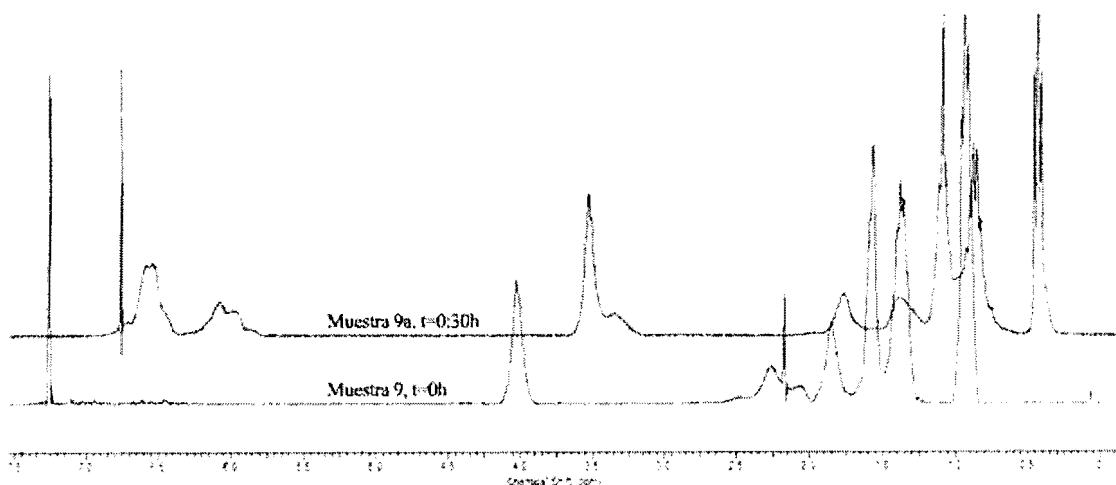


Figura 3.16: Espectros de ¹H NMR en CDCl₃ para los polímeros P(BuA-co-S) 9 y P(BuA-co-S)-b-PS 9a.

En ese caso, es probable que se produzca una polimerización tándem con crecimiento en ambas extremidades de la cadena. Aunque es previsible también que a esa temperatura las extremidades yodadas no resistan y se degraden formando ácido yodhídrico u otros subproductos, como se muestra en la Figura 3.17. La presencia del ácido podría afectar el curso de la NMP.

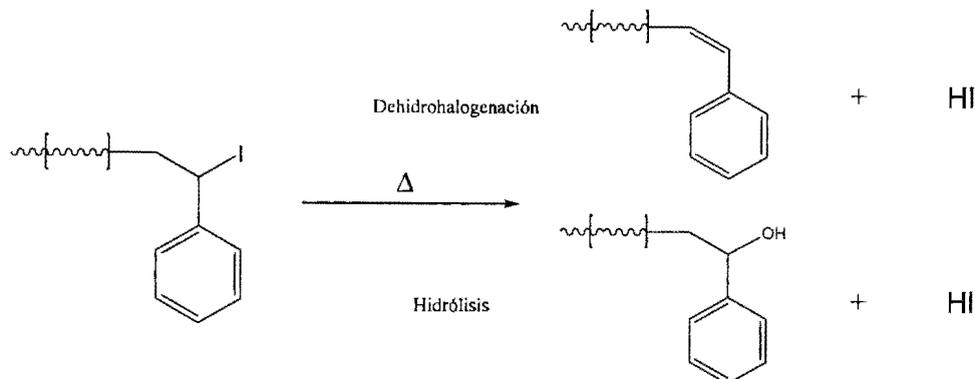


Figura 3.17: Degradación de la funcionalidad yodo.

Otro aspecto a hacer notar es que los valores de la \bar{D} disminuyen desde 2.38 del macroiniciador a 1.67 en el copolímero en bloques 9e final lo que es una clara indicación de la actividad de la alcoxiamina terminal en el macroiniciador 9. Al igual que para los polímeros poli[(acrilato de n-butilo)-co-estireno] la composición de estireno (Tabla 3.6), se calculó con base en los espectros de $^1\text{H-NMR}$ obtenidos en CDCl_3 (Figura 3.16). Donde los valores de las integrales de las señales de los protones aromáticos del estireno (6.2-7.5ppm) y de los protones del metileno vecino al oxígeno del grupo éster del acrilato fueron empleados para el cálculo. En la Tabla 3.6 se observa claramente como el contenido de estireno en el copolímero aumenta paulatinamente con la conversión.

Algunos de los materiales obtenidos fueron disueltos en tolueno para formar películas por evaporación del solvente, mostradas en la Figura 3.18. Tales películas resultaron ser translúcidas y presentan una coloración azul lo que es indicativo del tamaño nanométrico de las fases formadas. Para confirmar esta aseveración, las películas fueron microtomadas y teñidas con tetraóxido de rutenio con el fin de obtener un contraste de las fases de acrilato de n-butilo. Las muestras así preparadas fueron observadas en STEM, que se muestran en la Figura 3.19. Por ejemplo, el material identificado como 9a presenta objetos en forma de cilindros formados por la coagulación de partículas estabilizadas por cadenas de poli[(acrilato de n-butilo)-co-estireno] (regiones oscuras). El tamaño de estas formaciones es inferior a 100 nm y prueba que los copolímeros en bloques fueron efectivamente formados. Lo anterior a pesar del pobre control de la estructura pero con una excelente eficiencia de la reacción de extensión de cadena con estireno. La nanoestructuración de las cadenas auto-ensambladas, en combinación con los resultados de SEC y NMR prueba la efectividad de las moléculas NI



Figura 3.18: Películas de P(BuA-co-S)-b-PS.

para la formación de copolímeros en bloques. En este caso la combinación de acrilato de n-butilo y de estireno resultó ser exitosa por ello se decidió explorar el caso de la polimerización del metacrilato de metilo y estireno.

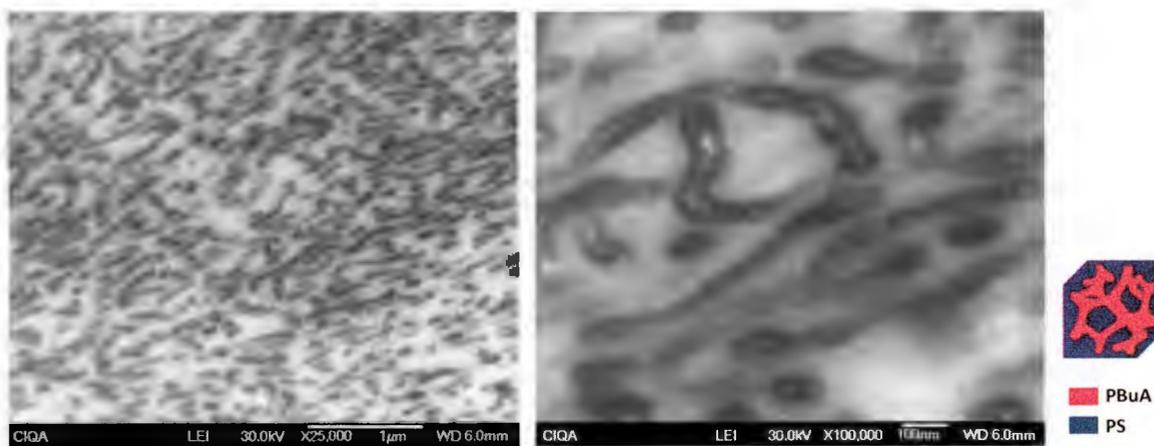


Figura 3.19: Película nanoestructurada del P(BuA-co-S)-b-PS #9a observada por STEM.

3.5.2. Poli[(metacrilato de metilo)-*co*-estireno]-*b*-poliestireno

Los copolímeros en bloque con estireno a partir de poli[(metacrilato de metilo)-*co*-estireno], P(MMA-*co*-S), se sintetizaron tomando la muestra 14 de la Tabla 3.3 bajo condiciones típicas de la NMP, es decir, T=120°C empleando una disolución de la muestra 13 al 15 %w en estireno. En la Tabla 3.7 y en la Figura 3.20 se muestran las condiciones y resultados de la copolimerización.

El comportamiento observado (Figura 3.18) de la reacción de copolimerización del estireno para formar el poli[(metacrilato de metilo)-*co*-estireno]-*b*-poli(estireno) es cercano al ideal para una polimerización mediada por nitróxidos. La relación $\ln([M]_0/[M])$ respecto del tiempo es lineal hasta altas conversiones (<80 %) y existe una buena correspondencia entre los pesos moleculares teóricos y experimentales. Lo anterior indica un buen control sobre la copolimerización debido a que la muestra elegida tiene una alta funcionalización con el grupo alcoxiamina.

Tabla 3.7: Condiciones y resultados para la cinética de copolimerización por NMP de estireno en presencia del P(MMA-*co*-S) 13, 15%w macroiniciador, T=120°C.

Muestra	t(h)	Conversión	Mn _{teo} (g/mol)	Mn _{SEC} (g/mol)	Đ _{SEC}	%w St
13	--	--	--	15,300	1.77	27.2
13a	3	0.321	43,150	54,720	1.36	79.6
13b	4.5	0.436	53,100	58,610	1.47	80.9
13c	7.5	0.624	69,430	74,430	1.44	85.0
13d	9	0.799	84,600	82,570	1.52	86.5

Además se observa el desplazamiento gradual de los cromatogramas SEC que da muestra del carácter viviente de la polimerización. Es también destacable que los valores de Đ disminuyen desde 1.77 del macroiniciador 13, hasta 1.36 en el copolímero en bloques 13d final. Como el caso anterior, la formación de copolímeros en bloques a partir de la muestra 13 es evidenciado por el conjunto de análisis (desplazamiento y forma monomodal de los cromatogramas, disminución de Đ, aumento lineal del Mn).

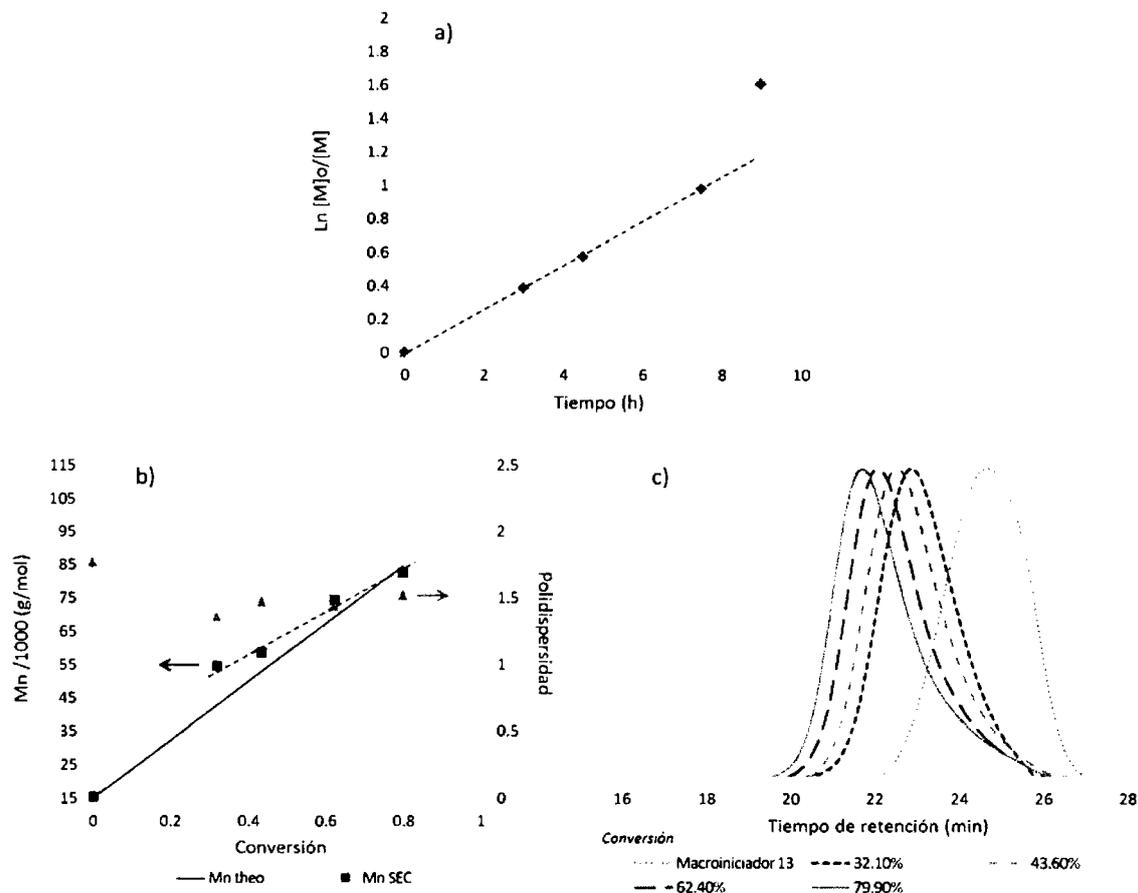


Figura 3.20: (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión fraccional de monómero, y (c) Curvas de SEC para la copolimerización por NMP de estireno (S) en presencia del macroiniciador **13**, (15 %w macroiniciador, $T = 120^\circ\text{C}$).

En este caso no se consideró útil enviar una de las muestras de copolímero al microscopio electrónico pues la evidencia dada por GPC es más que clara. Como veremos más adelante la formación de otros copolímeros prueba la robustez de nuestra técnica para producir copolímeros en bloques aún más difíciles de obtener por otros métodos o combinación de métodos. Como es el caso del copolímero compuesto de acetato de vinilo y de poliestireno que se describe a continuación.

3.5.3. Poli(acetato de vinilo)-*b*-poliestireno

De igual manera se analizó la síntesis de copolímeros poli(acetato de vinilo)-*b*-poliestireno partiendo de un poli(acetato de vinilo) con una terminación alcoxiamina, en específico el macroiniciador 25 ($M_n=29,180$, $\bar{D}=2.52$) sintetizado en presencia de NI_2 a $T=60^\circ C$ durante 22 h con una relación molar $[VAc]/[NI_2]/[AIBN]=150/1/1.5$. Para obtener este tipo de copolímeros se preparó una solución al 15 % w de $P(VAc)_{25}$ en estireno, se dividió en varios tubos de vidrio y se desgasificaron como se describe en la parte experimental. Los tubos fueron entonces calentados a $120^\circ C$ por tiempos predeterminados y tratados de manera estándar para purificarlos. Las condiciones y resultados de la cinética de copolimerización se resumen en la Tabla 3.8, y en la Figura 3.21.

Tabla 3.8: Condiciones y resultados para la cinética de copolimerización por NMP de estireno en presencia del $P(VAc)_{25}$, 15%w macroiniciador, $T=120^\circ C$.

Muestra	t(h)	Conversión	$M_{n_{teo}}$ (g/mol)	$M_{n_{SEC}}$ (g/mol)	\bar{D}_{SEC}	%w St
25a	0.5	0.060	39,100	60,740	2.11	54.2
25b	1	0.106	46,710	68,970	2.20	61.2
25c	2	0.203	62,750	87,920	2.14	70.7
25d	4	0.291	77,300	120,780	2.05	80.2
25e	6	0.454	104,250	129,940	2.14	82.7

En la Figura 3.20 se observa la gráfica de M_n en función de la conversión muestra un comportamiento cuasi-lineal indicando que hay un número constante de radicales propagantes, es decir que opera el mecanismo de terminación reversible por efecto de la alcoxiamina. A diferencia de los macroiniciadores a partir de NI_1 cuyo radical poliestiril ha sido ampliamente demostrado en la literatura su efectividad, las macroalcoxiaminas con terminaciones NI_2 no habían sido nunca probadas como iniciador. La ruptura del enlace C-O tiene un comportamiento diferente por lo que no se puede esperar que los resultados sean tan claros como el caso presentado en la sección anterior. Dado que la velocidad de ruptura de la alcoxiamina y la velocidad de iniciación (cross-reaction) sólo se puede inferir a partir de los sistemas de copolimerización, es imposible predecir el comportamiento de este sistema, al menos en este momento. Los valores de \bar{D} que se mantienen alrededor de 2 en todos los

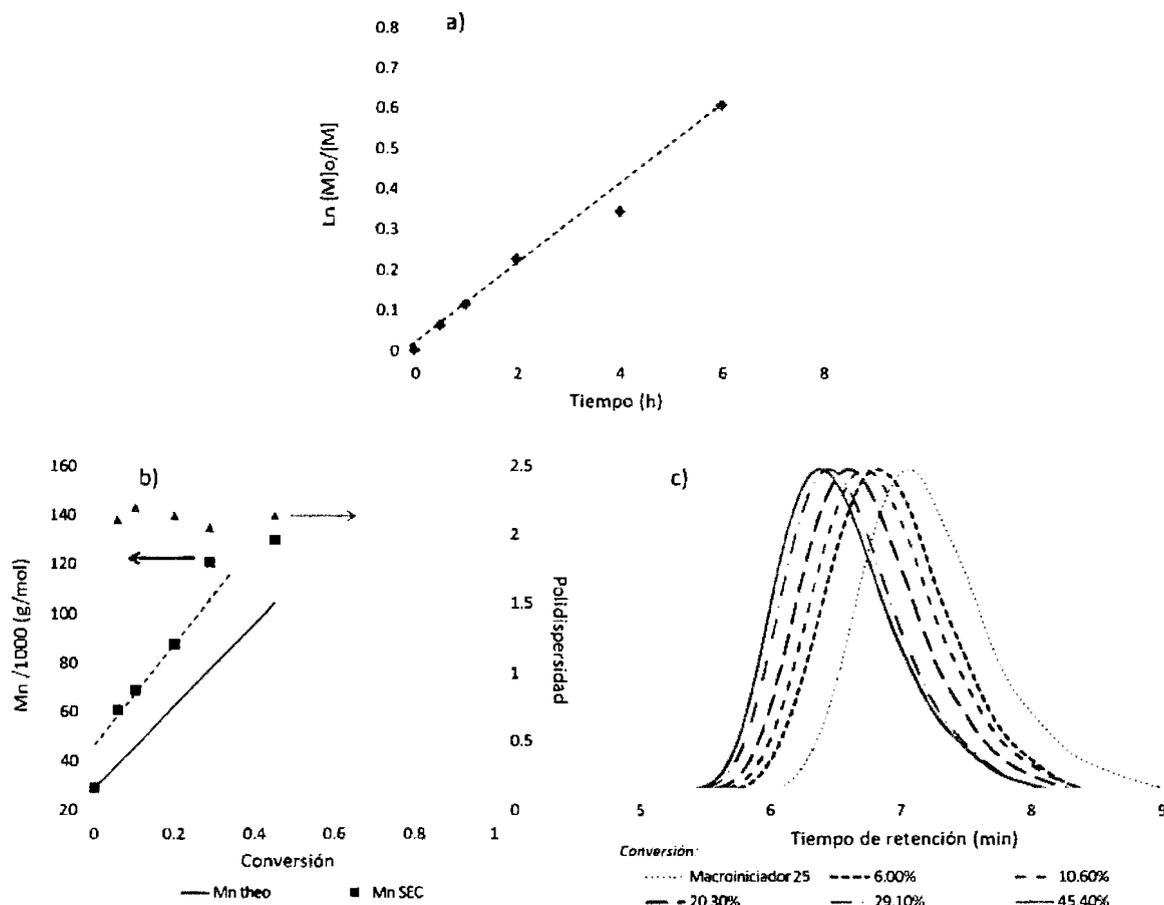


Figura 3.21: (a) Dependencia respecto al tiempo de $\ln([M]_0/[M])$, (b) M_n en función de la conversión fraccional de monómero, y (c) Curvas de SEC para la copolimerización por NMP de estireno (S) en presencia del macroiniciador **25**, (15 %w macroiniciador, $T = 120^\circ\text{C}$).

copolímeros pero esto no es una prueba de que el sistema no funcione como se ha pensado, de hecho, las reacciones de transferencia de cadena al poli(acetato de vinilo) pueden estar influyendo en ese valor.

Como se puede ver, a pesar de los valores de \bar{M}_n , se observa un desplazamiento gradual de los cromatogramas de SEC, indicando el carácter viviente durante todo el período de observación. Adicionalmente, el peso molecular teórico y el experimental guardan una coincidencia aceptable dada la complejidad del sistema.

La composición de estireno se calculó con los espectros de $^1\text{H-NMR}$ en CDCl_3 , Tabla 3.8, con base de las integrales de las señales de los protones aromáticos del estireno y del protón del carbono en la cadena vecino al oxígeno del grupo éster (ver Figura 3.22). Se

observa claramente como el contenido de estireno en el copolímero aumenta paulatinamente con la conversión.

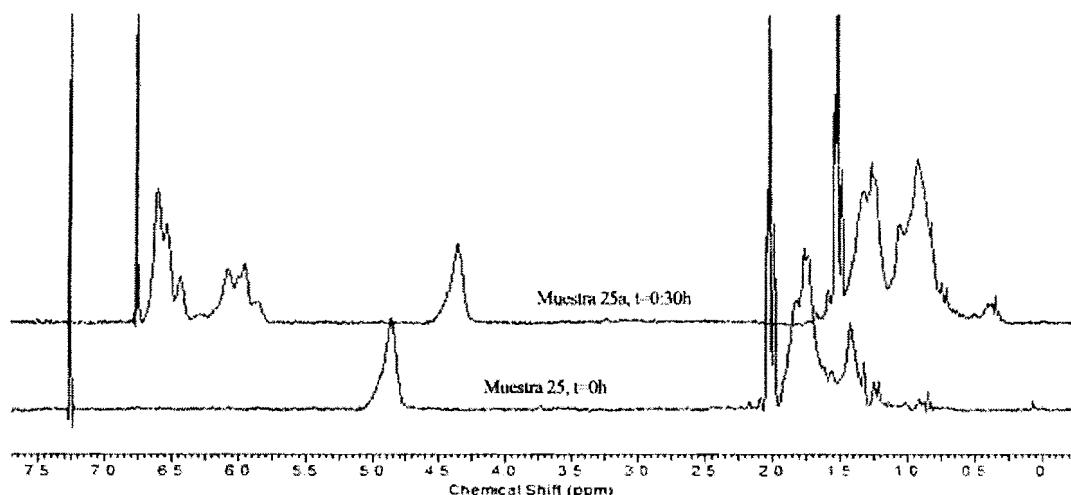


Figura 3.22: Espectros de ^1H NMR en CDCl_3 para los polímeros P(VAc) 25 y P(VAc)-*b*-PS 25a

El análisis STEM mostrado en la Figura 3.23 corresponde el copolímero poli(acetato de vinilo)-*b*-poliestireno muestra 25a con un contenido de 54.2% de PS, con una fórmula propuesta poli(VAc)₃₃₉-*b*-(S)₃₀₃. Se observa la formación de nanopartículas de tamaño inferior o del orden de 100nm con un halo oscuro que corresponde a las cadenas de poli(acetato de vinilo). En estas micrografías no se aprecian dominios de poli(acetato de vinilo), que indiquen que una fracción del macroiniciador 25 quedó inactivo en la reacción de iniciación del estireno. Esta nanoestructuración es una prueba innegable de la formación de copolímeros en bloques. Como se mencionó anteriormente, estos copolímeros en bloques no son copolímeros modelo en el sentido de su homogeneidad de tamaño pero los macroiniciadores presentan una excelente eficiencia en la reacción de formación de copolímeros en bloques.

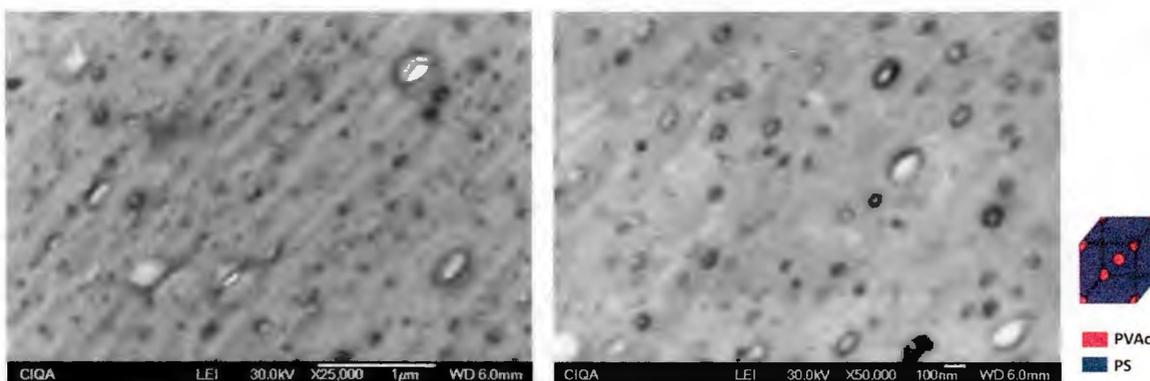
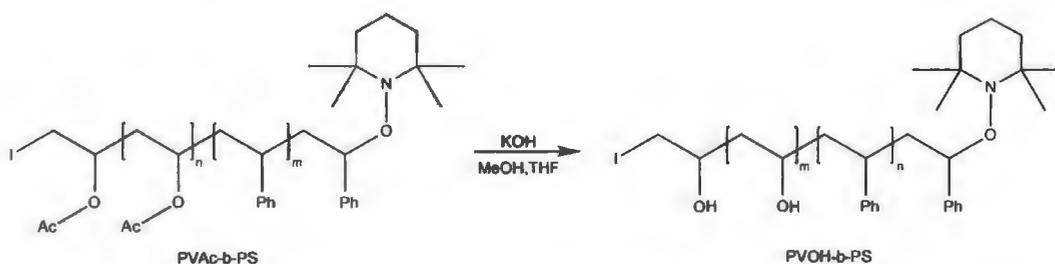


Figura 3.23: Película nanoestructurada del P(VAc)-*b*-PS 25a observada por STEM.

3.5.3.1. Alcohol polivinílico-*b*-poliestireno

Para confirmar la efectividad de la reacción de extensión de cadena de la muestra 25 descrita en la sección anterior, se llevó a cabo la síntesis de un copolímero alcohol polivinílico-*b*-poliestireno, PVOH-*b*-PS, mediante la hidrólisis básica del copolímero PVAc-*b*-PS_{25a} (ver Tabla 3.8), como se muestra en el Esquema 3.5, para lo cual se disolvió 0.25g de copolímero en 10ml de THF y se trató con 15ml de una solución 0.75M de hidróxido de potasio en metanol.

Después de 4 h a temperatura ambiente bajo agitación, se recuperó el PVOH-*b*-PS por filtración y se lavó con etanol para remover el exceso de hidróxido de potasio. El producto fue secado a presión reducida a 50°C por 3 días.



Esquema 3.5. Síntesis de alcohol polivinílico-*b*-poliestireno a partir de poli(acetato de vinilo)-*b*-poliestireno #25a.

El éxito de la hidrólisis de los grupos acetato se confirmó por la comparación de los espectros de infrarrojo para el PVAc-*b*-PS_{25a} y el PVOH-*b*-PS_{25a} obtenido (Figura 3.24). En los cuales se observa la desaparición de las bandas típicas del PVAc (C=O y C-O, en 1738 y 1241cm⁻¹, respectivamente), así como la aparición de la banda característica del alcohol

polivinílico (OH, en 3367cm^{-1}). También se observa la persistencia de las bandas para aromáticos, en $3000\text{-}3100$ y $690\text{-}760\text{cm}^{-1}$, que corresponden al bloque de PS.

Finalmente se estudió el auto-ensamblaje de este copolímero anfifílico en una mezcla de agua/THF (v/v: 4/1), con una concentración de 2mg/ml , la cual se agitó durante 4 días. De la que se tomó 1 gota y se diluyó en 25 partes de agua. Con una gota de ésta dilución se preparó una película fina por evaporación de solvente, que se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes obtenidas de esta película se muestran en la Figura 3.25. De acuerdo al método de preparación (THF/ H_2O) las esferas nanométricas contienen el alcohol polivinílico en la superficie y el PS en el núcleo, arreglándose en forma de micelas que al quedar libres de solvente se adhieren unas a otras para minimizar su energía. En la micrografía se muestran partículas de tamaño en el intervalo de $30\text{-}180\text{ nm}$ aproximadamente, dicha dispersión de tamaño puede ser atribuida a la heterogeneidad en el tamaño de cadena y a la velocidad de evaporación del THF que fue empleado para solubilizar los bloques de PS.

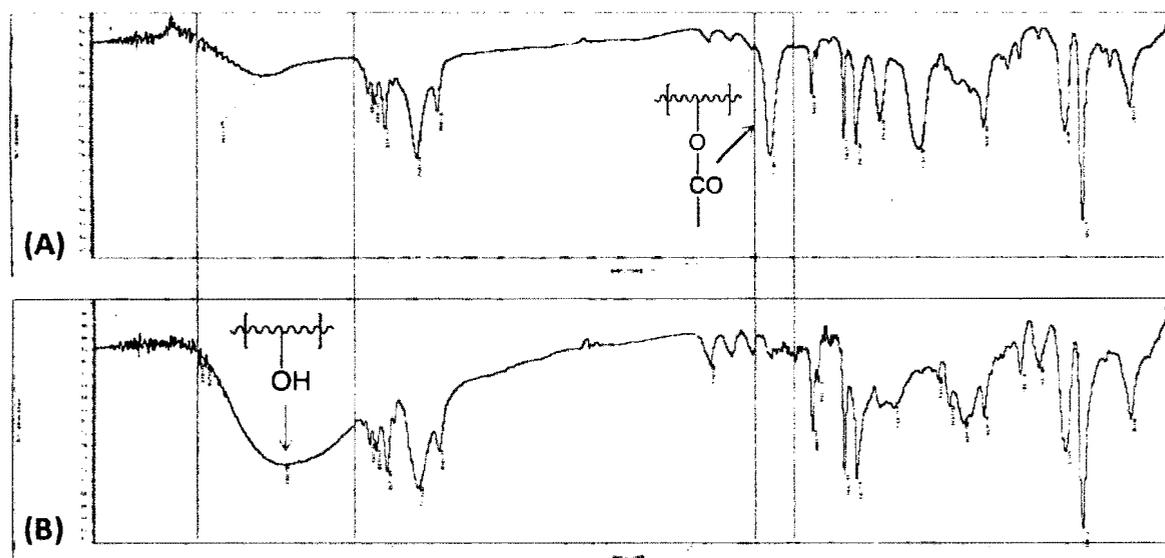


Figura 3.24. Espectros de infrarrojo para (a) PVAc-*b*-PS_{25a}, (b) PVOH-*b*-PS_{25a} posterior a la hidrólisis básica.

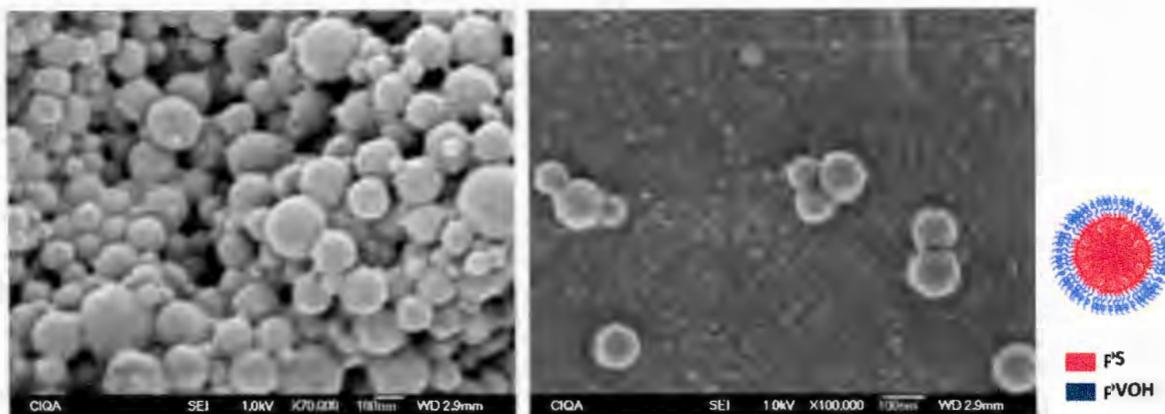


Figura 3.25. Dispersión en agua de la muestra 25a hidrolizada, PVOH-*b*-PS, analizada por SEM.

El caso del copolímero amfifílico alcohol polivinílico-*b*-poliestireno es muestra del potencial que tienen los copolímeros en bloques sintetizados mediante los agentes NI, aunque, para obtenerlo fue necesaria la transformación del grupo éster a través de una reacción de hidrólisis, lo que implica un paso adicional a la síntesis.

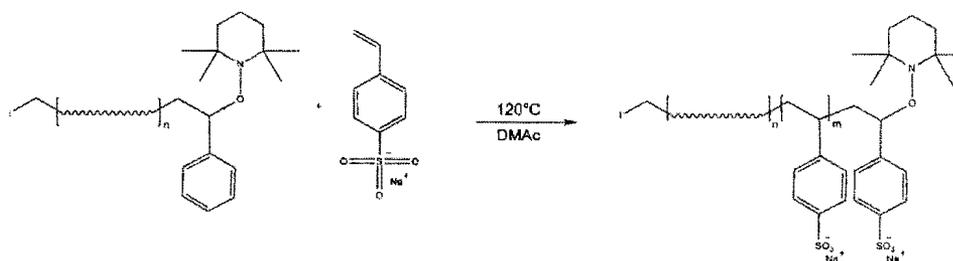
Con miras a obtener copolímeros amfifílicos directamente, es decir, sin transformaciones adicionales en la siguiente sección se muestran 3 casos de la utilización de 4-estirensulfonato de sodio como segundo, e incluso tercer, monómero en la síntesis de copolímeros mediante compuestos duales como el NI₁.

3.5.4 Copolímeros con 4-estirensulfonato de sodio (4NaSS)

La importancia de los copolímeros amfifílicos radica en su capacidad para la formación de micelas, que tienen aplicaciones potenciales como estabilizantes,^[123] liberadores de fármacos,^[124] floculantes y emulsificantes,^[125] etc. Los copolímeros amfifílicos en bloques son también importantes ya que ofrecen una estabilización estérica a las partículas que rodean, creando un escudo hidrofílico que rodea a las partículas.

En los copolímeros amfifílicos en bloques donde el segmento hidrofílico es un polielectrolito se presenta la estabilización electrostática de la partícula, además para el caso de segmentos con grupos sulfonato iónico, éstos ofrecen ventajas adicionales sobre otros polielectrolitos análogos con grupos carboxilato o poli(óxido de etileno), ya que la capacidad estabilizadora del sulfonato iónico es además insensible a cambios de pH y temperatura.

La estrategia de la síntesis de copolímeros en bloques se presenta en el Esquema 3.6. Donde el bloque hidrofóbico puede consistir en alguno de los polímeros descritos en las secciones anteriores, pero por simplicidad se optó iniciar con un bloque de poliestireno al que se le adicionó via NMP el bloque de poli(4-estirensulfonato de sodio).



Esquema 3.6. Síntesis de copolímeros amfifílicos en bloques por NMP.

3.5.4.1. Poli(estireno)-*b*-poli(4NaSS)

Anteriormente, Charleaux *et al*^[126] reportaron la síntesis de poli(estireno)-*b*-poli(4-estirensulfonato de sodio) usando polimerización mediada por nitróxidos con TEMPO; sin embargo, fue necesario realizar la reacción en medios heterogéneos para lograr la polimerización.

La síntesis de un copolímero amfifílico poli(estireno)-*b*-poli(4NaSS) se realizó con un macroiniciador de poliestireno ($M_{nSEC}=13,020$, $\bar{D}=1.73$), preparado con NI_1 y AIBN con una relación molar $[S]/[NI_1]/[AIBN]=50/1/1$ a $60^\circ C$ por 14 h.

La reacción de copolimerización se llevó a cabo a $120^\circ C$ durante 1 hora empleando cantidades iguales en masa de macroiniciador y 4-estirensulfonato de sodio, al 10 % (w/w) en dimetilacetamida.

El polímero se precipitó en hexano para remover la dimetilacetamida, y se reprecipitó en metanol para remover el 4-estirensulfonato de sodio sin reaccionar. El carácter viviente de la copolimerización no se comprobó experimentalmente debido a que no es posible analizar el copolímero por SEC por su pobre solubilidad en solventes orgánicos, dispersable únicamente en presencia de agua.

El auto-ensamblaje fue estudiado mediante SEM, como se aprecia en la Figura 3.26, a partir de una solución 1mg/ml en agua, ultrasonificada durante 2 h para inducir el auto-ensamblaje. En las imágenes por SEM se puede observar claramente un agregado de partículas

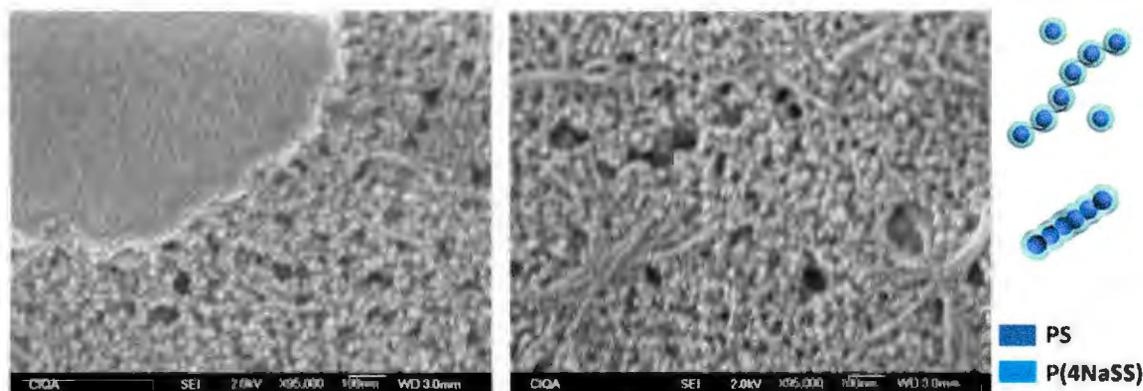


Figura 3.26. Auto-ensamblaje en agua de un copolímero poliestireno-block-poli(4-estirensulfonato de sodio), analizada por SEM.

que tienen un núcleo esférico de poliestireno hidrófobo y una corona hidrofílica de poli(4-estirensulfonato de sodio). El diámetro observado en las imágenes de las partículas es menor a los 50nm, lo que les otorga un potencial para aplicaciones como emulsificantes. Se aprecia también una tendencia de las esferas a aglomerarse para formar nanoestructuras cilíndricas.

3.5.4.2. Poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-estireno]-*b*-poli(4NaSS)

No existen reportes de síntesis de copolímeros que incluyan un bloque de acrilato de n-butilo o *tert*-butilo con un bloque con poli(4-estirensulfonato de sodio), la mayoría de los casos estudiados^[127] abarcan en su mayoría copolímeros amfifílicos de estos acrilatos con ácidos (meta)crílicos y acrilamidas.

En este trabajo se introduce la síntesis de un copolímero poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-estireno]-*block*-poli(4NaSS) y el posterior estudio de su auto-ensamblaje en agua.

La síntesis de éste copolímero se realizó a partir de un poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-estireno] ($M_{nSEC}=31,680$, $D=1.71$) como macroiniciador, preparado por la polimerización por ITP de acrilato de n-butilo, estireno con el agente NI_1 y AIBN (relación molar $[BuA]/[S]/[NI_1]/[AIBN]=100/19/1/1$) a $60^\circ C$ durante 19.5 h. La reacción de copolimerización se llevó a cabo a $120^\circ C$ durante 3 h empleando cantidades iguales en masa de macroiniciador y 4-estirensulfonato de sodio, 10 % (w/w) en dimetilacetamida.

El polímero se precipitó en hexano para remover la dimetilacetamida, y se reprecipitó en metanol para remover el 4-estirensulfonato de sodio sin reaccionar. Igual que para el caso del poliestireno-*b*-poli(4NaSS), se presentaron dificultades para disolver el copolímero, por lo que tampoco se determinó el carácter viviente de la copolimerización.

Mediante microscopía electrónica de barrido se analizó el comportamiento del auto-ensamblaje de éste copolímero como se muestra en la Figura 3.27, a partir de una solución 1mg/ml en agua, ultrasonificada durante 2 h para inducir el auto-ensamblaje, de la cual se diluyó una gota en 100 partes de agua. En las imágenes por SEM se puede observar claramente partículas esféricas con diámetro aproximado menor de 100nm, compuestas de un núcleo de poli[(acrilato de n-butilo)-*co*-estireno] y una corona hidrofílica de poli(4-estirensulfonato de sodio). Así mismo se observan nanoestructuras cilíndricas con longitudes de varias micras que conservan el diámetro de las partículas, lo que permite entrever que el copolímero posee una concentración micelar crítica (CMC) muy baja, dado lo poco diluido de la gota observada por SEM.

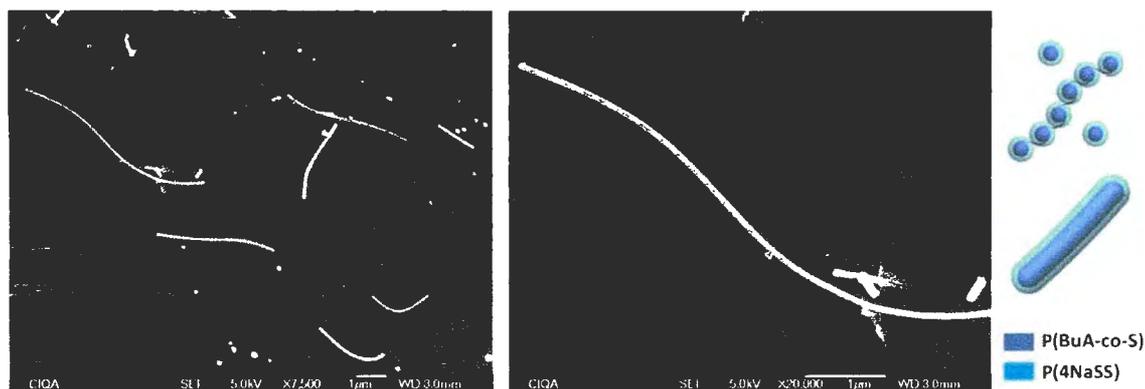


Figura 3.27. Auto-ensamblaje en agua de un copolímero poli[(acrilato de *n*-butilo)-co-estireno]-block-poli(4-estirensulfonato de sodio), analizada por SEM.

3.5.4.3. Poli[(acrilato de *n*-butilo)-co-estireno]-*b*-poli(4NaSS)

Por último, se sintetizó el terpolímero poli[(acrilato de *tert*-butilo)-co-estireno] -*b*-P4NaSS. Para la síntesis se realizaron las siguientes etapas: (1) se realizó la ITP del acrilato de *tert*-butilo, estireno, en presencia de Ni_1 e iniciado con el AIBN en una relación molar $[\text{tBuA}]/[\text{S}]/[\text{Ni}_1]/[\text{AIBN}] = 150/19/1/1$. Después de un calentamiento a $T=60^\circ\text{C}$ durante 24h se obtuvo un polímero con $M_{n\text{SEC}}=50,740$ y $\text{Đ}=2.32$; (2) 15 % (w/w) del macroiniciador P(*t*BuA-co-S) obtenido se redisolvió en estireno y calentó a $T=120^\circ\text{C}$ durante 3h resultando en un copolímero en bloques cuyo $M_{n\text{SEC}}=83,050$ y $\text{Đ}=1.44$; (3) el copolímero en bloques obtenido en la etapa 2 se mezcló en cantidades iguales con 4-estirensulfonato de sodio y se disolvieron en dimetilacetamida hasta obtener una solución con 10 % en sólidos. Esta solución fue calentada a una temperatura de 120°C durante 1.5 h.

Para examinar el comportamiento del auto-ensamblaje en agua, la muestra se preparó igual que la del copolímero P(BuA-co-S)-*b*-P(4NaSS). Las imágenes por SEM (Figura 3.28), muestran un comportamiento similar al copolímero P(BuA-co-S)-*b*-P(4NaSS), con partículas esféricas y nanoestructuras cilíndricas, pero con una población menos abundante de estructuras cilíndricas, las cuales además presentaban una menor longitud; así como un mayor diámetro ($>100\text{nm}$), consecuencia de diversos factores como la diferencia de pesos moleculares, el efecto del bloque de poliestireno, una menor longitud del bloque de poli(4-estirensulfonato de sodio).

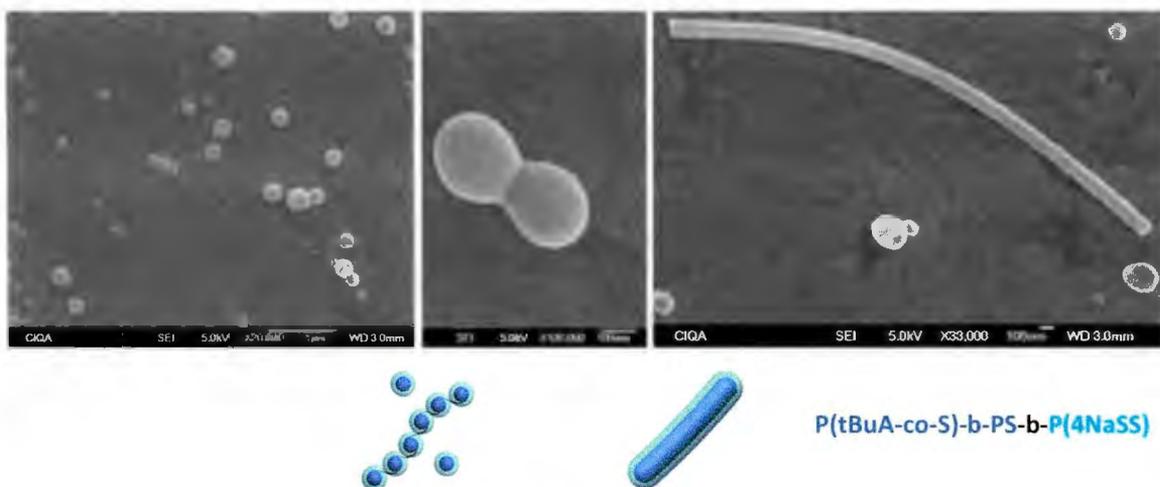


Figura 3.28. Auto-ensamblaje en agua de un copolímero poli[(acrilato de *tert*-butilo)-*co*-estireno]-*block*-poli(estireno)-*block*-poli(4-estirensulfonato de sodio), analizada por SEM.

Como resultado de la segunda etapa, fue posible sintetizar exitosamente distintos copolímeros con estireno y 4-estirensulfonato de sodio mediante NMP a partir de los polímeros obtenidos en la primera etapa por ITP.

Para el caso de la copolimerización con estireno, el comportamiento observado durante el seguimiento de la reacción es más cercano al ideal, sin periodo de inhibición, pesos moleculares cercanos a los valores teóricos, así como la disminución de los valores de \bar{D} . Lo que es claro indicio de la alta funcionalización de los macroiniciadores de la primera etapa, donde un alto porcentaje de las cadenas presentan la terminación alcoxiamina.

Lo anterior confirma el éxito de la combinación de los mecanismos ITP y NMP partiendo de los alcoxiaminas funcionalizadas con un átomo de yodo, es decir, con los agentes de control NI.

La síntesis de copolímeros con 4-estirensulfonato de sodio, que muestran buenas propiedades de auto-ensamblaje al dispersarse en agua, permite asumir la versatilidad y potenciales aplicaciones de los sistemas basados en agentes NI.

CAPÍTULO 4

Conclusiones

A través de ésta inédita combinación de los mecanismos ITP/NMP fue posible la polimerización de estireno, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo y acrilato de *tert*-butilo mediante transferencia degenerativa, empleando el agente de control difuncional, NI₁ o de acetato de vinilo con NI₂.

Aunque el control no fue óptimo con respecto a los valores de \bar{D} y la correspondencia entre los M_n teóricos y experimentales, los polímeros obtenidos fueron activos en la polimerización de monómeros estirénicos bajo las condiciones propias de NMP.

En efecto, los polímeros obtenidos por ITP se utilizaron exitosamente como macroiniciadores para la preparación de copolímeros en bloques por polimerización mediada por nitróxidos, confirmando el mecanismo propuesto en el Esquema 3.2.

Mediante la copolimerización mediada por nitróxidos, se sintetizaron diversos copolímeros con estireno, así como con 4-estirensulfonato de sodio, los últimos mostraron buenas propiedades en el auto-ensamblaje de micelas esféricas y estructuras cilíndricas evidenciadas mediante STEM.

En lo general, es posible afirmar que la utilización de agentes difuncionales yodo/nitróxido es una opción versátil, económica, relativamente sencilla y efectiva para la síntesis de copolímeros en bloque para aplicaciones donde no se requiera un estricto control sobre el peso molecular, y el valor de la \bar{D} no sea una variable crítica. La preparación de monómeros anfifílicos de manera sencilla y reproducible fue confirmada en varios casos.

En estudios posteriores se deberá abordar a mayor profundidad aspectos como la síntesis y purificación de los agentes de control, efecto de la concentración del comonómero, agente e iniciador, así como de la temperatura. También he de considerarse la implementación de ésta técnica en medios dispersos acuosos. Entre otros aspectos.

Referencias

1. Otsu, T., *Iniferter concept and living radical polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000. **38**(12): p. 2121-2136.
2. Otsu, T., *Organic polysulfides as polymerization initiators*. Journal of Polymer Science, 1956. **21**(99): p. 559-561.
3. Otsu, T., M. Yoshida, and T. Tazaki, *A model for living radical polymerization*. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1982. **3**(2): p. 133-140.
4. Matyjaszewski, K. and K.A. Davis, *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*. Vol. 159. 2002: Springer Berlin / Heidelberg.
5. Pure Appl. Chem., 2010. **82**(2): p. 483-491.
6. Kato, M., et al., *Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization*. Macromolecules, 1995. **28**(5): p. 1721-1723.
7. Wang, J. and K. Matyjaszewski, *Controlled/living radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes*. J. Am. Chem. Soc., 1995. **117**(20): p. 5614-5615.
8. Matyjaszewski, K., *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives*. Macromolecules, 2012. **45**(10): p. 4015-4039.
9. Cacioli, P., et al., *Copolymerization of ω -Unsaturated Oligo(Methyl Methacrylate): New Macromonomers*. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1986. **23**(7): p. 839-852.
10. Perrier, S. and P. Takolpuckdee, *Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005. **43**(22): p. 5347-5393.
11. Chiefari, J., et al., *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*. Macromolecules, 1998. **31**(16): p. 5559-5562.
12. Le Tam, P., et al., *Polymerization with Living Characteristics*, 1998.
13. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process*. Australian Journal of Chemistry, 2005. **58**(6): p. 379-410.
14. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A First Update*. Australian Journal of Chemistry, 2006. **59**(10): p. 669-692.
15. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update*. Australian Journal of Chemistry, 2009. **62**(11): p. 1402-1472.
16. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Third Update*. Australian Journal of Chemistry, 2009. **65**(8): p. 985-1076.
17. Tatemoto, M., Y. Yutani, and K. Fujiwara, *Novel iodine-containing compound and preparation thereof and block copolymer comprising the same*, 1988.
18. Goto, A., K. Ohno, and T. Fukuda, *Mechanism and Kinetics of Iodide-Mediated Polymerization of Styrene*. Macromolecules, 1998. **31**(9): p. 2809-2814.
19. Barson, C.A., J.C. Bevington, and B.J. Hunt, *Iodoform as a transfer agent in radical polymerizations*. Polymer, 1996. **37**(25): p. 5699-5702.

20. Matyjaszewski, K., S. Gaynor, and J. Wang, *Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer*. *Macromolecules*, 1995. **28**(6): p. 2093-2095.
21. Gaynor, S.G., J. Wang, and K. Matyjaszewski, *Controlled Radical Polymerization by Degenerative Transfer: Effect of the Structure of the Transfer Agent*. *Macromolecules*, 1995. **28**(24): p. 8051-8056.
22. Lacroix-Desmazes, P., et al., *Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP): Use of elemental iodine as a versatile control agent in living radical polymerization*. *Polymer Preprints*, 2003. **44**(2): p. 663-664.
23. Solomon, D.H., E. Rizzardo, and P. Cacioli, *Polymerization process and polymers produced thereby*, 1986.
24. Georges, M.K., et al., *Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process*. *Macromolecules*, 1993. **26**(11): p. 2987-2988.
25. Bertin, D., et al., *Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization*. *Chemical Society Reviews*, 2011. **40**(5): p. 2189-2198.
26. David, G., et al., *Use of Iodocompounds in Radical Polymerization*. *Chemical Reviews*, 2006. **106**(9): p. 3936-3962.
27. Balczewski, P. and M. Mikolajczyk, *Iodine atom transfer addition reaction to 1-iodoalkyl phosphonates to alkenes in the presence of 2,2'-azoisobutyronitrile (AIBN): mechanistic aspects*. *New J. Chem.*, 2001. **25**: p. 659-663.
28. Iovu, M.C., et al., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. 2004. **45**: p. 988.
29. Mah, S., et al., *J. Korean Fiber Soc.* 2002. **39**: p. 515.
30. Matyjaszewski, K., S. Gaynor, and J. Wang, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. 1995. **36**: p. 465.
31. Matyjaszewski, K., S. Gaynor, and J. Wang, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. 1995. **36**: p. 467.
32. Teodorescu, M., *Synthesis of (vinyl acetate)-terminated polystyrene macromonomers by free-radical polymerization in the presence of vinyl iodoacetate*. *European Polymer Journal*, 2001. **37**(7): p. 1417 - 1422.
33. Iovu, M.C. and K. Matyjaszewski, *Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides*. *Macromolecules*, 2003. **36**(25): p. 9346-9354.
34. Curran, D.P., et al., *Rate constants for halogen atom transfer from representative .alpha.-halo carbonyl compounds to primary alkyl radicals*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1989. **54**(8): p. 1826-1831.
35. Borkar, S. and A. Sen, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 2004. **45**: p. 698.
36. Bak, P.I., et al., *Pseudo-living radical polymerization*, 1994.
37. Aoshima, S., K. Ebara, and T. Higashimura, *Living cationic polymerization of vinyl ethers with a functional group*. *Polymer Bulletin*, 1985. **14**: p. 425-431.
38. Sawamoto, M., C. Okamoto, and T. Higashimura, *Hydrogen iodide/zinc iodide: a new initiating system for living cationic polymerization of vinyl ethers at room temperature*. *Macromolecules*, 1987. **20**(11): p. 2693-2697.
39. Vandooren, C., R. Jérôme, and P. Teysslé, *Living cationic polymerization of 1H,1H,2H,2H perfluorooctyl vinyl ether*. *Polymer Bulletin*, 1994. **32**: p. 387-393.
40. Davis, K., et al., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. 1997. **38**: p. 687.
41. Bak, P.I., et al., *Method for preparing 1-chloro-1-iodoethane*, 1995.
42. Bak, P.I., et al., *Process for polymerizing vinyl chloride polymers with iodinated chain transfer agents*, 1995.
43. Finkelstein, H., *Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1910. **43**(2): p. 1528-1532.

44. Kakei, T. and T. Wakiya, 2000.
45. Dong, Y. and L. Jia, *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong (Chem. Abstr. 1998:88581)*. 1997. **9**: p. 586.
46. Kakei, T. and N. Ueda, 1999.
47. Lansalot, M., et al., *Controlled Free-Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene Using Degenerative Transfer*. *Macromolecules*, 1999. **32**(22): p. 7354-7360.
48. Lacroix-Desmazes, P., R. Severac, and B. Boutevin. *Vinylidene Chloride Copolymerization with Methyl Acrylate by Degenerative Chain Transfer*. in *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*. 2003.
49. Kowalczyk-Bleja, A., et al., *Controlled radical polymerization of p-(iodomethyl)styrene - a route to branched and star-like structures*. *Polymer*, 2004. **45**(1): p. 9.
50. Ueda, N., 1998.
51. Ueda, N., *Kobunshi (High Polymers, Japan)*, 1999. **48**: p. 513.
52. Ueda, N., 1999.
53. Moad, G., E. Rizzardo, and D.H. Solomon, *A product study of the nitroxide inhibited thermal polymerization of styrene*. *Polymer Bulletin*, 1982. **6**: p. 589-593.
54. Rizzardo, E. and D.H. Solomon, *New method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization*. *Polymer Bulletin*, 1979. **1**: p. 529-534.
55. Veregin, R.P.N., et al., *The pivotal role of excess nitroxide radical in living free radical polymerizations with narrow polydispersity*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 2746-2754.
56. Georges, M.K., et al., *Nitroxide mediated free-radical polymerization process - autopolymerization*. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1995. **8**: p. 301-305.
57. Veregin, R.P.N., et al., *The role of thermal initiation in nitroxide mediated living free radical polymerizations*. *Chemistry Letters*, 1997: p. 467-468.
58. Georges, M.K., *An overview of the nitroxide-mediated living-radical polymerization process*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1999. **217**: p. U407.
59. Veregin, R.P.N., et al., *Mechanism of living free-radical polymerizations with narrow polydispersity electron-spin resonance and kinetic-studies*. *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 4391-4398.
60. Veregin, R.P.N., et al., *Molecular weight distributions in nitroxide-mediated living free radical polymerization: Kinetics of the slow equilibria between growing and dormant chains*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 3346-3352.
61. Odell, P.G., et al., *Rate enhancement of living free-radical polymerizations by an organic-acid salt*. *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 8453-8455.
62. Cunningham, M.F., et al., *Influence of camphorsulfonic acid in nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002. **40**: p. 2828-2841.
63. Matyjaszewski, K., *Controlled/Living Radical Polymerization: State of the Art in 2002*, ed. A.C. Society 2003: *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*.
64. Mardare, D. and K. Matyjaszewski, *Thermal polymerization of Styrene in the presence of stable radicals and inhibitors*. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1994. **35**: p. 778.
65. Greszta, D. and M. K., *Mechanism of controlled/living radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. kinetics and simulations*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 7661-7670.
66. Tang, C.B., et al., *Well-defined polyacrylonitrile copolymers prepared by various CRP and their applications as nanostructured carbons*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2005. **203**: p. U4216.

67. Tang, C., T. Kowalewski, and K. Matyjaszewski, *Preparation of polyacrylonitrile -block- poly (n-butyl acrylate) copolymers using atom transfer radical polymerization and nitroxide mediated polymerization processes*. *Macromolecules*, 2003. **36**: p. 1465-1473.
68. Goto, A. and T. Fukuda, *Kinetics of living radical polymerization*. *Progress in Polymer Science*, 2004. **29**: p. 329-385.
69. Goto, A. and T. Fukuda, *Effects of radical initiator on polymerization rate and polydispersity in nitroxide-controlled free radical polymerization*. *Macromolecules*, 1997. **30**: p. 4272-4277.
70. Tsujii, Y., T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Computer simulation on the kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1997. **213**: p. 305.
71. Fukuda, T., Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Mechanism and kinetics nitroxide controlled free radical polymerization*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1997. **213**: p. 462.
72. Fukuda, T., *Fundamental kinetic aspects of living radical polymerization and the use of gel permeation chromatography to shed light on them*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. **42**: p. 4743-4755.
73. Goto, A., et al., *Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization .1. Direct analysis by peak resolution*. *Macromolecular Rapid Communications*, 1997. **18**: p. 673-681.
74. Fukuda, T. and A. Goto, *Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization. 2. Analysis of evolution of polydispersities*. *Macromolecular Rapid Communications*, 1997. **18**: p. 683-688.
75. Fischer, H., *The persistent radical effect in living radical polymerization*. *Macromolecules*, 1997. **30**: p. 5666-5672.
76. Fischer, H., *The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerization*. *Chemical Reviews*, 2001. **101**: p. 3581-3610.
77. Fischer, H. *Criteria for Livingness and Control in Nitroxide Mediated and Related Radical Polymerizations*. in *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*. 2003. American Chemical Society.
78. Le Mercier, C., et al., *Design and use of beta-phosphorus nitroxides and alkoxyamines in controlled/"living" free radical polymerizations*. *Macromolecular Symposia*, 2002. **182**: p. 225-247.
79. Sobek, J., R. Martschke, and H. Fischer, *Entropy control of the cross-reaction between carbon-centered and nitroxide radicals*. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**: p. 2849-2857.
80. Fischer, H. and L. Radom, *Factors controlling the addition of carbon-centered radicals to alkenes*. *Macromolecular Symposia*, 2002. **182**: p. 1-14.
81. Hawker, C.J., et al., *Initiating systems for nitroxide-mediated living free radical polymerizations: synthesis and evaluation*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 5245-5254.
82. Malmstrom, E., R.D. Miller, and C.J. Hawker, *Development of a new class of rate-accelerating additives for nitroxide-mediated living free radical polymerization*. *Tetrahedron*, 1997. **53**: p. 15225-15236.
83. Malmstrom, E.E. and C.J. Hawker, *Macromolecular engineering via living free radical polymerizations*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998. **199**: p. 923-935.
84. Hawker, C.J., et al., *Versatile route to functionalized block copolymers by nitroxide-mediated living free-radical polymerization*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1999. **218**: p. U411.

85. Hawker, C.J., et al., *Living free radical polymerization of macromonomers: Preparation of well defined graft copolymers*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997. **198**: p. 155-166.
86. Leduc, M.R., et al., *Dendritic initiators for living radical polymerizations: A versatile approach to the synthesis of dendriticlinear block copolymers*. *Journal of American Chemical Society*, 1996. **118**: p. 11111-11118.
87. Fukuda, T., et al., *Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 6393-6398.
88. Benoit, D., et al., *Development of a Universal Alkoxyamine for Living Free Radical Polymerizations*. *Journal of American Chemical Society*, 1999. **121**(16): p. 3904-3920.
89. Drockenmuller, E. and J.-M. Catala, *Synthesis of a New Stable β -Sulfinyl Nitroxide and the Corresponding Alkoxyamine for Living/Controlled Radical Polymerization of Styrene: Kinetic and ESR Studies*. *Macromolecules*, 2002. **35**(7): p. 2461-2466.
90. Jousset, S. and J.-M. Catala, *Peculiar Behavior of β -Phosphonylated Nitroxides Bearing a tert-octyl Group during Living/Controlled Radical Polymerization of Styrene: Kinetics and ESR Studies*. *Macromolecules*, 2000. **33**(13): p. 4705-4710.
91. Grimaldi, S., et al., *Acyclic β -Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for Living/Controlled Free Radical Polymerization*. *Macromolecules*, 2000. **33**(4): p. 1141-1147.
92. Hawker, C.J., B. A.W., and H. E., *New Polymer Synthesis by Nitroxide mediated Living Radical polymerizations*. *Chemical Reviews*, 2001. **101**: p. 3661-3688.
93. Georges, M.K., et al., *Narrow Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process-Rate Enhancement*. *Macromolecules*, 1994. **27**(24): p. 7228-7229.
94. Buzanowski, W.C., et al., *Spontaneous polymerization of styrene in the presence of acid: further confirmation of the Mayo mechanism*. *Polymer*, 1992. **33**: p. 3055.
95. Veregin, R.P.N., et al., *Mechanism of Rate Enhancement Using Organic Acids in Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerizations*. *Macromolecules*, 1996. **29**(11): p. 4161-4163.
96. Baldoví, M.V., N. Mohtat, and J.C. Scaiano, *Influence of Acids on Reaction Rates of Free Radical Scavenging by TEMPO. Relevance to Living Free Radical Polymerizations*. *Macromolecules*, 1996. **29**(16): p. 5497-5499.
97. Papagiannopoulos, A., et al., *Solution Structure and Dynamics of Cartilage Aggrecan*. *Biomacromolecules*, 2006. **7**(7): p. 2162-2172.
98. Tunca, U., T. Erdogan, and G. Hizal, *Synthesis and Characterization of Well-Defined ABC-Type Triblock Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization and Stable Free-Radical Polymerization*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002. **40**: p. 2025-2032.
99. Zhao, B. and T. He, *Synthesis of Well-Defined Mixed Poly(methyl methacrylate)/Polystyrene Brushes from an Asymmetric Difunctional Initiator-Terminated Self-Assembled Monolayer*. *Macromolecules*, 2003. **36**: p. 8599-8602.
100. Shi, Y., et al., *Synthesis of Diblock Copolymers by Combining Stable Free Radical Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006. **44**: p. 2468-2475.
101. Ruehl, J. and R. Braslau, *A Bidirectional ATRP-NMRP Initiator: The Effect of Nitroxide Size on the Rate of Nitroxide-Mediated Polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**: p. 2015-2025.
102. Nicolay, R., Y. Kwak, and K. Matyjaszewski, *Dibromotrithiocarbonate Iniferter for Concurrent ATRP and RAFT Polymerization. Effect of Monomer, Catalyst, and Chain Transfer Agent Structure on the Polymerization Mechanism*. *Macromolecules*, 2008. **41**: p. 4585-4596.

103. Nicolay, R., Y. Kwak, and K. Matyjaszewski, *Synthesis of poly(vinyl acetate) block copolymers by successive RAFT and ATRP with a bromoxanthate iniferter*. *Chemical Communications*, 2008: p. 5336-5338.
104. Tong, Y., et al., *Synthesis of Well-Defined Poly(vinyl acetate)-b-Polystyrene by Combination of ATRP and RAFT Polymerization*. *Macromolecules*, 2008. **41**: p. 7339-7346.
105. Huang, C., et al., *Homopolymerization and Block Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone by ATRP and RAFT with Haloxanthate Inifere*s. *Macromolecules*, 2009. **42**: p. 8198-8210.
106. Zehm, D., et al., *Straightforward Access to Amphiphilic Dual Bottle Brushes by Combining RAFT, ATRP, and NMP Polymerization in One Sequence*. *Macromolecules*, 2011. **44**: p. 9635-9641.
107. ST-Thomas, C., et al., *Synthesis of NMP/RAFT Inifere*s and Preparation of Block Copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012. **50**: p. 2944-2956.
108. Vitali, R. and E. Montani, *Ruthenium tetroxide as a staining agent for unsaturated and saturated polymers*. *Polymer*, 1980. **21**: p. 1220-1222.
109. Kobatake, S., et al., *Nitroxide-Mediated Styrene Polymerization Initiated by an Oxoammonium Chloride*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998. **36**: p. 2555-2561.
110. Georges, M.K., G.K. Hamer, and N.A. Listigovers, *Block Copolymer Synthesis by a Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization Process*. *Macromolecules*, 1998. **31**(25): p. 9087-9089.
111. Wright, T., H. Chirowodza, and H. Pasch, *NMR Studies on the Mechanism of Reverse Iodine Transfer Polymerization of Styrene*. *Macromolecules*, 2012. **45**: p. 2995-3003.
112. Valade, D., et al., *Poly(vinylidene fluoride)-b-poly(styrene) Block Copolymers by Iodine Transfer Polymerization (ITP): Synthesis, Characterization, and Kinetics of ITP*. *Macromolecules*, 2006. **39**(25): p. 8639-8651.
113. Morgan, A.M., S.K. Pollack, and K. Beshah, *Synthesis and Multidimensional NMR Characterization of PDMS-b-PS Prepared by Combined Anionic Ring-Opening and Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*. *Macromolecules*, 2002. **35**(11): p. 4238-4246.
114. Burguière, C., et al., *Synthesis and Characterization of ω -Unsaturated Poly(styrene-*b*-*n*-butyl methacrylate) Block Copolymers Using TEMPO-Mediated Controlled Radical Polymerization*. *Macromolecules*, 1999. **32**(12): p. 3883-3890.
115. Pouget, E., et al., *Synthesis of Poly(styrene)-b-poly(dimethylsiloxane)-b-poly(styrene) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization in Miniemulsion*. *Macromolecules*, 2006. **39**(18): p. 6009-6016.
116. Fernández-García, M., et al., *Solvent effects on the free-radical copolymerization of styrene with butyl acrylate. I. Monomer reactivity ratios*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000. **38**(1): p. 60-67.
117. Lacroix-Desmazes, P., R. Severac, and B. Boutevin, *Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n-Butyl Acrylate*. *Macromolecules*, 2005. **38**(15): p. 6299-6309.
118. Odian, G. *Principles of Polymerization*. 1991. John Wiley & Sons, 3ra Edición.
119. Li, B., et al., *Synthesis of Amphiphilic Polystyrene-*b*-Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers by Iodide-Mediated Radical Polymerization*. *Polymer Journal*, 2006. **38**(4): p. 387-394.
120. Li, B.-y., et al., *Amphiphilic star-block copolymers by iodide-mediated radical polymerization*. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2007. **25**(6): p. 609-619.
121. Pritchard, J.G. and F.T. Serra, *Complexation of polyvinyl acetate with iodine*. *Talanta*, 1973. **20**(6): p. 541 - 546.
122. Chiefari, J., et al., *Chain Transfer to Polymer: A Convenient Route to Macromonomers*. *Macromolecules*, 1999. **32**(22): p. 7700-7702.

123. Save, M., et al., *Synthesis by RAFT of Amphiphilic Block and Comblike Cationic Copolymers and Their Use in Emulsion Polymerization for the Electrosteric Stabilization of Latexes*. *Macromolecules*, 2005. **38**(2): p. 280-289.
124. Kakizawa, Y. and K. Kataoka, *Block copolymer micelles for delivery of gene and related compounds*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002. **54**(2): p. 203 - 222.
125. Prescott, S.W., et al., *Successful Use of RAFT Techniques in Seeded Emulsion Polymerization of Styrene: Living Character, RAFT Agent Transport, and Rate of Polymerization*. *Macromolecules*, 2002. **35**(14): p. 5417-5425.
126. Bouix, M., et al., *Synthesis of amphiphilic polyelectrolyte block copolymers using "living" radical polymerization. Application as stabilizers in emulsion polymerization*. *Macromolecular Rapid Communications*, 1998. **19**(4): p. 209-213.
127. Mori, H. and A.H.E. Müller, *New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(10): p. 1403 - 1439.

