CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LAS RUTAS DE POLIMERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS DI- Y TRI-BLOQUE Y SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE METAMATERIALES.

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

ALEXANDRA RIVAS ALVAREZ

CENTRO DE INFORMACIÓN
22 OCT 2012
RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2012**

176

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LAS RUTAS DE POLIMERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS DI- Y TRI-BLOQUE Y SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE METAMATERIALES.

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

ALEXANDRA RIVAS ALVAREZ

CENTRO DE INFORMACIÓN
22 OCT 2012
RECIBIDO

ASESORES:

DRA. VERÓNICA CORRAL FLORES **DR. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA**

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2012**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LAS RUTAS DE POLIMERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS DI- Y TRI-BLOQUE Y SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE METAMATERIALES.

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

PRESENTA:

ALEXANDRA RIVAS ALVAREZ

EVALUADORES:

DR. JORGE CARLOS RAMÍREZ CONTRERAS **DR. DARÍO BUENO BAQUES**

SALTILLO, COAHUILA **OCTUBRE 2012**

CONTENIDO

1. Introducción. 1

2. Copolímeros. 3

2.1 Tipos de copolímeros. 3

2.2 Copolímeros en bloque. 5

2.3 Diagramas de fase: copolímeros en bloque. 7

2.4 Copolímeros en bloque anfifílicos. 10

3. Autoensamblaje. 11

3.1 Formación de micelas. 11

4. Rutas de polimerización. 14

4.1 Polimerización aniónica. 14

4.2 Polimerización radicálica. 16

4.2.1 Polimerización radicálica controlada (CRP). 17

4.2.2 Polimerización vía radicales libres estables (SFRP). 18

4.2.3 Polimerización radicálica mediada por nitróxidos (NMRP). 20

4.2.4 Polimerización por transferencia atómica (ATRP). 21

4.2.5. Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT). 23

5. Metamateriales. 26

5.1 Tipos de metamateriales y estructuras. 31

5.1.2 Dieléctricos artificiales. 31

5.1.3 Materiales magnéticos artificiales. 33

5.1.4 Materiales de índice de refracción negativo. 34

5.1.5 Materiales con anisotropía artificial. 35

5.2 Fabricación de metamateriales. 35

5.2.1 Método de litografía por haz de electrones (EBL Electron Beam Lithography). 35

5.2.2 Mecanizado por haz de iones focalizado (FIB Focused Ion Beam milling). 36

5.2.3 Litografía por interferencia (IL Interference Litography). 37

5.2.4 Litografía por nanoimpresión (NIL NanoImprint Litography). 38

5.2.5 Fotopolimerizacion de dos fotones (TPP two-photon photopolymerization). 39

6. Estado actual del conocimiento. 41

7. Áreas de oportunidad. 47

8. Conclusiones. 49

Referencias 51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Algunos tipos de copolímeros: (a) al azar, (b) di-bloque, (c) tri-bloque, (d) de injerto y (e) estrella [11]. 5

Figura 2. Diagrama de microfase conformacionalmente simétrico para copolímeros dibloque calculado empleando NSCFT. La MST separa la fase desordenada (D) de las microfases. Las microfases son; lamelas (L), giroides G), cilindros en una red hexagonal (C), esferas en una red cúbica centrada en el cuerpo BCC (S), y esferas empacadas (Scp). Las líneas discontinuas representan los limites extrapolados [9]. 7

Figura 3. Esquemas de las fases termodinámicamente estables en copolímeros dibloque [6]. 8

Figura 4. Empaquetamiento molecular con diferente grado de ramificación, (a) Vesículas, (b) micelas cilíndricas y (c) micelas esféricas [17]. 10

Figura 5. Estructura micelar de un copolímero dibloque AB en un disolvente selectivo del bloque A [19]. 12

Figura 6. Representación esquemática de las estructuras formadas para copolímeros dibloque en solución: (A) unímeros, (B) micelas esféricas en un solvente selectivo para bloques finales, (C) micela esférica en un solvente selectivo para bloque intermedio, (D) formación de red en solvente selectivo para bloque intermedio, (E) arreglo hexagonal de micelas cilíndricas, y (F) estructura lamelar [22]. 13

Figura 7. Esquema polimerización aniónica de estireno empleando naftaleno sódico como iniciador en THF. [23]. 15

Figura 8. a) Mecanismo general para la polimerización vía radicales libres estable, y b) Iniciadores comunes para la polimerización mediada por nitróxidos, el ejemplo más común, SFRP de estireno (7) y metil metacrilato (8) [25]. 18

Figura 9. El uso de iniciadores unimoleculares, p.e. LN-2 en el sistema de polimerización. b) mecanismo SFRP mediado con nitroxido [24]. 19

Figura 10. Mecanismo general de la polimerización vía NMRP [29]. 21

Figura 11. Equilibrio entre cadenas de polímero durmientes y radicales poliméricos [29]. ...21

Figura 12. Mecanismo propuesto para la polimerización por transferencia atómica (ATRP) [28]. 21

Figura 13. Mecanismo de RAFT [25]. 23

Figura 14. Parámetro espacial de los materiales caracterizado por su permitividad eléctrica (ε) y una permeabilidad magnética (μ) [33]. 27

Figura 15. Estructuras básicas en metamateriales para implementar respuestas eléctricas y magnéticas artificiales. (a) esquema de alambres periódicos dispuestos en un arreglo cúbico simple. (b) permitividad efectiva en los alambres a frecuencia baja de plasma. (c) esquema de resonadores de anillo abierto con radio r y separación entre los dos anillos s, un campo magnético penetra en el resonador e induce una corriente (j), y por tanto un momento magnético (m). (d) permeabilidad efectiva del resonador de anillo abierto en torno a una frecuencia resonante [36]. 28

Figura 16. Representación de un metamaterial formado por la combinación de alambres planos y resonadores de anillo abierto [32]. 29

Figura 17. Diagrama representativo de la inversión de la ley de Snell en un medio zurdo. El rayo incidente y refractado se encuentran al mismo lado de la normal de la interfaz (línea continua), al contrario en un medio convencional (línea discontinua) [37]. 30

Figura 18. Izquierda: en materiales convencionales ε y μ derivan de los átomos constituyentes. A la derecha: en Metamateriales ε y μ derivan de las subunidades, las cuales pueden tener muchos átomos [32]. 30

Figura 19. En agua con índice de refracción negativo una paja se vería doblar en dirección contraria a la normal [38]. 31

Figura 20. Geometrías típicas en dieléctricos artificiales, (a) esferas, (b) esferas planas, (c) tiras planas, (d) estructuras complementarias con huecos [39]. 32

Figura 21. Algunas geometrías empleadas en materiales magnéticos artificiales, (a) resonador de anillo abierto en caja, (b) Split-ring resonator (SRR). (c) split-ring resonator modificado (MSRR) (d) Seccion transversal en rollo (Swiss roll) [39]. 33

Figura 22. Diagrama de permitividad ε y permeabilidad μ. [42]. 35

Figura 23. Ejemplos de metamateriales ópticos en 2D usando diversas técnicas de fabricación. (a) Material con índice negativo en la frecuencia de trabajo del rojo fabricado con el método EBL. (b) arreglo planar de SRRs fabricado con el método de fresado FIB. (c) Matriz hexagonal de nano-burgers fabricada con la técnica IL. (d) Estructura de rejilla generada con la técnica NIL [43, 44]. 39

Figura 24. Imagen SEM (a) estructura cúbica auto-ensamblada conectada en pares, (b) estructura de un polímero recubierto de plata compuesto de un cubo sosteniendo un resorte. (c) y (d) micro-toros producidos por TPP [43,45]. 40

1. Introducción.

El desarrollo de nanoestructuras con morfología controlable mediante el auto-ensamblaje de copolímeros anfifílicos en bloques, con y sin nanopartículas inorgánicas, ha sido un tema de gran interés científico [1]. Debido a su capacidad de autoensamblarse en varias morfologías o una combinación de ellas, los copolímeros en bloque son candidatos perfectos para aplicarse en las nuevas tendencias de nanotecnología, y nuestro interés es específicamente en los metamateriales.

Un copolímero en bloque es una macromolécula compuesta de dos o más bloques poliméricos de monómeros de distinta naturaleza química, comúnmente inmiscibles, y están unidos covalentemente entre sí. Las rutas de síntesis de copolímeros pueden ser polimerización por policondensación, polimerización aniónica y catiónica, polimerización radicálica viviente o controlada, etc., cada una de ellas presentando ciertas ventajas [2].

El auto-ensamblaje de los copolímeros anfifílicos en bloques se debe a la separación de microfases termodinámicamente estables, con morfologías y tamaño de dominios controlables desde la selección de la composición y naturaleza de los bloques, el peso molecular, el solvente y co-solvente utilizados, así como su velocidad de evaporación, la concentración de las soluciones, las propiedades del sustrato en donde se deposita, el espesor de la capa de material, etc. [3,4]. Los tratamientos térmicos también afectan a la microestructura debido a la movilidad de las cadenas poliméricas por encima de su Tg, sobre todo si se realizan en presencia de un solvente determinado. Se pueden obtener morfologías tan variadas como: lamelas, esferas, varillas, giroides, etc. Esto permite crear arreglos específicos tan innovadores como se desee, para aplicaciones en electrónica, biosensores, almacenamiento de energía y de datos, óptica, etc. [1,5].

Adicionalmente a esta interesante particularidad, es posible combinar los copolímeros en bloque con la funcionalidad de nanopartículas inorgánicas, para obtener nanoestructuras multifuncionales de materiales híbridos con propiedades excepcionales. La concentración y naturaleza de las nanopartículas es de gran relevancia para obtener las propiedades deseadas. Algunos de los sistemas reportados incluyen poli(estireno-b-butadieno-b-estireno), PS-b-PMMA [6], en el cual nanopartículas de Pd se incorporaron en el bloque PS de la estructura lamelar, también es posible la creación de híbridos polímero-cerámico con la inclusión de

nanopartículas ferromagnéticas y cerámicas magnéticas destacando la amplitud de morfologías accesibles, las nanopartículas de oxido de titanio son empleadas en la catálisis y conversión de energía. El poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) y poli(estireno-b-4vinil piridina) en combinación con diferentes componentes inorgánicos incluyendo metales nobles (Au, Ag, Pt, Pd), semiconductores (CdSe, TiO_2) y materiales magnéticos (Co, Ni, FeCo), el copolímero en bloque dirige el auto-ensamblaje de las nanopartículas y controla su disposición espacial para fabricar nanoestructuras multifuncionales en una amplia gama de tecnologías [1,3].

Por otro lado, los metamateriales son comúnmente definidos como estructuras electromagnéticas artificiales con propiedades inusuales que no se encuentran en la naturaleza. Estas propiedades se refieren comúnmente a: dielectricidad artificial, índice de refracción negativo, permeabilidad magnética negativa y permitividad eléctrica negativa. Para obtener tales propiedades, las estructuras deben ser periódicas en 1, 2 o 3 dimensiones [7].

Usualmente se fabrican metamateriales a partir de nanolitografía, nanoindentación y deposición mediante un haz de iones, lo cual resulta costoso, complejo y restringe el tamaño final del material. Es por eso que se requieren técnicas sencillas de obtención de metamateriales y que sean susceptibles de aplicarse a gran escala. El estudio de los metamateriales promete derivar en importantes avances científicos y tecnológicos en áreas tales como las telecomunicaciones, radares, defensa, nanolitografía con luz, microelectrónica, etc. [8].

2. Copolímeros.

Los copolímeros son denominados como un polímero que contiene más de un tipo de unidad repetitiva. El caso mas simple es el referido para polímeros sintéticos, con solo dos tipos de unidad repetitiva (A y B) presentes en un copolímero [9].

2.1 Tipos de copolímeros.

Un copolímero consiste en al menos dos tipos de unidades constituyentes (unidades estructurales), los cuales pueden ser clasificados en función de cómo estas unidades están dispuestas a lo largo de la cadena, entre éstos:

Copolímeros alternados. Unidades regulares alternadas A y B a lo largo de la cadena.

---A—B—A—B—A—B—A—B—A—B---

Copolímeros al azar. Las unidades estructurales derivadas de ambos monómeros que se encuentran a lo largo de la cadena en forma desordenada (figura 1a). Es el tipo de copolímero más común, su composición global está determinada principalmente por la composición de la mezcla de partida, reactividad de los monómeros y condiciones de polimerización (catalizador, disolvente, temperatura).

---A—B—A—B—B—B—A—A—B---

Copolímeros de injerto. Los copolímeros injertados están constituidos por macromoléculas con uno o más tipos de bloques conectados a una cadena principal formando cadenas laterales; estas cadenas laterales tienen características constitutivas o de configuración diferente a las de la cadena principal (figura 1d). Tales estructuras ramificadas pueden prepararse a partir de un homopolímero - -A—A —A- -, por ataque químico selectivo capaz de producir puntos activos a lo largo de la cadena, en lugar de en los extremos.

```
-A—A—A------A—A—A------A—A—A-
    |           |           |
    B           B           B
    |           |           |
    B           B           B
    |           |           |
```

Copolímeros en bloque (CPB). Son sustancias formadas por macromoléculas constituidas por bloques dispuestos en una secuencia regular. Un bloque es una porción de una macromolécula, que comprende varias unidades constitutivas, que tiene al menos una característica que no está presente en las porciones adyacentes. Esta clase de macromoléculas es producida por la unión de dos o más bloques de polímero químicamente distinto, en una serie lineal de monómeros idénticos, que pueden ser termodinámicamente incompatibles. La segregación de estos bloques (conocida como autoensamblaje) puede producir nanoestructuras complejas en una escala molecular (5-100 nm) [9]. Las unidades se alternan en secuencias homogéneas, no necesariamente del mismo tamaño.

```
---A—A—A----A—A—B—B----B—B—A—A---
```

Existen copolímeros formados por dos o por tres bloques, a los que se suelen simbolizar, respectivamente, como AB y ABA o BAB, donde A y B son los bloques poliméricos (Fig. 1b y 1c). También son posibles copolímeros en bloques constituidos por la repetición de unidades formadas por dos bloques, (AB)n y por la incorporación a un polímero de dos bloques de una tercera cadena (ABC) [10,11]. Otro tipo de copolímeros formados por bloques son los copolímeros estrella que contienen un punto de ramificación del cual emanan cadenas lineales (figura 1e).

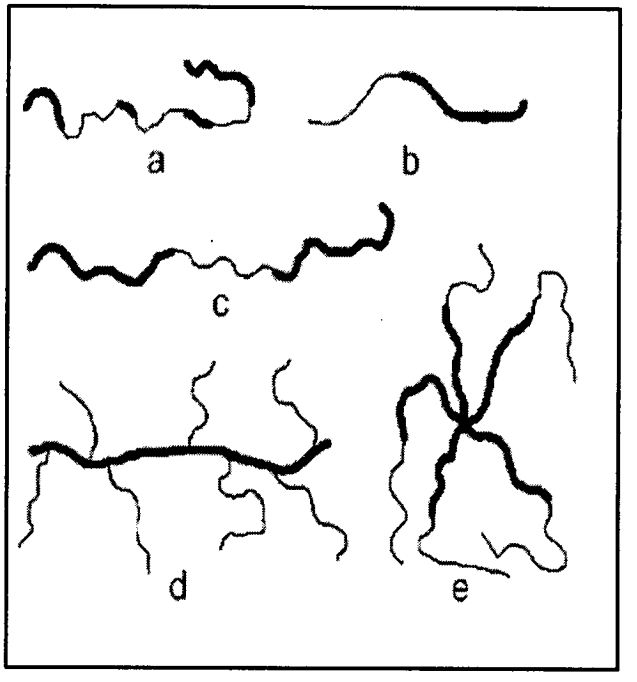

Figura 1. Algunos tipos de copolímeros: (a) al azar, (b) di-bloque, (c) tri-bloque, (d) de injerto y (e) estrella [11].

2.2 Copolímeros en bloque.

El primer estudio de la síntesis de un copolímero en bloques data de 1956 y se debe a Michael Szwarc. Este investigador observó que en la polimerización aniónica de estireno, las cadenas poliméricas crecían hasta que el monómero se consumía y, si se añadía más monómero, el crecimiento continuaba. El agregado de otro tipo de monómero conducía a la formación de copolímeros en bloques. Szwarc introdujo el término "polímeros vivientes" para referirse a los polímeros que se obtenían por métodos en los cuales no estaba presente la etapa de terminación, que determina el fin de la polimerización. Los copolímeros en bloque han generado gran interés durante los últimos años ya que los bloques constituyentes son generalmente inmiscibles, generando una separación de fases. Los diferentes bloques se unen entre sí por enlaces covalentes, la separación de la microfases es limitado espacialmente resultando una estructura auto-ensamblada cuyas características y tamaños de los bloques varían desde 10 a 100 nm [12].

El comportamiento de fases en copolímeros en bloque es objeto de gran interés ya que en la mayoría de los casos, las interacciones eficaces entre los monómeros de diferentes especies

son repulsivas. En mezclas de homopolímeros diferentes normalmente la separación de fases de los componentes es del orden de micras en tamaño. Esto puede ser llamado macrofase de separación. Sin embargo, los copolímeros no pueden ser separados en una macrofase debido a que los diferentes componentes están unidos entre sí en cada molécula, en ambos casos la separación de fases es impulsada por la disminución en la energía de interacción y la oposición de la disminución en la entropía resultante. El comportamiento de las fases y la morfología se rigen por un equilibrio entre estos factores [9].

Los copolímeros son combinados con solventes, homopolímeros y otros copolímeros o en combinaciones entre ellos. Dependiendo de las interacciones con los diferentes copolímeros, los solventes pueden ser clasificados en selectivos o no selectivos. En todas las mezclas puede ocurrir la separación tanto de microfases como de macrofases. En sistemas con concentraciones bajas de copolímeros se pueden formar micelas; en sistemas copolímero-homopolímero (por ejemplo de tipo AB/A) la adición de homopolímero de bajo peso molecular tiende a desestabilizar la microfase, reducir el espesor del dominio y mover el sistema en dirección de más débil segregación con amplia interfase. Un mayor peso molecular del homopolímero tiende a estabilizar la microfase, que aumento en el tamaño del dominio y conduce el sistema a una segregación estrecha. Esto restringido por el límite de solubilidad del homopolímero. En sistemas copolímero-solvente, conceptualmente se pueden tener dos efectos cualitativos resultantes de la adición de solvente, uno es diluir las interacciones de los bloques (p.e. A-B), y el otro es la alteración de las fracciones relativas de los subdominios de cada bloque al incrementar la selectividad [9].

Mark D. Whitmore [9] presenta el conocimiento experimental de los copolímeros en bloque y las mezclas de éstos, exponiendo una visión general de las teorías de los sistemas, centrado en las fases de equilibrio, el tamaño de los dominios y la estructura interna, llegando a la conclusión de que el enfoque más exitoso para describir lo anterior es la teoría numérica del campo auto-consistente (NSCFT) la cual proporciona las bases para comprender los factores físicos dominantes que controlan estos sistemas y puede ser utilizada para hacer una predicción sencilla del desarrollo de los mismos. La mayor parte de los resultados teóricos en la literatura se refieren a los copolímeros dibloque AB [13].

2.2 Diagramas de fase: copolímeros en bloque.

El sistema más simple para conocer el comportamiento de microfase empleado, dado que es de conformación simétrica, es el referido a los copolímeros dibloque, los cuales se caracterizan por un grado total de polimerización, N_C, las fracciones de volumen f_A y $f_B = 1 - f_A$, las longitudes de los segmentos estadísticos, las densidades de los componentes puros en cada bloque, y el parámetro de interacción de Flory, χ (este parámetro normalmente disminuye al incrementar la temperatura, T, y aumenta al disminuirla) [9]. El comportamiento de fases es a menudo resumido en diagramas como se muestra en la figura 2, en la que las fases de equilibrio están en función de las fracciones de uno de los bloques.

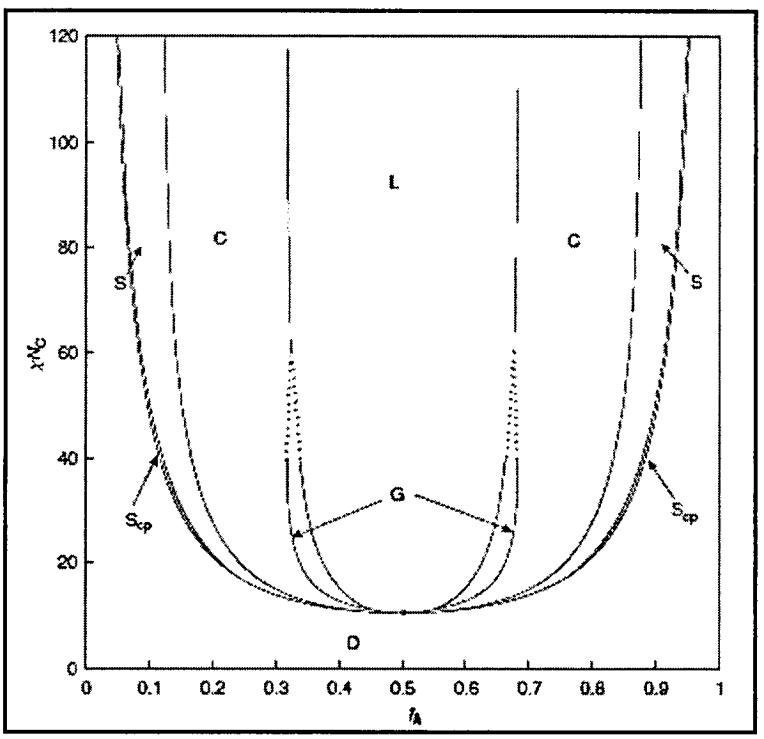

Figura 2. Diagrama de microfase conformacionalmente simétrico para copolímeros dibloque calculado empleando NSCFT. La MST separa la fase desordenada (D) de las microfases. Las microfases son; lamelas (L), giroides G), cilindros en una red hexagonal (C), esferas en una red cúbica centrada en el cuerpo BCC (S), y esferas empacadas (S_{cp}). Las líneas discontinuas representan los limites extrapolados [9].

La figura 2, reportada por Whitmore [9] fue calculada empleando la NSCFT, la cual predice las regiones de estabilidad para las diferentes microfases. En esta se muestran las fases

de equilibrio para copolímeros dibloque, el cual depende solo de dos parámetros, la fracción del componente mayoritario f_A y el producto entre el parámetro de interacción de Flory y el grado de polimerización total χNc (el cual es inversamente proporcional a la temperatura y refleja la energía de interacción (f) entre los diferentes segmentos). Cuando el producto χNc excede el valor critico (χNc) ODT (ODT=transición orden-desorden) la microfase del copolímero en bloque se separa dentro de una estructura periódicamente ordenada. Para copolímeros dibloque existe un gran número de microfases que se pueden formar; la más simple es la estructura de capas alternadas "lamelar", observada en dibloques simétricos (f=0.5) en la que cada segmento es relativamente rico en uno de los componentes (L); otro consiste en cilindros paralelos, rico en componente minoritario dispuestos en una red hexagonal (C) presente en dibloques asimétricos; una tercera consiste en esferas ricas en componente A o B, dispuestas en una red BCCs o de empaquetamiento compacto (CPs), o desordenada, estas han sido llamadas "fases clásicas". La estructura giroide bicontinua (G) en la que el componente minoritario forma dos entrelazamientos y la fase lamelar perforada (PL) con las capas de componente minoritario perforadas que se llenan por el componente mayoritario también han sido reportadas en la literatura [14].

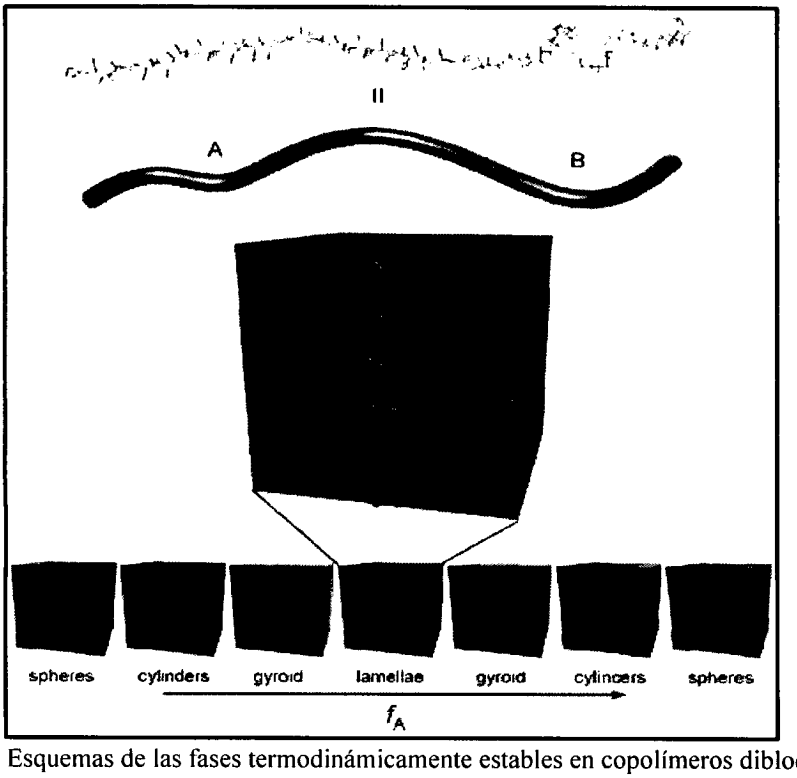

Figura 3. Esquemas de las fases termodinámicamente estables en copolímeros dibloque [6].

Los copolímeros en bloque (CPB) presentan diferentes arquitecturas moleculares, como se describen en la figura 2, presentan además una gran diversidad en la morfología dependiendo de la composición del copolímero en bloque (figura 3). Las fases periódicas comunes en dibloques A-B, con el aumento de f_A, incluyen esferas en una red BCC en una matriz B, cilindros empacados A en una matriz B, giroides bicontinuos y lamelas.

Una característica importante es que, en general los diagramas correspondientes para copolímeros dibloque son muy similares en estructura para muchas especies, con solo pequeños cambios en los límites de fase que dependen de la arquitectura molecular y la naturaleza de las especies.

La mayoría de los copolímeros en bloque exhiben estructuras ordenadas en microdominios a bajas temperaturas debido a la incompatibilidad de los componentes que los constituyen. Sin embargo, con el incremento de la temperatura esta incompatibilidad disminuye, mientras la entropía se incrementa. A altas temperaturas los CPB presentan una fase desordenada mientras que a bajas temperaturas la separación de la macrofase se ve obstaculizada, debido a que las dos o más subcadenas inmiscibles no pueden separarse [13]. Por lo tanto, en los CPB las fases son separadas dentro de una variedad de estructuras microordenadas, con tamaño característico, el cual depende de la longitud de la cadena del CPB y otros parámetros del sistema. La morfología y la estructura de la fase predominante dependen de las longitudes de los constituyentes (o bloques), la interacción química, la temperatura y la arquitectura de la cadena [13,3].

Darling [6] reporta que la incompatibilidad termodinámica entre los bloques A y B lleva a una colección de moléculas dibloque A-B a auto-ensamblarse por medio de la separación de microfases, en la cual el contacto entre bloques similares y disímiles es maximizado y minimizado respectivamente; además, la separación de macrofase es impedida por las fuerzas entrópicas derivadas de la fuerza de los enlaces covalentes de los bloques A y B. El sistema, entonces, debe llegar a un compromiso entre la mezcla y la separación. La formación de microfases es referida como auto-ensamblaje, el cual es impulsado por fuerzas intermoleculares.

2.4 Copolímeros en bloque anfifílicos.

Entre los copolímeros en bloques se destacan los anfifílicos [15], que consisten de macromoléculas formadas por bloques lipofílicos unidos a bloques hidrofílicos. Este tipo de copolímeros en bloques poseen propiedades tensoactivas o surfactantes, forman distintas clases de asociaciones, tales como micelas, nanoesferas y estructuras líquido cristalinas, que pueden actuar como excelentes vehículos de principios activos [16]. Los copolímeros en bloque anfifílicos forman parte de una importante clase de materiales poliméricos los cuales han generado una considerable atención debido a sus propiedades y amplio rango de aplicaciones.

Estos materiales son muy interesantes desde el punto de vista de la investigación por sus propiedades de auto-ensamblaje en presencia de un solvente en nanoestructuras con varias morfologías, como micelas esféricas, micelas cilíndricas o tipo gusano y vesículas (figura 4) [17]. El desarrollo asociado a los copolímeros anfifílicos depende de la relación de longitud de los bloques hidrofílicos (soluble en agua) e hidrófobo (insoluble en agua) en el copolímero, así como de las propiedades del solvente, la composición y el pH, los cuales pueden conducir al autoensamblaje o desencadenar la transición entre las geometrías ensambladas [16,17].

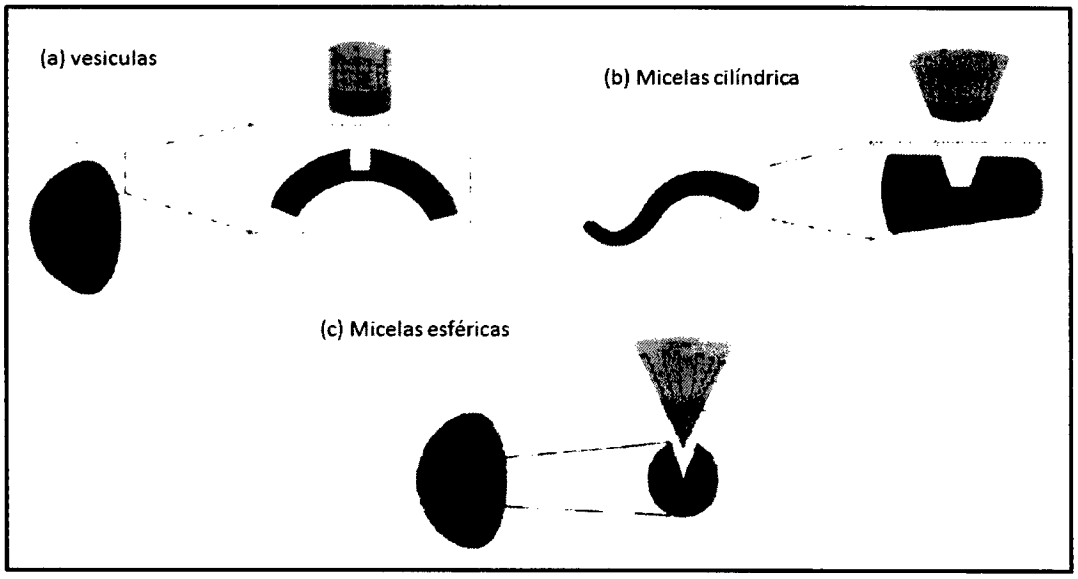

Figura 4. Empaquetamiento molecular con diferente grado de ramificación, (a) Vesículas, (b) micelas cilíndricas y (c) micelas esféricas [17].

3. Autoensamblaje

Las grandes moléculas anfifílicas como copolímeros di-bloque y tri-bloque, así como copolímeros de injerto, con injertos suficientemente largos y flexibles y redes troncales, se ha sabido que se auto-ensamblan en forma de micelas cuando se disuelven en solventes selectivos y también se adsorben en las superficies. El autoensamblaje de copolímeros en bloque anfifílicos en solución proporciona una manera intrigante para producir nanoestructuras con composiciones versátiles y varias morfologías semejantes a las que se observan en la naturaleza. El solvente juega un rol importante en la formación de conjuntos no covalentes, cambiando la composición del solvente, la fuerza iónica o el pH, se puede inducir el autoensamblaje de copolímeros en bloque o provocar la transición entre un conjunto de geometrías [18].

Cuando se comenzaron a sintetizar copolímeros de bloque y de injerto con un carácter anfifílico, se observó que estos polímeros tenían la capacidad de formar agregados estables en determinados disolventes orgánicos. Estos disolventes presentaban la característica de ser buenos disolventes para uno de los bloques y precipitantes para el otro, por lo que recibieron la denominación de "disolventes selectivos" [19]. Los estudios anteriores se enfocaban principalmente en copolímeros en bloque en disolventes orgánicos, pero los estudios más recientes han analizado la formación de micelas de copolímero de bloque en soluciones acuosas. Las energías de formación de micelas en solventes orgánicos son generalmente diferentes que en solventes acuosos: la formación de micelas en copolímeros de bloque con disolventes orgánicos es un proceso exotérmico (impulsado por la entalpía) en el que las micelas tienden a disolverse a temperaturas elevadas; en disolventes acuosos la formación de micelas es a menudo un proceso endotérmico (impulsado por la entropía). La capacidad de la temperatura para provocar la formación o la disolución de micelas de copolímero de bloque encuentra una serie de aplicaciones tecnológicas.

3.1 Formación de micelas.

La micelización de copolímeros en bloque en un solvente selectivo para uno de los bloques es un aspecto típico de sus propiedades coloidales. Cuando un copolímero en bloque es disuelto en un líquido y este es termodinámicamente un buen solvente para uno de los

bloques y precipitante para el otro, las cadenas del copolímero pueden asociarse reversiblemente para formar agregados micelares los cuales se asemejan en muchos aspectos a los tensoactivos que se obtienen con bajo peso molecular [20,21]. Las micelas están constituidas por dos regiones diferenciadas, una región interior de cadenas de polímero hidrofóbico (la región nuclear), que presenta la capacidad de solubilizar moléculas hidrofóbicas; y una región externa de cadenas de polímero hidrofílico bien solvatado (la región de envoltura), que proporciona estabilidad coloidal [19]. Son esféricas de distribución de tamaño estrecho y bajo determinadas condiciones puede tener un cambio en forma y tamaño (figura 5).

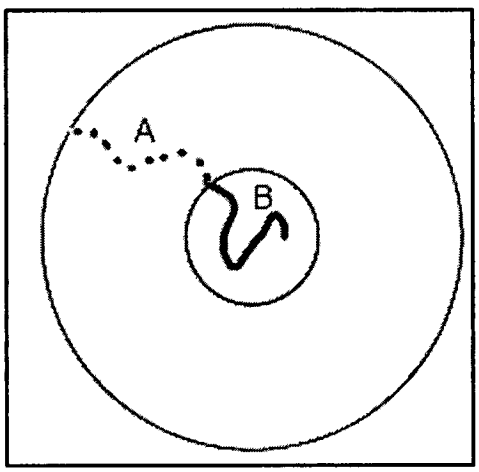

Figura 5. Estructura micelar de un copolímero dibloque AB en un disolvente selectivo del bloque A [19].

Las micelas formadas por copolímeros anfifílicos pueden ser monomoleculares, es decir, la micela está constituida por una sola cadena macromolecular, o polimoleculares, las cuales están constituidas por un número determinado de cadenas, que recibe el nombre de "número de asociación" y que depende de una serie de factores como son la estructura del copolímero y el disolvente [19]. Para que se formen estas micelas polimoleculares es necesario que los unímeros (moléculas libres) posean una baja polidispersidad, tanto en peso molecular como en composición química. Existe una concentración en la cual determinadas propiedades físicas del sistema (como la tensión superficial, la intensidad de la luz dispersada o la variación de la presión osmótica, por ejemplo) sufren un cambio brusco. Esta concentración, denominada concentración micelar crítica (CMC), es la concentración a la cual las micelas comienzan a

aparecer, de manera similar a los surfactantes, y pueden ser detectadas experimentalmente por técnicas similares a las empleadas en el estudio de tensoactivos o surfactantes [22].

Por encima de la CMC también conocida como concentración de agregación crítica (CAC), los copolímeros en bloque anfifílicos pueden auto-ensamblarse para formar agregados supramoleculares (micelas o nanopartículas) en medio acuoso. Los copolímeros en bloque pueden diseñarse para que muestren una CAC reducida (pocos miligramos por litro) y una estabilidad termodinámica elevada, en comparación con los surfactantes de peso molecular reducido. En general, el tamaño de las micelas de copolímero en bloque está comprendido entre 10 y 40 nanómetros, aunque existen también en tamaños de 10-1000 veces más grandes, éstos a menudo son grandes copolímeros en bloque anfifílicos unidos a otro tipo de homopolímero. Por lo tanto, la interacción entre los segmentos del copolímero y las moléculas del solvente, que han sido evaluados por varios parámetros como lo son el parámetro de solubilidad de Hildebrand y el parámetro de Flory, determinan el desempeño del copolímero para auto-ensamblarse en una variedad de geometrías y diferentes arreglos (figura 6) [22].

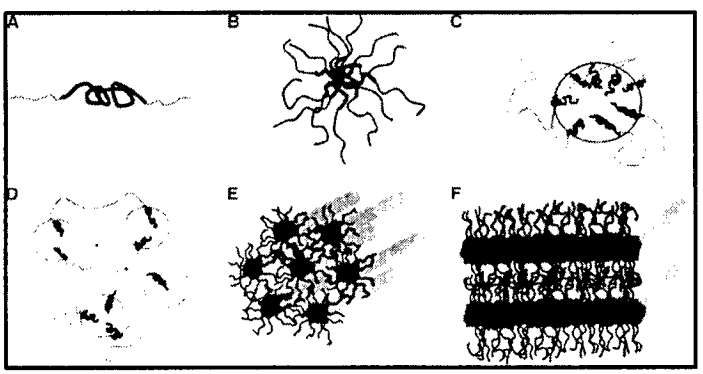

Figura 6. Representación esquemática de las estructuras formadas por copolímeros dibloque en solución: (A) unímeros, (B) micelas esféricas en un solvente selectivo para bloques finales, (C) micela esférica en un solvente selectivo para bloque intermedio, (D) formación de red en solvente selectivo para bloque intermedio, (E) arreglo hexagonal de micelas cilíndricas, y (F) estructura lamelar [22].

Las micelas de copolímeros en bloque pueden ser desarrolladas para un gran número de aplicaciones especiales, otra oportunidad para incrementar las aplicaciones se encuentra en la incorporación de metales, semiconductores, o materiales cerámicos al núcleo del copolímero en bloque [20].

4. Rutas de polimerización.

Las principales rutas para la síntesis de copolímeros en bloque empleadas en la investigación son actualmente polimerización aniónica y métodos de polimerización radicálica controlada. La técnica más antigua de polimerización aniónica aún es empleada ampliamente en la fabricación industrial de copolímeros en bloque. La polimerización catiónica puede ser empleada para monómeros que no pueden polimerizarse vía aniónica, aunque solo se utiliza en una gama limitada de monómeros.

La selección de alguna de estas técnicas puede depender de los criterios siguientes:

- El mecanismo de polimerización, p.e. radicales libres, aniónica o catiónico para la polimerización de un monómero A y/o B; en cualquiera de los casos ambos monómeros pueden ser polimerizables.
- La estructura del copolímero, p.e. dibloque, tribloque, multibloque, etc.
- El rango en el peso molecular deseado, las reacciones de condensación son deseadas para la preparación de copolímeros en bloque con bajo peso molecular (1000-50000 g/mol)
- Monodispersidad de cada bloque y la pureza del producto final (ausencia de homopolímero en un dibloque o ausencia de dibloque contaminante en copolímeros tribloque) [20].

4.1 Polimerización aniónica.

El concepto de polimerización aniónica fue desarrollado por Ziegler y Scklenk en 1910 [23]. Sus primeros trabajos en la polimerización de dieno inicializado con sodio metálico sentaron las bases para el uso de metales alcalinos que contienen hidrocarburos aromáticos como iniciadores en varias α-olefinas. La polimerización aniónica es un método por el cual se obtienen polímeros a partir de pequeñas moléculas que contienen dobles enlaces de carbón-carbón. Es un tipo de polimerización vinílica, la cual se inicia por la adición de un anión al doble enlace del monómero. Las especies que se propagan son pares de iones aniónicos y iones libres con concentraciones relativas que dependen del medio de reacción. Este tipo de polimerización procede rápidamente a bajas temperaturas y son fáciles de entender ya que las especies iniciadoras y los contra-iones son más estables. La gama de disolventes útiles para la

polimerización aniónica se limita a hidrocarburos alifáticos, aromáticos y éteres. Otros como solventes halogenados, esteres y cetonas son excluidos debido a la reacción de sustitución nucleofílica que producen con los carbaniones [23].

La terminación se produce por transferencia de un fragmento positivo, por lo general un protón, del disolvente o algún agente de transferencia. Muchas polimerizaciones aniónicas son polimerizaciones vivientes cuando los componentes de la reacción son elegidos apropiadamente. Michael Szwarc realizó la polimerización de estireno disuelto en tetrahidrofurano (THF) empleando naftalenuro sódico como iniciador. Al entrar en contacto con el estireno, el color verde de los aniones radicales inmediatamente se tornan a un color rojo, lo cual indica la formación de aniones estirilo. Sugirió entonces que la iniciación se lleva a cabo por la transferencia de electrones desde el anión naftalenuro de sodio al monómero de estireno y dimeriza para formar un dianion como se muestra en la figura 7.

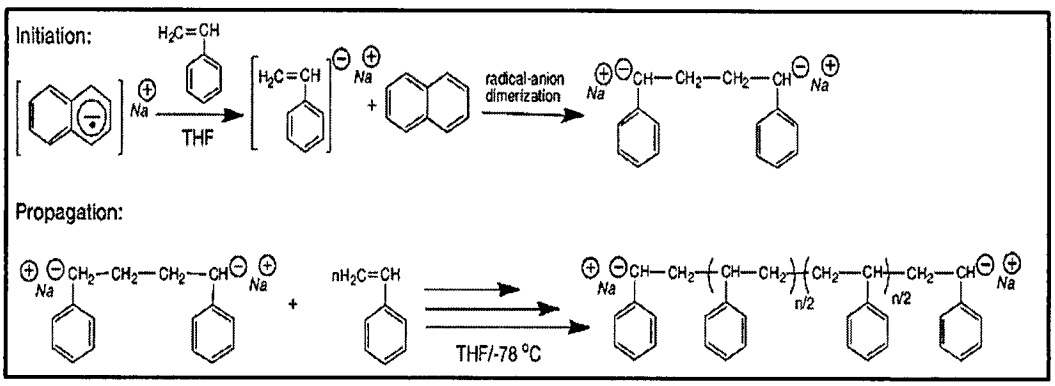

Figura 7. Esquema de la polimerización aniónica de estireno empleando naftaleno sódico como iniciador en THF [23].

La polimerización aniónica controlada es aplicable en una amplia gama de monómeros. Es un método bien establecido para la síntesis de copolímeros en bloque bien definidos. Se puede preparar una gran variedad de copolímeros en bloque a partir de estireno, dienos, metacrilatos, oxiranos y lactonas. La principal limitación en la síntesis de copolímeros en bloque vía aniónica, es que solo es aplicable a un número limitado de monómeros y que la reactividad relativa de éstos tiene que ser tomada en cuenta para su adición secuencial. De hecho, no es adecuada para polimerizar monómeros funcionales como los que tienen grupos hidroxilo, mercapto o amino, ya que presentan reacciones secundarias, ya sea con el iniciador

o por terminación de cadenas. Esta técnica es muy exigente para poder obtener polímeros bien definidos ya que requiere de alta pureza en los reactivos de partida y el uso de alto vacío en el procedimiento para evitar la terminación accidental debido a la presencia de impurezas. En el laboratorio es posible obtener polidispersidades Mw/Mn<1.05 vía polimerización aniónica; el método es también empleado industrialmente en la preparación de una gran variedad de copolímeros en bloque incluyendo SBS-elastómero termoplástico (S=poliestireno, B=polibutadieno) y algunos copolímeros anfifílicos como polioxietileno-b-polioxipropileno-b-polioxietileno [24].

4.2 Polimerización radicálica.

En 1956, Szwarc propuso por primera vez la idea de polimerización viviente con respecto a la polimerización aniónica. Con la desaparición de la terminación por desproporcionación y acoplamiento radical, el polímero debería "vivir", especialmente en la ausencia de transferencia de cadena [25]. Como consecuencia, los grupos terminales, todavía activos, permitirán el incremento del peso molecular al agregar más monómero o la preparación de copolímeros en bloque al adicionar un monómero diferente (co-monómero). Posteriormente, Webster, basado en los estudios de Szwarc, elaboraría las ideas y principios de la polimerización viviente. Sus esfuerzos combinados llevarían a los siguientes requerimientos para una polimerización viviente:

a) La polimerización debe conducir hacia la conversión cuantitativa permitiendo la extensión de la cadena por la adición de nuevo monómero.
b) El peso molecular promedio en número, M_n, debe aumentar linealmente con la conversión.
c) La concentración de cadenas poliméricas debe permanecer constante durante la reacción de polimerización.
d) El peso molecular se controla por la estequiometria de la reacción.
e) La dispersidad de pesos moleculares, PDI, debe permanecer baja.
f) Se obtienen polímeros funcionalizados al final de la cadena.

Szwarc obtuvo poliestireno con baja dispersidad y comprobó el carácter viviente de la cadena con la adición de más estireno produciendo un homopolímero de mayor peso molecular, y la obtención de un copolímero al adicionar un segundo monómero como

isopreno. Desde entonces, ha existido un gran interés en la polimerización viviente. Se han investigado muchos mecanismos no radicales, incluyendo aniónicos, catiónicos, apertura de anillo catiónico y reacciones de transferencia de grupo. Todas esas técnicas de polimerización cumplen con los requisitos expuestos por Webster para obtener una polimerización viviente; sin embargo, muchos requieren condiciones exigentes como remoción de impurezas, bajas temperaturas de reacción y alta sequedad [26].

4.2.1 Polimerización radicálica controlada (CRP).

Recientemente, la expresión "polimerización radicálica viviente" ha emergido como una opción para la síntesis controlada de polímeros, más eficiente y sencilla que los métodos anteriores. La atención se ha enfocado en el desarrollo de las técnicas de polimerización radicálica controlada CRP (por sus siglas en inglés) debido a la amplia tolerancia a grupos funcionales e impurezas, comparada con los métodos de polimerización iónica convencional. En la última década, se ha hecho un gran esfuerzo en el entendimiento, desarrollo y aplicación de los métodos CRP incluyendo la polimerización por radicales libres estables (SFRP), polimerización por adición fragmentación y transferencia de cadena reversible (RAFT) y la polimerización por transferencia atómica (ATRP) así como la polimerización radicálica mediada por nitróxidos (NMP) [27]. Estos métodos se basan en una rápida evolución de un equilibrio dinámico entre especies activas y durmientes (desactivadas). Con el fin de lograr una polimerización radicálica controlada eficientemente, se deben tener en cuenta algunos criterios:

1) Una iniciación rápida comparada con la propagación, ya que es necesario que todas las cadenas sean creadas y crezcan simultáneamente.

2) La concentración de los radicales propagantes debe ser suficientemente baja como para disminuir sustancialmente los eventos de terminación al tiempo que se permite el crecimiento de las cadenas.

3) una velocidad rápida de intercambio entre las especies activas y durmientes, de tal forma que la mayoría de las cadenas en crecimiento estén en el estado durmiente y solo una pequeña fracción presente radicales activos como grupos terminales en la cadena.

4.2.2 Polimerización vía radicales libres estables (SFRP).

Varios radicales estables, tales como nitróxidos, triazolinilo, tritilo y ditiocarbonato son empleados como radicales de mediación o desactivación para SFRP. La técnica SFRP puede ser desarrollada desde dos enfoques. El primero implica la descomposición térmica de una alcoxiamida en un radical reactivo y uno estable. El otro consiste en una mezcla de iniciador convencional de radicales libres, p. e., AIBN o peróxido de Benzoilo y el radical nitróxido. Los radicales activos inician la polimerización mientras el radica estable media la reacción. La técnica de polimerización SFRP ofrece crecimiento controlado de las cadenas poliméricas a través del concepto de terminación reversible como se esquematiza en la figura 8 [25].

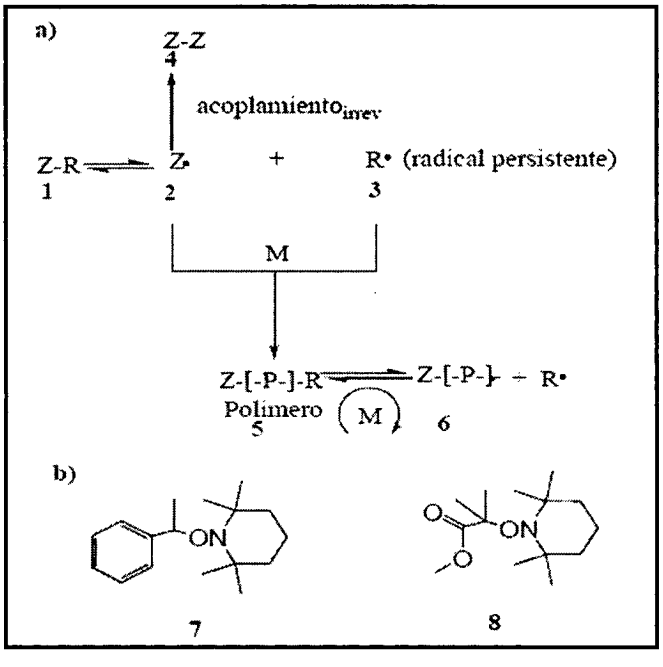

Figura 8. a) Mecanismo general para la polimerización vía radicales libres estables, y b) Iniciadores comunes para la polimerización mediada por nitróxidos, el ejemplo más común, SFRP de estireno (7) y metil metacrilato (8) [25].

La polimerización se inicia con el rompimiento homolítico de una alcoxiamina (**1**), lo cual genera un radical iniciador (**2**) y una especie radical (**3**). En el punto de la disociación del compuesto iniciador, las concentraciones del radical persistente y del radical iniciador son iguales. En las etapas iniciales de la reacción, ocurre terminación irreversible entre los radicales propagadores y los iniciadores, generando pequeñas cantidades de moléculas de bajo

peso molecular (**4**). El radical, estable por naturaleza, no sufre acoplamiento, lo cual lleva a un pequeño exceso en la concentración del radical persistente con respecto al radical propagador (**5**). Este proceso desplaza efectivamente el equilibrio hacia la desactivación (**6**), haciendo de esto un proceso autoregulador en SFRP.

La adición de un radical estable, por ejemplo el TEMPO (LN-1) (**2**) dentro de un sistema convencional de polimerización radicálica. A altas temperaturas el enlace C-ON se vuelve inestable, liberando N, el cual actúa como mediador en la polimerización (**3**) no como inhibidor a bajas temperaturas (figura 9) [24].

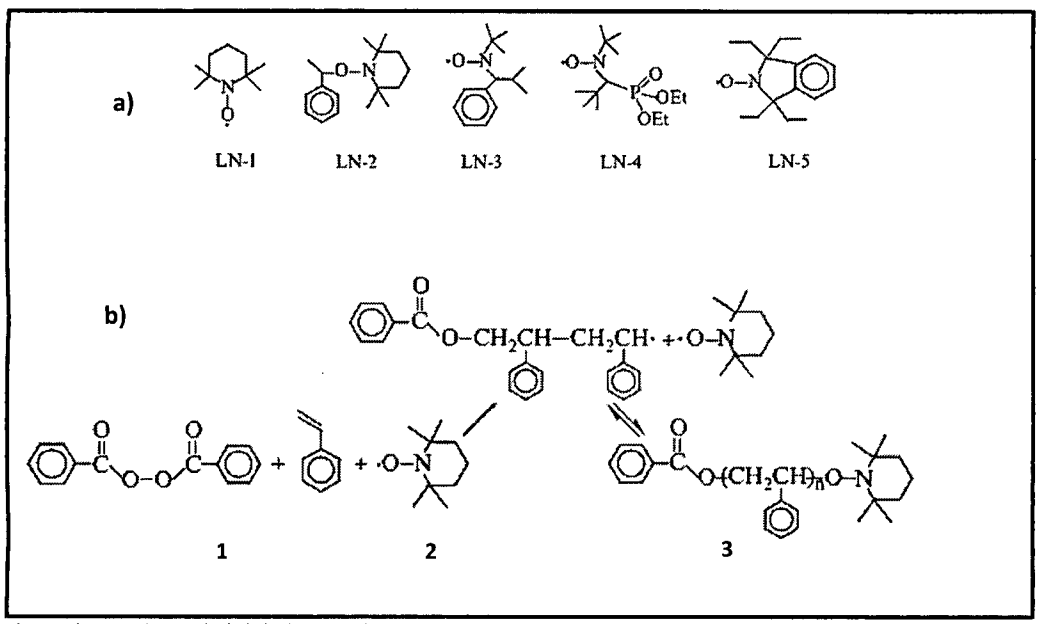

Figura 9. a) El uso de iniciadores unimoleculares, p.e. LN-2 en el sistema de polimerización. b) mecanismo SFRP mediado con nitroxido [24].

El primer ejemplo de polimerización radicálica viviente fue reportado por Moad a principios de los años 80 con la demostración del uso de los nitróxidos, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi (TEMPO (**2**)). Este proceso permitió un control limitado sobre el proceso de polimerización. Georges introdujo mejoras en el proceso de obtención de resinas de poliestireno de distribución de pesos moleculares bajo, usando TEMPO con peróxido de benzoilo como iniciador a 130°C [28].

4.2.3 Polimerización radicálica mediada por nitróxidos (NMP).

La polimerización mediada por nitróxidos es una de las técnicas más estudiadas para controlar la polimerización vía radicales estables. La clave del éxito de este tipo de polimerización es la desactivación reversible del radical creciente por los nitróxidos, lo que permite reducir significativamente las reacciones de terminación bi-molecular, mostrando características cuasi "vivientes". Los primeros trabajos publicados sobre la técnica NMP fueron los de Solomon y Veregin [29]. La aplicación de ésta resultó ser muy atractiva debido a varias ventajas, por ejemplo el sistema es libre de la presencia de metales, puede aplicarse a una amplia variedad de monómeros con distintos grupos funcionales, los polímeros obtenidos no presentan gran impureza por lo que no es necesario una purificación posterior a la obtención del polímero. En este mecanismo la especie durmiente P-X se disocia térmica o foto-químicamente en $P^{\bullet}$ y $X^{\bullet}$ (Ver figura 10), donde $X^{\bullet}$ es un radical estable que idealmente no inicia una polimerización, no experimenta reacciones de acoplamiento consigo mismo, ni desproporción con $P^{\bullet}$, y sólo experimenta reacciones de desactivación del radical $P^{\bullet}$.

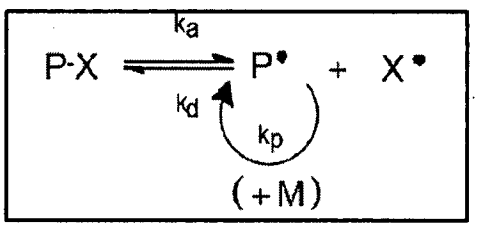

Figura 10. Mecanismo general de la polimerización vía NMRP [29].

El éxito de este método se basa en el hecho de que los radicales nitróxido reaccionan con radicales carbono pero no reaccionan con otros radicales centrados en el oxigeno, ni inician cadenas de polímeros adicionales. El proceso involucra un equilibrio entre las cadenas de polímero durmientes (con un grupo nitróxido terminal) y radicales poliméricos, como puede representarse en la figura 11. Los radicales poliméricos o polímeros vivos son capaces de extender la cadena por adición de monómero de estireno, en este caso.

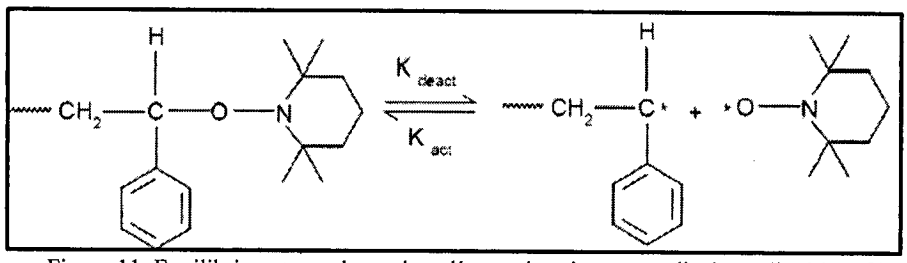

Figura 11. Equilibrio entre cadenas de polímero durmientes y radicales poliméricos [29].

4.2.4 Polimerización por transferencia atómica (ATRP).

La frase "polimerización por transferencia de radical" fue acuñada por primera vez por Wang y Matyjszewski en 1995 para describir la síntesis de poliestireno en presencia de complejos de metales de transición. Otros investigadores como Percec y Barboiu y Sawamoto propusieron mecanismos similares utilizando compuestos con halógenos y complejos metálicos [26]. Esos tres procesos SFRP, RAFT y ATPR, operan esencialmente en la misma forma y se han revisado extensivamente. Un mecanismo estándar, como se ve en la figura 12, se puede aplicar a todos los tres procesos y se considera generalmente la parte central del mecanismo ATRP [28].

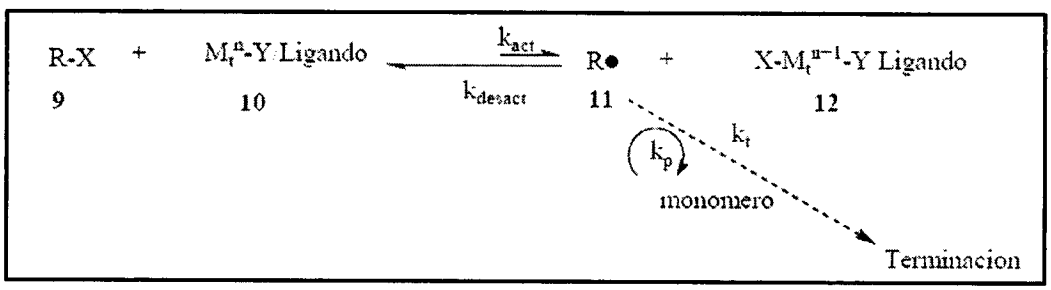

Figura 12. Mecanismo propuesto para la polimerización por transferencia atómica (ATRP) [28].

Las especies se generan a través de un proceso redox reversible catalizado por un complejo de un metal de transición (**10**, M_t^n-Y, donde Y es un ligando o contra ión) el cual sufre una transferencia de un electrón, para dar el complejo metálico oxidado (**12**, X-M_t^{n+1}-Y), con una abstracción simultánea de (X) desde las especies durmientes (**9**, R-X) dando las especies radicálicas activas (**11**, $R^{\bullet}$). La propagación ocurre por la adición rápida del monómero a las especies radicálicas, a una velocidad constante (k_p), en una manera similar a la polimerización radicálica convencional. El crecimiento de cadena continúa hasta que el radical

propagante terminal (**11**) reduce las especies oxidadas metálicas (**12**), las cuales vuelven entonces a sus especies originales (**10**), abstrayendo simultáneamente las especies halogenadas con una constante de velocidad k_{desact}. Similar a la técnica SFRP, el complejo metálico oxidado (**12**) actúa como un radical persistente, reduciendo efectivamente la concentración estacionaria de los radicales en crecimiento, minimizando los eventos de terminación a través del tiempo de vida corto de los radicales propagadores. La técnica ATRP requiere una iniciación rápida y una desactivación reversible de las especies activas para permitir el crecimiento homogéneo y uniforme a través del sistema de reacción y por consiguiente la obtención de distribuciones moleculares pequeñas. ATPR no puede ser empleada para polimerizar algunos monómeros funcionales, especialmente monómeros que tienen grupos ácidos, como ácido acrílico o ácido metacrílico. La técnica de protección-desprotección es un importante método para la síntesis de copolímeros en bloque anfifílicos [28].

Al comparar ATRP con los otros dos métodos de CRP, se requiere un poco de cuidado debido a su sistema multicomponente: haluro iniciador, catalizador de metal de transición y el ligando solubilizante. Hay un buen número de haluros iniciadores disponibles comercialmente. Se han establecido rutas sintéticas que van desde pequeñas moléculas hasta macroiniciadores. El complejo del metal de transición utilizado en el proceso de iniciación es de vital importancia y juega un papel fundamental en la determinación de la posición de equilibrio de la transferencia atómica y determina la dinámica del intercambio entre las especies activa y durmiente. Los complejos de metales de transición más exitosos están basados en cobre debido al bajo costo y a su gran versatilidad. Otros complejos de metales de transición han sido utilizados exitosamente para ATRP, como son Pd, Ni, Mo, Re, Fe y Ru. Algunas clases de monómeros que pueden ser polimerizados por esta técnica incluyen derivados estirénicos, metacrilatos, acrilatos, acrilonitrilos, y menos común, acrilamidas, y ácidos metacrílicos [25].

Adicionalmente, debido a su amplia aplicabilidad y el número de investigadores trabajando en ATRP, se ha obtenido un número de materiales poliméricos asombrosos con funcionalidades novedosas. Los desarrollos más recientes han sido copolímeros gradientes, copolímeros en bloque, copolímeros injerto y tipo estrella.

4.2.5 Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible de cadena (RAFT).

La forma más reciente de CRP que ha surgido es el proceso RAFT, en 1998 Moad y colaboradores reportaron que esta técnica ofrece versatilidad para proporcionar polímeros con peso molecular predeterminado y polidispersidad estrecha (usualmente <1.2) [25]. La polimerización se logra mediante la combinación de ciertos compuestos ditio (RT1a-RT1d) los cuales actúan eficientemente en la fragmentación reversible de adición con los agentes de transferencia de cadena y le dan características de polimerización viva como se muestra en la figura 13.

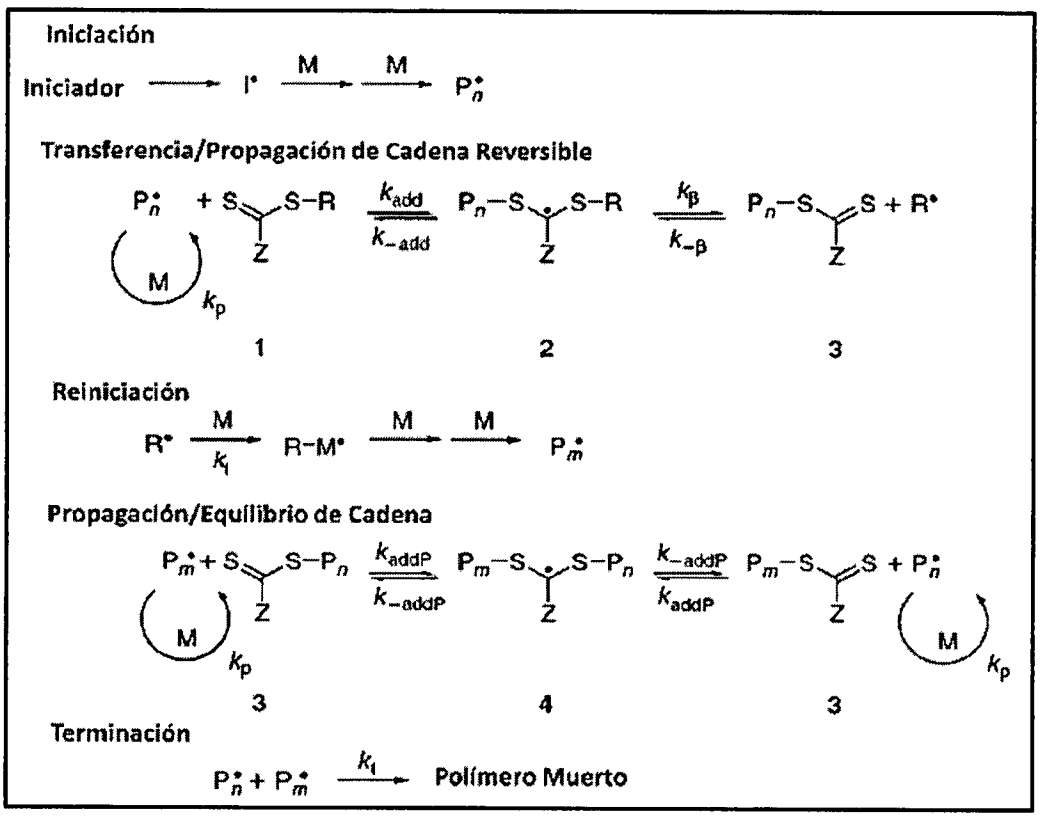

Figura 13. Mecanismo de RAFT [25].

El mecanismo RAFT es un poco más complejo que el de SFRP. Hay un proceso secundario antes del paso de propagación controlado en adición a la iniciación. El proceso que se conoce como pre-equilibrio es un proceso anterior a la activación – desactivación. El paso crítico en el mecanismo RAFT es el equilibrio adición - fragmentación que se aprecia en la figura 13. Al

igual que en la polimerización vía radicales libres tradicional, la fuente de iniciación típicamente es un compuesto azo, o un material peróxido. La adición del monómero al radical es rápida, creando cadenas oligoméricas radicálicas (**1**). Al principio de la polimerización, la adición de los radicales propagadores se da sobre el agente de transferencia de cadena (CTA) (**1**) con una constante de velocidad, k_{add} generando una especie radicálica intermedia (**2**).

Las especies radicales intermedias se pueden fragmentar, generando bien sea los materiales iniciales por la constante de velocidad k_{-add}, o por la constante de velocidad k_{β} dando la nueva especie durmiente CTA (**3**) y también una nueva especie radicálica (R·). Las nuevas especies radicálicas pueden reaccionar con el nuevo macro CTA durmiente (**3**) con una constante $k_{-\beta}$ o reiniciar la polimerización por adición de monómero formando las especies propagadoras (P_m). La secuencia de reacciones descrita en la figura 13 es típicamente considerada como parte del proceso de pre-equilibrio el cual continúa hasta que todos los CTAs son activados. Por ello, la probabilidad de que la transferencia de cadena ocurra eficientemente, puede ser descrita por la razón entre las constantes $k_{\beta}/(k_{\beta}+k_{-add})$ y el tiempo de duración del pre-equilibrio depende de las magnitudes relativas de k_{add}, k_{-add}, k_{β} y $k_{-\beta}$. La formación de un rápido pre-equilibrio es esencial para asegurar el crecimiento de las cadenas propagadoras por un corto periodo antes de ser convertido al estado durmiente. Además, la rápida formación de los nuevos radicales ($R^{\bullet}$) asegura que la mayoría de las cadenas sean iniciadas casi simultáneamente, permitiendo la preparación de polímeros con distribuciones de peso molecular bajas. El número de radicales iniciadores derivados es significantemente más pequeño que el número de CTAs en solución, causando que muchas de las cadenas poliméricas sean iniciadas por los fragmentos $R^{\bullet}$.

La propagación en la polimerización RAFT ocurre de una manera similar al mecanismo de radicales libres tradicional por adición rápida de $R^{\bullet}$ al monómero generando las especies Pm·. Las especies propagadoras, sin embargo, no sufren un evento de terminación sino más bien una reacción de transferencia de cadena reversible con un CTA durmiente (**1**) o un macro CTA (**2**). El tiempo de vida del radical viviente únicamente permite la adición de un monómero por activación. Una vez que el CTA es convertido a macro CTA, el pre-equilibrio se completa, llevando al estado de equilibrio principal. Durante el equilibrio principal, un intercambio rápido de los grupos-finales ditioester ocurre entre las especies intermediarias

durmientes (**1**, **2**) y las especies propagadoras (**3**, **4**) impartiendo una característica viviente en la reacción de polimerización.

Por ello, bajo las condiciones de equilibrio, la fragmentación de las especies radicálicas intermedias a cualquiera de los lados de la ecuación, resulta en la producción de especies poliméricas idénticas. Como sucede con todas las técnicas CRP los eventos de terminación no pueden ser enteramente suprimidos. Los dos eventos de terminación que están presentes en mayor grado en la polimerización por radicales libres, acoplamiento por radicales y la desproporcionación, son también parte de la polimerización RAFT. El número de cadenas poliméricas muertas está directamente relacionado al número de radicales iniciadores derivados. Si cada cadena terminada se deriva de un acoplamiento por radicales, entonces el número de cadenas muertas es igual a un medio del número de radicales iniciadores derivados.

En la síntesis de copolímeros el uso de iniciador adicional para generar cadenas representa una fuente de impurezas, como homopolímeros. El nivel de impurezas se puede controlar con la apropiada selección en las condiciones de reacción. Emplear bajas concentraciones de iniciador y elegir solventes e iniciadores que generen un mínimo en transferencia de cadena. Una de las mayores ventajas que tiene RAFT sobre los otros métodos de polimerización viviente es su amplia tolerancia a grupos funcionales próticos.

Los tres métodos mencionados anteriormente, ATRP, RAFT y SFRP, son bastante similares en cuanto al control, pero tienen diferentes mecanismos de polimerización, lo que los hace más o menos disponibles para diferentes aplicaciones. La amplia aplicación, el alto grado de control sobre el peso molecular, la disminución en la dispersidad, y la posibilidad de emplear catalizadores y reactivos con diversas funcionalidades hace que su aplicación en la industria sea muy promisoria [30].

5. Metamateriales.

El término "Metamateriales" fue aplicado por Rodger M. Walser de la Universidad de Texas en 1999, el cual fue definido originalmente como "Compuestos macroscópicos que son sintéticos, de arquitectura tridimensional periódica celular diseñado para producir una combinación optimizada, no viable en la naturaleza, de dos o más respuestas a una excitación específica; un material el cual obtiene sus propiedades de su estructura en lugar de hacerlo directamente desde su composición" [31].

La mayoría de las definiciones reflejan cierta naturaleza de los metamateriales, pero no del todo. De hecho, un metamaterial es un compuesto macroscópico de estructura periódica o no periódica, cuya función es debida tanto a la arquitectura celular y la composición química. Los metamateriales tienen una gran versatilidad, pueden presentar parámetros disponibles o no en la naturaleza, mediante el ajuste de la arquitectura celular y composición química para crear un comportamiento macroscópico efectivo.

La investigación primaria en metamateriales se centra en el estudio de materiales con índice de refracción negativo, los cuales permiten la creación de superlentes que pueden tener resolución espacial inferior a la de la longitud de onda. Otros trabajos relacionados a una forma de invisibilidad han demostrado una estrecha banda de onda, aunque los primeros fueron los metamateriales electromagnéticos derivando los metamateriales acústicos y sísmicos, cuyas áreas de investigación se encuentran activas [31].

En el año 1968, el físico ruso V. Veselago [32], publicó un estudio en el que especulaba la existencia de un material con índice de refracción negativo. Según ese estudio, el comportamiento que tendría la radiación en ese material sería totalmente distinto al de los materiales con índice de refracción positivo, y sus posibles aplicaciones tendrían resultados asombrosos: teóricamente, este material permitiría crear "superlentes" que podrían tomar imágenes con detalles más finos que la longitud de onda utilizada (al contrario de lo que sucede con los materiales convencionales), haría posible el desarrollo de la fotolitografía nanométrica, o permitiría incrementar de forma sensible la capacidad de almacenamiento de datos. Este estudio teórico fue basado en el hecho de que los metamateriales tienen simultáneamente una permitividad eléctrica (ε) y una permeabilidad magnética (μ) negativas (figura 14), por lo que el índice de refracción, n, toma un valor negativo [32].

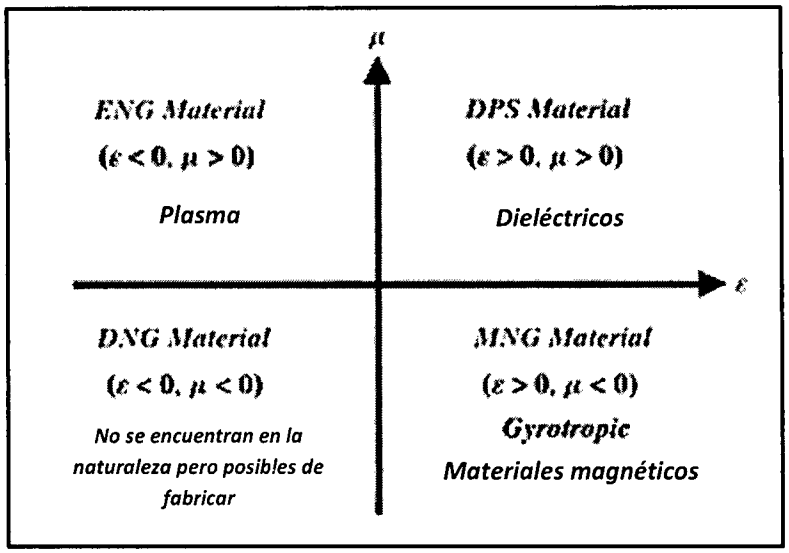

Figura 14. Parámetro espacial de los materiales caracterizado por su permitividad eléctrica (ε) y una permeabilidad magnética (μ) [33].

La figura 14 muestra los parámetros espaciales presentes en los materiales tomando en cuenta sus propiedades electromagnéticas (EM), la región I, en la parte superior derecha, cubre los materiales que presentan permitividad y permeabilidad positivas simultáneamente, la cual incluye a la mayoría de los materiales dieléctricos. El cuadrante II muestra los metales, materiales ferroeléctricos y semiconductores dopados, los cuales exhiben permitividad negativa a ciertas frecuencias (por debajo de la frecuencia de plasma). La región IV se compone de algunos materiales de ferrita con permeabilidad negativa, de los cuales las respuestas magnéticas se desvanecen por encima de las frecuencias de microondas. La región más interesante en este espacio es el cuadrante III, en la que la permitividad y permeabilidad son simultáneamente negativas, en la que los materiales presentan propiedades notables [33].

A este fenómeno se le suele referir en la literatura como propagación de onda en reversa (backward-wave propagation), y es, por ejemplo, un comportamiento que se ajusta bien a la definición genérica de metamaterial [34]. Los principales efectos producidos por un medio "zurdo" fueron predichos por Veselago, entre los cuales se destacan:

1. Inversión de la ley de Snell.
2. Posterior refracción negativa en la interfaz entre un medio RH (right hand o "derecho") y otro convencional.

3. Inversión del efecto Doppler.

4. Intercambio del efecto de convergencia y divergencia en lentes convexas y cóncavas respectivamente, cuando las lentes son de naturaleza zurda.

5. Expresiones de sus parámetros constitutivos (ε y μ) equiparables a las de medios de plasma en entornos resonantes LH.

Sin embargo, Veselago [35] solo describió el potencial e hipotético comportamiento de sustancias zurdas, dado que para la fecha del estudio se desconocía material alguno que pudiera presentar estas características. A mediados de los 90's, Pendry [32] postuló que una permitividad eléctrica (ε) negativa podía producirse a partir de una estructura periódica en tiras (dicha superficie se encuentra en materiales inductivos) como se muestra en la figura 15.a; después Pendry sugirió que una permeabilidad magnética (μ) negativa podía obtenerse a partir de una estructura periódica de un resonador de anillo abierto como muestra la figura 15.c, la idea de esto fue que la corriente circundante era capaz de producir una permeabilidad magnética (μ) negativa [36].

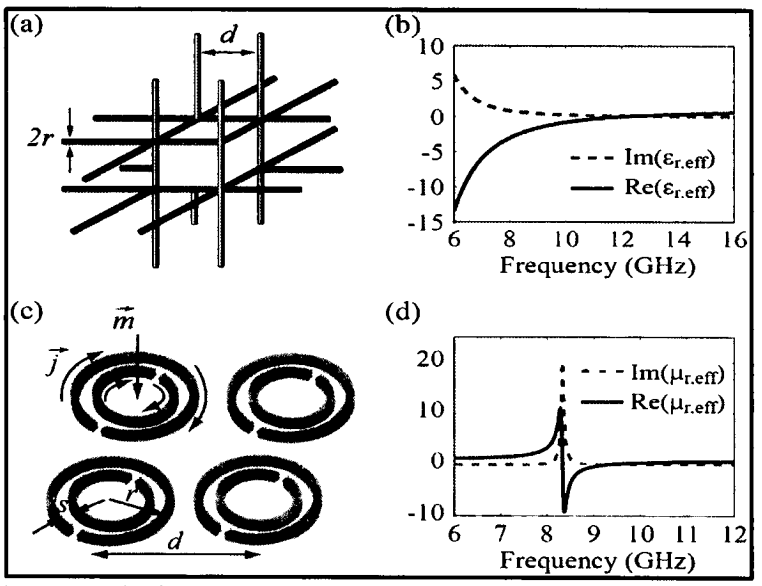

Figura 15. Estructuras básicas en metamateriales para implementar respuestas eléctricas y magnéticas artificiales. (a) esquema de alambres periódicos dispuestos en un arreglo cúbico simple. (b) permitividad efectiva en los alambres a frecuencia baja de plasma. (c) esquema de resonadores de anillo abierto con radio *r* y separación entre los dos anillos *s*, un campo magnético penetra en el resonador e induce una corriente (*j*), y por tanto un momento magnético (*m*). (d) permeabilidad efectiva del resonador de anillo abierto en torno a una frecuencia resonante [36].

Para el año 2000 un grupo de físicos de la Universidad de San Diego crearon una combinación de alambres planos (TW) y resonadores de anillo abierto (SRR), para conseguir simultáneamente una permeabilidad y permitividad negativas, lo que presenta un índice de refracción real y, por lo tanto, sí puede haber propagación. El diseño de Smith consistió en realizar una estructura TW y otra SRR para el mismo rango de frecuencias y, posteriormente, combinarlas para la obtención de una estructura compuesta TW-SRR [37]. Para comprobar su naturaleza zurda se lanzó una onda electromagnética dentro de la banda de paso de ambas estructuras constitutivas y probó el hecho de que los parámetros constitutivos presentaban valores simultáneamente negativos, basándose en el hecho de que β debe ser real en la banda de paso. Para realizar mediciones en un cuerpo en forma de cuña como se muestra en la figura 16 y así demostrar la presencia de refracción negativa.

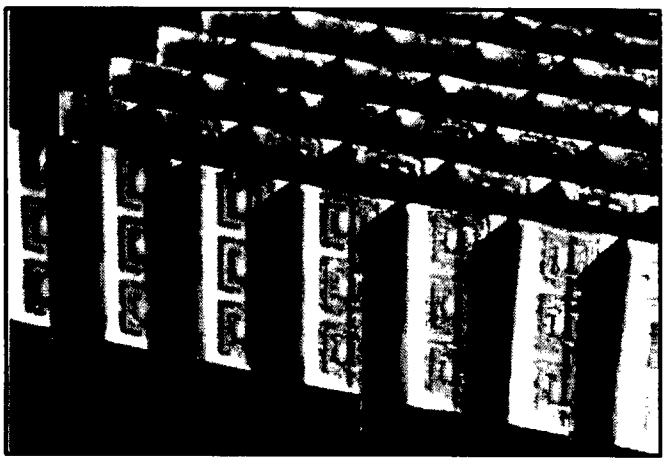

Figura 16. Representación de un metamaterial formado por la combinación de alambres planos y resonadores de anillo abierto [32].

Pese a que el hecho de suponer que la conjunción de dos estructuras concretas conducen a la aproximación de sus propiedades es cuestionable, dado que no contempla la interacción mutua que presentan las estructuras constitutivas, se consiguió probar experimentalmente la inversión de la ley de Snell en metamateriales zurdos, donde se demostró cómo una onda proveniente del medio zurdo incidente a un medio diestro o convencional presentaba la onda refractada en el mismo lado de la normal que la incidente, al revés de como sería para un índice de refracción positivo (figura 17) [37].

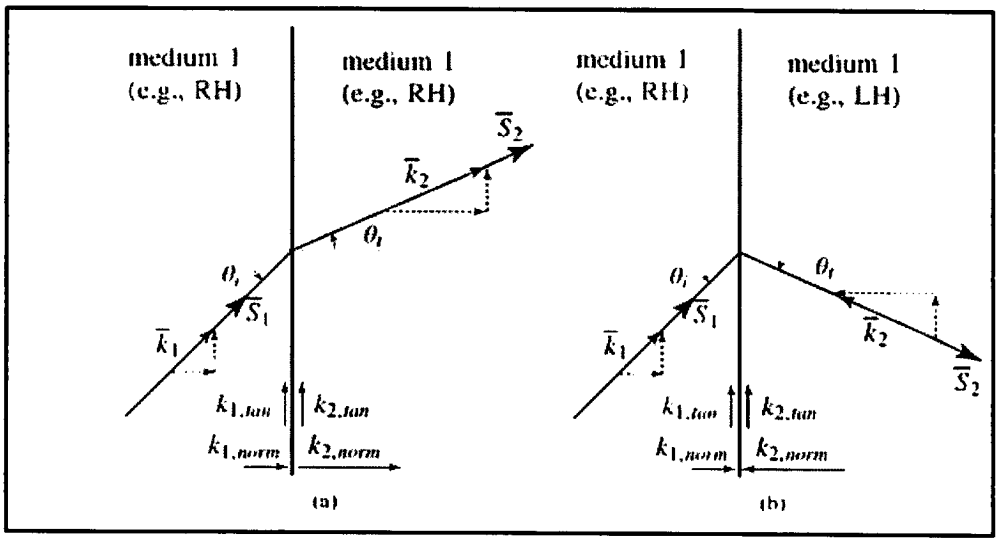

Figura 17. Diagrama representativo de la inversión de la ley de Snell en un medio zurdo. El rayo incidente y refractado se encuentran al mismo lado de la normal de la interfaz (a), al contrario en un medio convencional (b) [37].

Los metamateriales se definen en sentido amplio como estructuras artificiales, homogéneas desde el punto de vista electromagnético, que exhiben propiedades físicas insólitas no presentes en la naturaleza o "una disposición artificial de elementos estructurales, diseñada para conseguir propiedades electromagnéticas ventajosas e inusuales". Sólo se pueden obtener artificialmente en laboratorios por medio de una serie de métodos de fabricación y se caracterizan por tener unas propiedades macroscópicas distintas a las de sus materiales constituyentes básicos, las cuales dependen de su estructura, normalmente ordenada, y no de su composición (figura 18) [32].

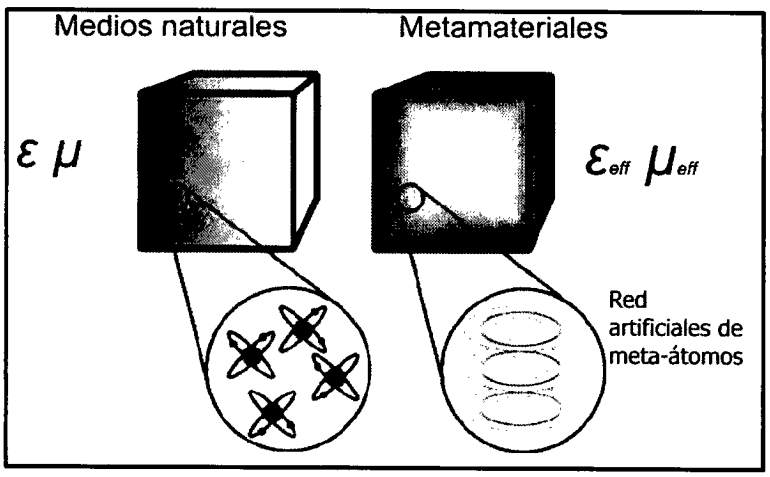

Figura 18. Izquierda: en materiales convencionales ε y μ derivan de los átomos constituyentes. A la derecha: en Metamateriales ε y μ derivan de las subunidades, las cuales pueden tener muchos átomos [32].

La permitividad y permeabilidad en materiales convencionales deriva de la respuesta de los átomos constituyentes al aplicarles un campo, donde ε y μ representan el medio de respuesta del sistema. Los metamateriales llevan esta idea un poco más lejos ya que el material constituyente es estructurado por sub-unidades y en una escala de mayor longitud que las propiedades de las subunidades, las propiedades de este tipo de materiales son determinadas por la permeabilidad y la permitividad en una escala de longitud mayor [32].

Para dar una idea más gráfica del comportamiento de un material "zurdo", se podría decir que si el agua tuviese un índice de refracción negativo, un pez que estuviese nadando, parecería estar haciéndolo en el aire por encima de la superficie del agua. En la figura 19 vemos otro ejemplo de cómo se vería un objeto al introducirlo en agua que tuviera un índice de refracción negativo [38].

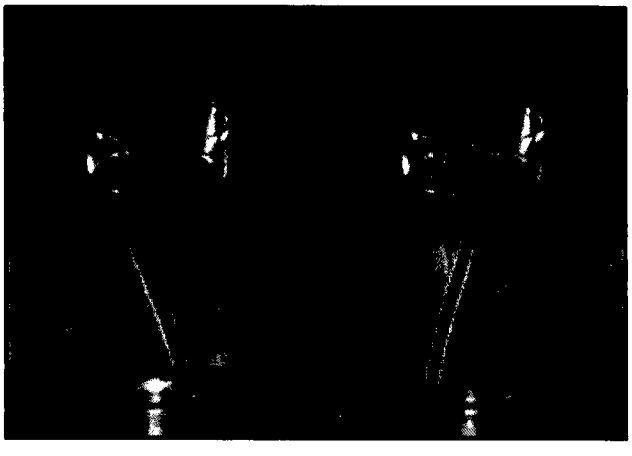

Figura 19. En agua con índice de refracción negativo una paja se vería doblar en dirección contraria a la normal [38].

5.1 Tipos de metamateriales y estructuras

5.1.2 Dieléctricos artificiales

Los dieléctricos artificiales requieren de inclusiones eléctricamente polarizables (p.e. pequeñas esferas dieléctricas o metálicas) a fin de alcanzar un régimen de medio efectivo, las inclusiones deben ser eléctricas, excepto si los parámetros de los materiales de la inclusión toman valores altos o negativos de la permitividad (como en los metales en el espectro visible). El uso de este fenómeno permite la obtención de una fuerte respuesta resonante en

materiales con pequeñas inclusiones eléctricas. Otra posibilidad es la de utilizar partículas con formas más complicadas, la idea es crear una fuerte concentración de campos eléctricos y magnéticos en algunas partes del volumen de inclusión (o el espacio que rodea la partícula). Los dieléctricos artificiales tienen muchas aplicaciones en la ingeniería de microondas y antenas, nanocircuitos ópticos. Las geometrías relevantes por lo general son esferas, tiras, estructuras complementarias con huecos como se muestra en la figura 20 [39].

Los dieléctricos artificiales son estructuras heterogéneas construidas a una escala de cierta longitud de onda de tal manera que se pueda controlar la permitividad efectiva de la macroestructura.

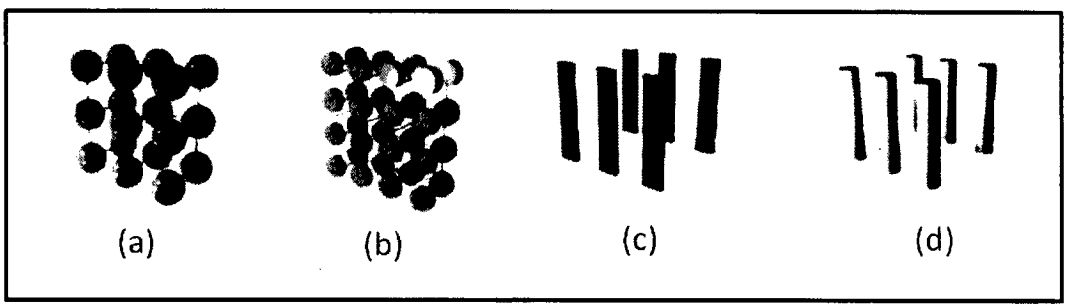

Figura 20. Geometrías típicas en dieléctricos artificiales, (a) esferas, (b) esferas planas, (c) tiras planas, (d) estructuras complementarias con huecos [39].

A pesar de que los dieléctricos artificiales habitualmente no se clasifican como metamateriales, el nacimiento de los metamateriales está relacionado con los trabajos en radar de los ingenieros durante la Segunda Guerra Mundial. Winston E. Kock, citado por Munk [40], demostró experimentalmente que un arreglo de placas metálicas planas, con periodicidad espacial $p \leq \lambda/2$, podría formar el patrón del haz de una antena en el mismo sentido que una lente dieléctrica homogénea cuyo índice de refracción n sea menor que la unidad:

$$\sqrt{1-(\lambda/2)^2} \quad 0 \leq n < 1$$

Este resultado lo obtenemos teniendo en cuenta que cuando un campo eléctrico E es paralelo a las placas, el modo fundamental de la guía de ondas paralela a las placas tiene una velocidad de fase mayor a la de la luz en el vacío. Desde que se trabaja con dispositivos en el rango de longitudes de onda milimétricas y centimétricas, la investigación de dieléctricos artificiales en las microondas y frecuencias de radio ha aumentado.

5.1.3 Materiales magnéticos artificiales.

La permitividad eléctrica ε de un dispositivo se puede controlar mediante la elección del material en función de la frecuencia de excitación (ω). Mientras que los compuestos eléctricamente sensibles son relativamente fáciles de encontrar, los materiales magnéticos con permeabilidad magnética (μ) que se encuentran en la naturaleza son mucho más raros y consisten esencialmente en ferritas (materiales ferromagnéticos) excitados a una frecuencia de plasma magnética ω_{pm}. Además, no se conocen materiales con propiedades magnéticas en frecuencias de terahercios o mayores. Por este motivo, jugar con la permeabilidad magnética a altas frecuencias es muy complicado y requiere meta-átomos diseñados específicamente para generar una respuesta magnética. John Pendry [32] sugirió el uso de resonadores de anillos abiertos (Split Rings Resonators SRRs), básicamente de tamaño de sub-longitudes de onda electromagnéticas, para generar una permeabilidad magnética negativa.

Las formas de las inclusiones de materiales magnéticos artificiales deben ser elegidos cuidadosamente, de modo que los fuertes efectos de una bi-anisotropía estaría prohibida debido a la geometría simétrica, y entre los efectos de segundo orden el magnetismo artificial se debe dominar. Para aplicaciones en microondas esto es relativamente fácil ya que las dimensiones son del orden de milímetros pero es igualmente valido para metamateriales nanoestructurados. La clave de diseño es elegir la forma para que las corrientes de inducción formen lazos con una distribución bastante uniforme de la corriente inducida y producir un momento magnético [41] (ver figura 21).

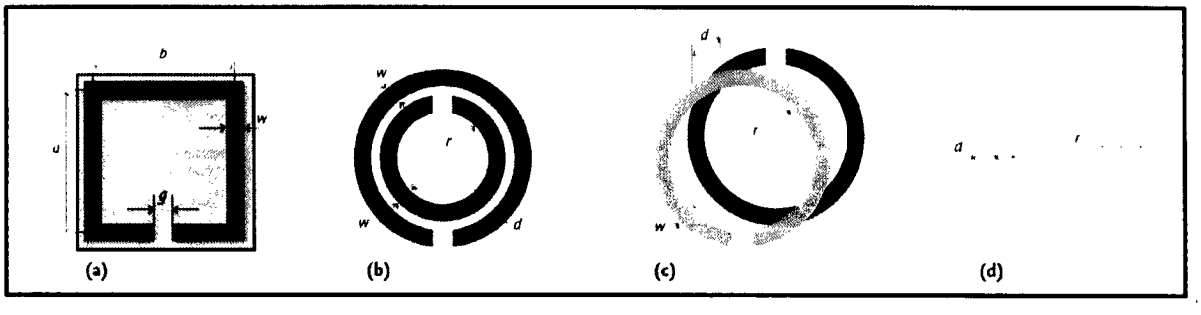

Figura 21. Algunas geometrías empleadas en materiales magnéticos artificiales, (a) resonador de anillo abierto en caja, (b) Split-ring resonator (SRR). (c) split-ring resonator modificado (MSRR) (d) Seccion transversal en rollo (Swiss roll) [39].

5.1.4 Materiales de índice de refracción negativo.

La capacidad de crear una permeabilidad negativa, proporciona a los metamateriales un grado más de libertad para generar sus propiedades especiales. El índice de refracción n de un material sensible a un campo electromagnético depende de la permitividad ε y de la permeabilidad relativa μ.

$$n = \pm\sqrt{\varepsilon\mu}$$

Si uno de los parámetros, ε o μ es negativo, el índice de refracción es imaginario puro, lo que implica una propagación de ondas evanescentes con pérdidas según la figura 22 (2) y (4). Cuando ambos componentes tienen el mismo signo, positivo o negativo, la propagación de las ondas es libre (figura 22 (1) y 22 (3)). El caso "doble positivo" se refiere a la propagación habitual hacia adelante en dieléctricos comunes con un índice de refracción positivo. El caso "doble negativo" es el que define a los denominados "materiales zurdos" o materiales de índice de refracción negativo (NRI Negative Refractive Index) caracterizados por una propagación con una velocidad de fase opuesta a la dirección del flujo de energía, dado por el vector de Poynting. En otras publicaciones [32,35], se crearon estructuras globales de metamateriales NRI, alternando capas de finos hilos de ε_r negativo con capas de SRRs de μ_r negativo. La mayoría de las aplicaciones de estos materiales se encuentra en superlentes [42].

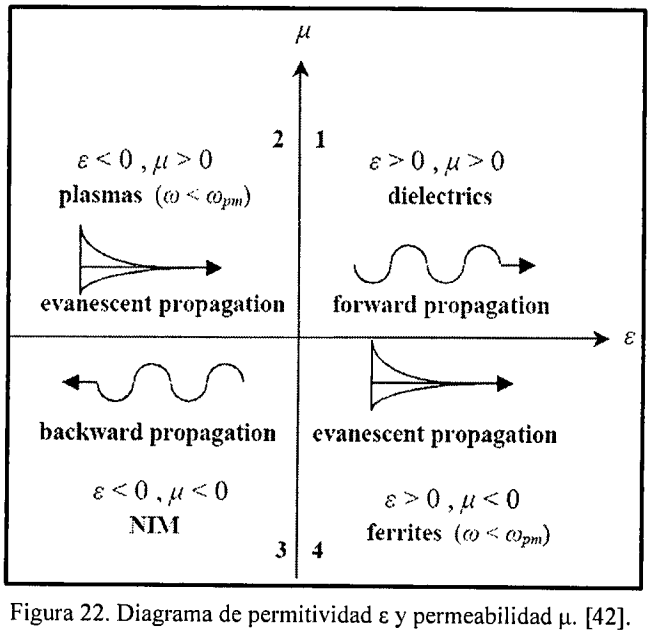

Figura 22. Diagrama de permitividad ε y permeabilidad μ. [42].

5.1.5 Materiales con anisotropía artificial.

La anisotropía artificial también se puede considerar como un concepto metamaterialistico emergente. De la mezcla de dos componentes completamente dieléctricos isotrópicos puede resultar un medio efectivo anisotrópico si uno de ellos está formado por elementos no simétricos, como agujas no alineadas. Lógicamente, la respuesta macroscópica es diferente en función de la dirección del campo.

Otro tipo de metamateriales que se encuentra en reciente estudio son: materiales quirales, materiales para encubrimiento, materiales sintonizables y no lineales (controlar dinámicamente la transmisión y la reflexión de las ondas incidentes) [39].

5.2 Fabricación de metamateriales.

En el caso de las frecuencias de microondas, el tamaño de los elementos de la celda o retícula del metamaterial es del orden de décimas de milímetro, por lo que no resulta difícil sintetizarlo con las técnicas de fabricación actuales. Sin embargo, en el caso de frecuencias ópticas, dichos elementos tendrían un tamaño de orden nanométrico, por lo que sería necesario emplear la nanotecnología para poder fabricarlos. Al día de hoy, las técnicas de nanotecnología no están muy desarrolladas y son caras, lo que no permite una producción a gran escala. Por lo tanto, la creación de un metamaterial óptico implica la construcción de meta-átomos a una escala de sub-longitud de onda así como complicadas técnicas de fabricación tales como la litografía por haz de electrones, la litografía por nano-impresión, la litografía de interferencia óptica, la escritura directa láser, etc. [43].

*5.2.1 Método de litografía por haz de electrones (*EBL *Electron Beam Lithography).*

La técnica EBL emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar el patrón deseado sobre una superficie cubierta con una película para exposición. La longitud de onda de De Broglie de los electrones de alta energía es mucho menor que la de la luz y, por lo tanto, puede superar el límite de difracción de la luz de los sistemas típicos de la fotolitografía (empleada en la micro-fabricación de circuitos integrados). El tamaño del spot del haz de electrones puede ser del orden de unos pocos nanómetros, lo que permite patrones muy finos, hasta una escala nanométrica [43].

La EBL es la herramienta más común para la fabricación de nano-estructuras planares, ya que cuenta con una gran flexibilidad en patrones, así como en geometrías 2D. El principal inconveniente de este método es la baja eficiencia en términos de tiempo y dinero. El haz de electrones debe explorar toda la zona patrón, píxel por píxel, lo cual da lugar a períodos de tiempo muy largos para modelar el área total. En cuanto al costo, las instalaciones del sistema EBL son muy complejas y requieren un mantenimiento importante. A pesar de dichas desventajas EBL sigue siendo la herramienta elegida en la fabricación de metamateriales ópticos cuasi-2D con celda unidad metalo-dieléctrica (figura 23(a)).

5.2.2 Mecanizado por haz de iones focalizado (FIB Focused Ion Beam milling)

El sistema FIB utiliza un haz de iones de galio para modificar o modelar un diseño. Mientras que el haz de electrones en EBL sólo modifica la resina, los iones acelerados en el FIB tienen energías de decenas de keV y pueden arrancar átomos de la superficie de la muestra. El FIB se utiliza principalmente como una herramienta de micro-mecanizado para fines tales como la modificación de circuitos y el recorte de cabezas de lectura/escritura. El tamaño del punto focal del haz de iones es de alrededor de 10 nm, lo que hace del FIB una técnica alternativa para la fabricación de metamateriales fotónicos.

A diferencia de la fabricación por EBL, donde el haz de electrones escribe un patrón en una capa de resina y después se depositan capas de un material dieléctrico, en el fresado FIB el haz de iones talla directamente. Con esta técnica, los SRRs que operan en torno a ~ 1.5 μm se han obtenido con una dimensión de 100 nm en un área de más de 300 μm^2 (figura 23(b)). El fresado FIB no implica ninguna medida post-procesamiento, y el procedimiento de optimización en la operación es menos complicada que con el método EBL. Aunque el método de fresado FIB es eficiente en cuanto al tiempo, no es una buena opción en cuanto a la calidad que presentan las muestras. Más importante aún, el FIB es de por sí un proceso destructivo y contaminante. En algunos diseños específicos, el método FIB puede servir como una buena opción para la creación rápida de prototipos, pero por lo general no se considera como un instrumento para la fabricación de metamateriales ópticos en 2D, aunque ha tenido un amplio desarrollo en la fabricación de metamateriales magnéticos con una variedad de estructuras [44].

Otras técnicas que se han desarrollado y adaptado para la fabricación de metamateriales fotónicos 2D con una eficiencia mucho mayor que las referidas anteriormente, son la litografía por interferencia (IL Interference Litography) y la litografía por nano-impresión.

5.2.3 Litografía por interferencia (IL Interference Litography).

También conocida como litografía holográfica, es una variación de la fotolitografía que cuenta con el uso de un patrón periódico sin fotomáscaras. En el proceso de IL, dos o más haces de luz coherentes interfieren para generar una onda estacionaria, que se hace incidir en una fotoresina. En este sentido, la ventaja más importante de la técnica de IL es su capacidad de producir patrones de gran superficie. De hecho, IL hace posible fabricar películas de metamaterial y revestimientos en una amplia zona, comparable a la de la óptica comercial, de unos 2 o 3 cm de tamaño. Al igual que la litografía óptica estándar, IL utiliza una exposición de un solo paso en lugar de una trama de barrido lento para modificar la resina. Esta área de modelado puede ser del orden de centímetros.

Por otra parte, la naturaleza periódica de los patrones de interferencia encaja perfectamente con la disposición de los de meta-átomos, lo que requiere un cierto orden en la mayoría de los casos. Varios metamateriales con magnetismo artificial o un índice de refracción negativo en los rangos del IR cercano y medio han sido obtenidos basados en el método IL [45].

Sin embargo, la técnica de IL tiene limitaciones intrínsecas que le impiden servir como un instrumento para la fabricación en serie de metamateriales ópticos. El método IL pertenece a la categoría de la fotolitografía, por lo que sufre el problema del límite de difracción. Esta es la razón principal por la que la mayoría de las demostraciones experimentales de este método en metamateriales se han realizado en la banda de frecuencias del IR en lugar del visible. Otro inconveniente es la flexibilidad del patrón.

A diferencia del EBL o fotolitografía estándar que puede producir casi cualquier forma arbitraria en un patrón, en el proceso de IL la geometría de la celda unidad y su periodicidad están bastante limitadas. A pesar de los recientes avances en las técnicas de IL, tales como la inmersión y múltiples exposiciones que han ampliado en cierta medida las capacidades de este método, y su relación coste-eficacia en el manejo de la producción en masa, tan sólo se

considera de interés para la fabricación de algunos patrones de metamateriales especiales. En general, la técnica IL no se considera como un candidato idóneo para la fabricación en serie de metamateriales ópticos [43].

*5.2.4 Litografía por nanoimpresión (*NIL *NanoImprint Litography)*

Este método se basa en la transferencia de un patrón por deformación mecánica usando la resistencia de un molde rígido o sello. La resolución de la fabricación NIL no está limitada por la longitud de una onda o por efectos de dispersión, sino por las características más pequeñas definidas por la fabricación del molde, que pueden ser del orden de 10 nm sobre un área mayor a 1 in^2, además de ofrecer buena durabilidad y repetitividad con alto rendimiento y bajo costo. En la figura 23.d se puede apreciar la imagen de una estructura red fabricada por el método NIL. La técnica de litografía por nano impresión es mas un proceso físico que químico [43].

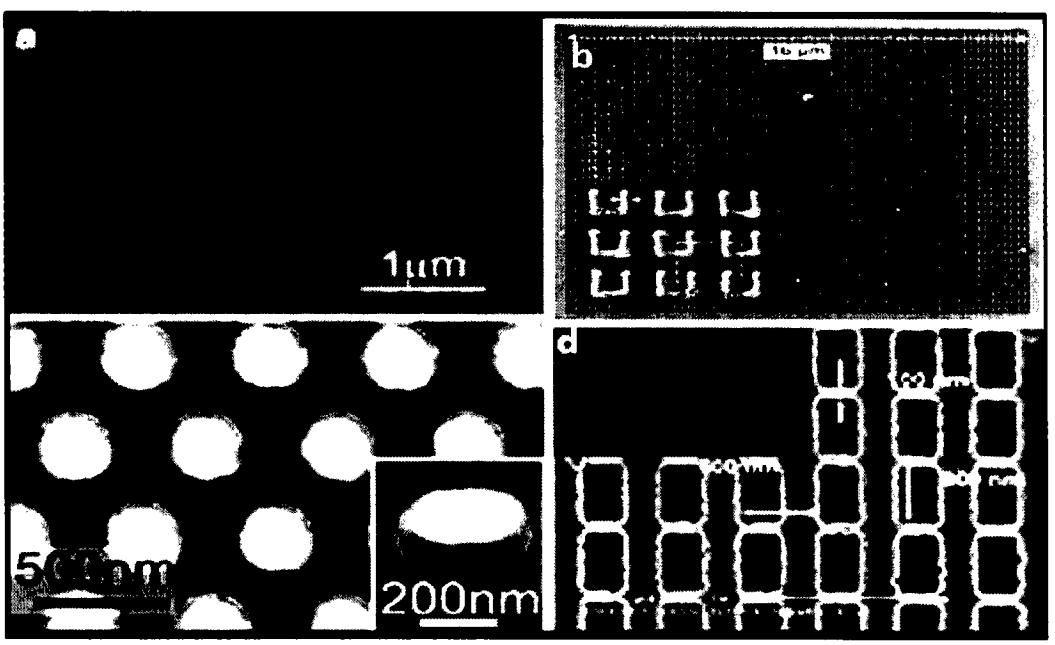

Figura 23. Ejemplos de metamateriales ópticos en 2D usando diversas técnicas de fabricación. (a) Material con índice negativo en la frecuencia de trabajo del rojo fabricado con el método EBL. (b) arreglo planar de SRRs fabricado con el método de fresado FIB. (c) Matriz hexagonal de nano-burgers fabricada con la técnica IL. (d) Estructura de rejilla generada con la técnica NIL [43,44].

Por otra parte, también se han estudiado otros tipos de nuevas aproximaciones para fabricación en 3D, tales como: la tecnología de fotopolimerización de dos fotones (TPP Two

Photon Photopolymeration), también conocida como escritura láser directa (DLW Direct Laser Writing), la escritura directa de haz de electrones (electron beam writing), el depósito químico en fase de vapor, la litografía holográfica tridimensional y la litografía de nano impresión multicapa. En conclusión, la mayor parte de los metamateriales se han realizado en estructuras mono y bidimensionales, pero apenas se ha conseguido desarrollar las tecnologías necesarias para la síntesis en estructuras tridimensionales en frecuencias ópticas [43].

*5.2.5 Fotopolimerización de dos fotones (*TPP *two-photon photopolymerization).*

Esta técnica ha tenido un amplio desarrollo en los últimos años en la fabricación de modelados 3D. Implica la polimerización de un material a través de una relación no lineal (la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la intensidad de la luz que irradia en lugar de una relación lineal como la absorción de un fotón), un proceso multifotónico que solo ocurre en el punto focal de un rayo laser enfocado, proporcionando de este modo el control 3D del lugar de polimerización. TPP permite la fabricación de objetos complejos. La técnica requiere de largos periodos de tiempo para la fabricación de diversas estructuras, por lo que no se emplea en producciones a gran escala. Sin embargo, ofrece la capacidad de procesamiento simultánea para combinar la deposición de partículas metálicas (ver figura 24) mediante chapado sin electrodos o por deposición química de vapor (CVD) con capacidad de procesamiento en 3D (resolución 100 nm) [45].

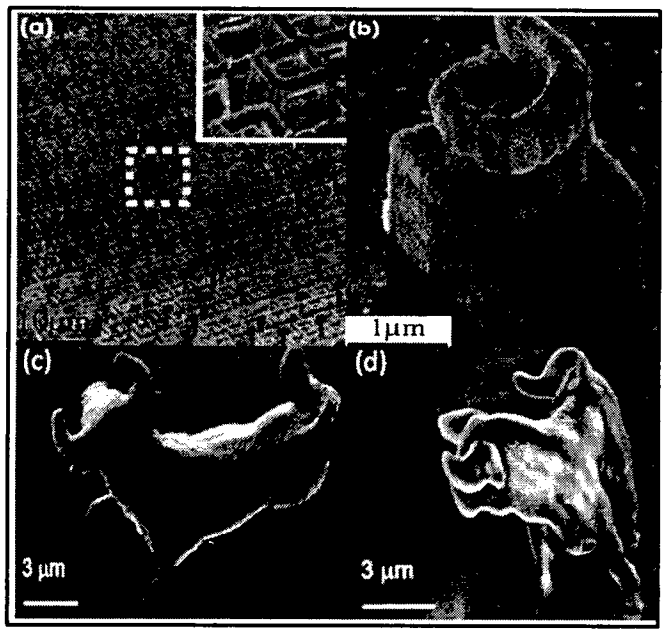

Figura 24. Imagen SEM (a) estructura cúbica auto-ensamblada conectada en pares, (b) estructura de un polímero recubierto de plata compuesto de un cubo sosteniendo un resorte. (c) y (d) micro-toros producidos por TPP [43,45].

6. Estado actual del conocimiento.

Kaditi *et al.* [46], han reportado que los copolímeros en bloque anfifílicos (CBAm) representan, desde el punto de vista científico, el comienzo de la vanguardia desde hace mas de dos décadas. El intenso interés en CBAm se deriva de su habilidad de auto-ensamblaje dentro de nanoestructuras ordenadas. Este ensamblaje ha sido probado en diversas aplicaciones como en nanoreactores, nanotransportadores, especialmente en sistemas de deposición de fármacos [11], sin embargo existe también una gran cantidad de investigaciones para distintos sistemas de CBAm como fase gel, películas delgadas y en estado sólido. Como se ha mencionado la naturaleza química de cada bloque y la composición del copolímero juega un rol decisivo en su auto-ensamblaje, por lo tanto, el comportamiento del sistema CBAm puede ser decisivo y efectivo controlando el diseño y la síntesis del sistema.

Entre las técnicas de síntesis más eficaces que se emplean para la obtención de CBAm se encuentran las que involucran las polimerizaciones vivientes controladas, de esta manera se pueden obtener copolímeros en bloque con estructura molecular predeterminada y características deseadas, incluyendo distribuciones de peso molecular estrechas. La polimerización aniónica viviente/controlada es la metodología de polimerización mas antigua, con la que se pueden obtener copolímeros en bloque con pesos moleculares determinados, longitudes de cada bloque y cadenas de copolímero con estrecha distribución de peso molecular y baja heterogeneidad, así como arquitecturas complejas. Una desventaja importante que presenta esta técnica es la baja tolerancia a las funcionalidades polares. Jerome y colaboradores, reportado por Kaditi *et al.* [46], realizaron la síntesis de copolímeros dibloque poli(2-vinilpiridina)-b-poli((dimetilamina) etil metacrilato) (P2VP)-b-(PDMAEMA) por polimerización aniónica viviente para conocer el comportamiento del sistema en función de la solución de pH y la composición del copolímero. Concluyeron que en un régimen de pH bajo se forman agregados sueltos polidispersos aunque los dos bloques estén protonados. A un pH 5, se forman micelas esféricas que contienen un núcleo hidrófobo P2VP y una corona PDMAEMA protonada. En un régimen de pH alto, las micelas consisten en un núcleo hidrófobo P2VP rodeado por una corona sin carga de PDMAEMA.

La polimerización aniónica controlada puede ser empleada en la polimerización de varios monómeros mediante la reacción de funcionalización conocida como cauterización de

nitrógenos terciarios para mejorar las propiedades de transporte de compuestos hidrofílicos, y puede emplearse en monómeros que contienen bloques de nitrógeno como el poli(2-vinil-piridina) (P2VP), poli(4-vinilpiridina) (P4VP) y PDMAEMA. Aunque los tiempos de reacción son largos se emplea para la obtención de altos rendimientos durante la polimerización. La cuaternización también puede influir en el auto-ensamblaje de copolímeros dibloque y especialmente en las estructuras micelares en agua. Kaditi *et al.*[46], afirman que en el caso particular de los copolímeros anfifílicos pueden ser sintetizados por medio de la polimerización aniónica viviente/controlada, ya que se pueden obtener estructuras bien definidas en términos de peso molecular y polidispersidad, ofrece una correlación directa entre las características de la cadena molecular del polímero y las propiedades físicas; además la modificación química del polímero empleando reacciones análogas ofrece la posibilidad de añadir o eliminar grupos orgánicos a lo largo de las cadenas con el fin de diseñar macromoléculas con cierta funcionalidad y comportamiento físico.

Cui *et al.* [47], reportaron que mediante la polimerización radicálica por transferencia de átomos (ATPR), prepararon diferentes copolímeros en bloque fotoactivos y líquidos cristalinos. Dichas propiedades provienen del uso de un azobenceno que contiene por un lado líquido en la cadena del polímero cristalino (Azo-SCLCP) en estructuras de copolímero en bloque.

Las polimerizaciones radicálicas controladas (CRPs), han sido muy útiles para la preparación de copolímeros en bloque anfifílicos bien definidos, controlando el peso molecular, la distribución de peso molecular y arquitecturas moleculares prediseñadas [48]. El avance en el desarrollo de estas técnicas ha permitido disminuir la complejidad de la síntesis de copolímeros en bloque, por ejemplo la obtención de copolímeros sulfonados, Masci *et al.*, citado por Zhang *et al.* [49], obtuvieron copolímeros sintetizados vía ATPR de poli(*potasio 3-sulfopropil metacrilato)-b-PMMA* en un co-disolvente agua/dimetilformamida. Zhang *et al.* [49], reportaron la síntesis de copolímeros dibloque via ATPR de *poli(n-butil acrilato)* (PnBA) seguido por el aumento de las cadenas con *poli(2-hidroxietil metacrilato)* (PHEMA) y/o *poli(2-hidrixietil acrilato)* (PHEA) sulfonados, produciendo copolímeros de baja polidispersidad (PDI<1.3), los cuales revelan una gran variedad de morfologías micelares incluyendo esferas monodispersas, cilindros y agregados cilíndricos, las cuales dependen de

factores como tensión superficial y la concentración micelar critica (cmc), el grado de sulfonacion y la longitud de los bloques.

Uno de los métodos de polimerización viviente/controlada más versátil desarrollado hasta el momento es ATPR catalizada por Cu. Mühlebach *et al.* [50], reportaron la síntesis de copolímeros di- y tri-bloque vía ATPR de *n*-butil acrilato (n-BA) y 2-trimetilsiloxyetil acrilato (TMS-HEA) con longitudes predefinidas y bajo (PDI) utilizando 2-bromopropianato como iniciador, CuBr como catalizador y N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina como ligante. Otros metales de transición también han sido empleados incluyendo Fe, Ru, Ni, Rh y Pd.

Los copolímeros di- y tribloque se constituyen de diversas morfologías en equilibrio, el autoensamblaje de éstas por lo tanto, puede dar lugar a la disposición espacial de nanopartículas metálicas o de óxidos semiconductores en materiales con matriz de copolímero en bloque. Weng *et al.* [51], reportó como ejemplo la síntesis de nanocompositos de copolímeros en bloque (CBP) / nanopartículas semiconductoras para aplicaciones que implican dispositivos fotónicos, donde realizó la dispersión de surfactante modificado con nanopartículas de TiO_2 (funcionalizado con *cloruro de cetil trimetilamonio* (TMAC) o *3-(metacriloyl oxipropil)-trimetoxi silano* (TMS)) en cualquiera de los dos bloques de *PS-b-PMMA* en una fase lamelar ordenada.

Las nanopartículas metálicas tienen resonancias de plasmones superficiales únicas que van de longitudes de onda de luz ultravioleta a visibles dependiendo de las especies metálicas, tamaño y forma. Los arreglos y la separación de las nanopartículas también afectan fuertemente las propiedades plasmónicas. Hur *et al.* [52], reportaron un enfoque basado en teorías y simulaciones para la predicción de nanoestructuras en materiales auto-ensamblados basados en nanopartículas (NP), es decir a través del co-ensamblaje de un copolímero en bloque y nanopartículas (CBP/NP) se puede tener la formación de redes quirales. La quiralidad es un aspecto fundamental en el desarrollo de varios sistemas y ha recibido una atención creciente por sus posibles aplicaciones tecnológicas en la síntesis de materiales inteligentes, estimulando en los últimos años la investigación en materiales ópticos, la creación de dispositivos fotónicos y en gran medida para metamateriales quirales que pueden inducir cambios relevantes en la polarización.

Las nanopartículas se pueden retener dentro de los bloques del copolímero mediante un autoensamblaje dirigido, el cual propicia la fabricación controlada de nano-bloques con propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas únicas. El polímero estabilizado con nanopartículas puede auto-ensamblarse en matrices bidimensionales; por ejemplo, un arreglo hexagonal de nanopartículas en una monocapa de micelas de copolímero dibloque. Sohn *et al.* [53], reportaron el auto-ensamblaje de dos tipos de nanopartículas (Au y Fe) dirigidas simultáneamente en una película formada por una monocapa de micelas de copolímero di-bloque anfifílico (poliestireno-b-poli(4-vinilpiridina), (PS-P4VP) disuelto en tolueno) por medio de arreglos físicos y químicos.

También se ha logrado sintetizar nanopartículas dentro de los bloques del copolímero después del auto-ensamblaje. Mendoza *et al.* [54] presentan un método simple para preparar nanocilindros metálicos en arreglos hexagonales basados en nanopartículas de oro embebidas en una matriz polimérica de PS-b-P4VP. Las nanopartículas de oro se generan selectivamente dentro de los dominios cilíndricos ricos en P4VP, la selectividad se logra por medio de un precursor $HAuCl_4$ (Acido auroclorhídrico) acoplado a los bloques de piridina, por lo que el bloque hibrido del copolímero es capaz de auto-ensamblarse en un arreglo de cilindros hexagonal. La naturaleza química de este tipo de nanoestructuras proporciona propiedades útiles en aplicaciones como la electrónica, óptica y catálisis.

Por otro lado, los metamateriales son materiales artificiales formados por partículas ordenadas cuyas propiedades dependen del tipo de ordenación, además de las propiedades de las partículas. Para la síntesis de estos materiales existen distintos métodos, como por ejemplo, métodos que aprovechan la fuerza de capilaridad, métodos que utilizan la sedimentación y métodos basados en la electroforesis. Sin embargo, la mayoría de estos métodos van encaminados a conseguir capas de metamateriales muy delgadas, y todos se encuentran limitados al tamaño o grosor de las capas. Hasta la fecha, no existe ningún método eficaz válido para sintetizar capas de cualquier tipo de tamaño o grosor.

El desarrollo de métodos para la fabricación de nanoestructuras metálicas se encuentra actualmente en crecimiento, Shukla *et al.* [55], describen el desarrollo del proceso de litografía por medio de dos fotones para la fabricación de nanoestructuras de oro encapsuladas en un material dieléctrico simple por un proceso directo, y ofrece la perspectiva de fabricación en

tres dimensiones. Un enfoque más simple y de menor costo para la fabricación de nanoestructuras metálicas en el campo de la plasmódica es la litografía coloidal con la que se puede tener un mejor control en la periodicidad de las partículas.

A pesar de la simplicidad, estos métodos ofrecen un limitado rango de arquitecturas, por lo que no han sido de gran interés en el desarrollo de métodos que permitan el control sobre las morfologías de las nanoestructuras metálicas que incluyan alta resolución, bajo costo, procesamiento sencillo y capacidad para fabricarlos tridimensionalmente. Shukla *et al.* [55], presentan un enfoque que combina varios de estos requerimientos en un proceso sencillo; fotopolimerización simultánea y fotorreducción por exposición de dos fotones.

La técnica de electrospray es un procedimiento eficaz para el depósito ordenado y selectivo de metamateriales sin restricción de tamaño de las capas a partir de soluciones coloidales de micro o nano esferas, consiguiendo una ordenación tridimensional sin restricciones en el tamaño o grosor de las capas [56].

Ikkala *et al.*, reportado por Hagaman *et al.* [57], han desarrollado una nueva clase de metamateriales, es decir, conjuntos de copolímeros en bloque supramoleculares (BSA), donde uno de los bloques en un copolímero en bloque se modifica selectivamente mediante un aditivo de bajo peso molecular (por puente de hidrógeno). Un ejemplo es el poli(estireno-b-4-vinilpiridina), PS-b-P4VP, con n-pentadecilfenol (PDP) unido reversiblemente al bloque P4VP por el enlace de H formado entre la piridina y el grupo hidroxilo de PDP. Este enlace puede modificar la morfología del copolímero, además, debido a la alta movilidad de H unido a las moléculas del aditivo, la separación de microfase ocurre mas rápido por lo que puede dar lugar a un mayor ordenamiento en comparación a los copolímeros en bloque. Como característica importante de la incorporación de bloques supramoleculares, es la posibilidad de extraer el aditivo de la masa o película a la que se incorpora, mediante disolventes selectivos dejando materiales nanoporosos útiles para la deposición de nanopartículas metálicas.

La predicción y posterior creación de metamateriales artificiales por ingeniería ha abierto el camino a efectos revolucionarios en las interacciones luz-materia. En estos materiales las propiedades dieléctricas y permitividad magnética, ε y μ, no son gobernadas por la respuesta individual de los átomos en presencia de un campo electromagnético, sino que son determinadas por la sub-longitud de onda de la estructura del material. Se han logrado obtener

metamateriales que exhiben propiedades ópticas en frecuencias del amarillo, por lo que alcanzar mayores frecuencias requiere la manipulación en escalas de nanómetros.

Vignolini *et al.* [58], presentaron la primera estructura quiral óptica auto-ensamblada para un metamaterial 3D sustituyendo una de las redes continuas de polímeros a nanoescala con un metal con el fin de crear un nuevo material con propiedades ópticas interesantes diferentes a las de un dieléctrico estructurado. Muestran la creación de una estructura de oro sobre una base de Isopreno-b-estireno-b-óxido de etileno (ISO) que forma dos redes químicamente distintas, giroides interconectados (I,O) de quiralidad opuesta en una matriz del tercer bloque.

7. Áreas de oportunidad

Los anfífilos grandes tales como copolímeros en bloques son muy flexibles en la consecución de una gran variedad de micro-estructuras en ausencia o en presencia de disolventes y/u otros aditivos. Además, su naturaleza macromolecular permite el acceso a una amplia gama de escalas de longitud y de tiempo. Los copolímeros de bloque anfifílicos por lo tanto, tienen un potencial de grandes contribuciones a diversas aplicaciones, tales como la síntesis de materiales funcionales nanoporosos o en la preparación de recubrimientos, pinturas, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal. Los sistemas que contienen moléculas anfifílicas pequeñas (surfactantes) o grandes (copolímeros en bloque), son notables en cuanto a que se auto-ensamblan (bajo ciertas condiciones) para formar morfologías de gran orden estructural y en dimensiones a escala nanométrica. El reto y la oportunidad se encuentran en el control y ajuste de la morfología, es decir, en la determinación de los componentes adecuados y las condiciones que conducen a la microestructura deseada. Por ello es evidente la importancia de los estudios de auto-ensamblaje. Los numerosos estudios sobre moléculas anfifílicas mejorarán significativamente nuestra comprensión fundamental y la capacidad para manipular el auto-ensamblaje.

La capacidad de auto-ensamblaje de los copolímeros anfifílicos provee una estructura polimérica apta en su aplicación como huésped para permitir la fabricación de metamateriales, esto se logra a partir del uso de diversas nanopartículas cuyo arreglo sea similar a aquellos arreglos que se obtienen mediante técnicas de nano-fabricación como NIL, EBL y TPP. Es de esperarse entonces que el autoensamblaje permita la producción de diferentes materiales, como metamateriales con índice de refracción negativo o permeabilidad magnética negativa, para aplicaciones que van desde antenas ópticas con propiedades superiores, superlentes, circuitos ópticos ultra compactos hasta recubrimientos especiales que pueden hacer que un objeto sea invisible.

Los metamateriales son de especial interés y aplicación para los conversores fotovoltaicos, óptica, ingeniería de telecomunicaciones y medicina, materiales para recubrimientos, dispositivos electrónicos y fotónicos, etc. La fabricación de nanoestructuras metálicas dentro de una matriz polimérica permite una respuesta óptima en cuanto la

obtención de propiedades electromagnéticas funcionales para el desarrollo de metamateriales ópticos.

El uso de técnicas litográficas para la fabricación de metamateriales proporciona una resolución en escala de pocos nanómetros y están limitadas a muestras relativamente pequeñas y típicamente de alto costo con bajo rendimiento. Es por esta razón que el autoensamblaje simplifica la fabricación de metamateriales tridimensionales de bajo costo, grandes áreas y con una gran variedad de estructuras.

8. Conclusiones

La polimerización radicálica ha tenido un rápido desarrollo en las áreas científicas de los polímeros. Estas técnicas proveen de herramientas de síntesis versátiles en la preparación de nuevos copolímeros con arquitecturas controladas y materiales con propiedades que pueden ser objetivo para numerosos avances tecnológicos y biomédicos.

La polimerización aniónica controlada es la técnica más antigua que aun es empleada para obtener copolímeros en bloque anfifílicos con pesos moleculares predeterminados, y estrecha distribución de peso molecular, baja heterogeneidad en la composición y arquitecturas macromoleculares complejas. Los mejores resultados han sido para el mecanismo ATPR donde se han obtenido mediante el empleo de halógenos como el Cl o Br como agentes de transferencia de cadena (X) y complejos de metales de transición como Cu, Ru o Fe como catalizador o activador.

Los metamateriales actualmente se encuentran en desarrollo y expansión en diversas áreas de investigación conducidos por el desarrollo de circuitos nanofotónicos, procesamiento óptico de datos, memoria óptica, superficies inteligentes, sistemas de detección adaptables, sistemas de formación de imágenes y la transformación de dispositivos ópticos.

Debido a las limitaciones actuales con respecto a las herramientas de nano-fabricación el desarrollo actual con respecto a metamateriales ópticos se encuentra limitado a la obtención de muestras en tamaños que van desde 10-100 nm en características de meta-átomos (celda unitaria en un metamaterial más pequeñas que la longitud de onda irradiada) y periodicidades pequeñas del orden de los 300 nm o menos, debido a los requerimientos de resolución o haciendo uso de herramientas de simulación. Los componentes estructurales de un metamaterial deben ser más pequeños que la longitud de onda de la radiación electromagnética con la que interactúa.

La elección del metal para fabricar metamateriales es crucial en el régimen óptico, determinación de la frecuencia óptica, el índice de refracción y la interacción con la luz.

La técnica EBL es utilizada para la fabricación de metamateriales en áreas pequeñas. Una desventaja que presenta es el alto costo por lo que sólo se emplea para su estudio y no para una producción en masa.

NIL se emplea para la fabricación de metamateriales de alta calidad, bajo costo y a gran escala, además de proporcionar la posibilidad de combinar esta técnica con el auto-ensamblaje para la obtención de alta resolución en metamateriales ópticos. También se puede aplicar para la obtención de metamateriales 3D.

Las técnicas de fabricación como litografías, escritura por laser y deposición atómica, proporcionan flexibilidad de diseño, sin embargo, están limitadas en tamaños y acceso, así como la escalabilidad de las muestras. Es por esta razón que el auto-ensamblaje de copolímeros en bloque ofrece una ruta para la creación de muestras macroscópicas con una gran variedad de arquitecturas complejas en 3D con las características en escala de longitud de nanómetros.

Referencias:

[1] Fahmi A., Pietsch T., Mendoza C., Cheval N., Functional Hybrid Materials. *Materials Today* 12 5 (2009) 44-50.

[2] Abetz V., Assemblies in complex block copolymer systems, Supramolecular Polymers, sec. ed., edited by Alberto Ciferri, CRC Press, 2005.

[3] Pietsh T., Metwalli E., Roth S. V., Ronald Gebhardt R., Gindy N., Müller B. P.,* Fahmi A., *Directing the Self-Assembly of Mesostructured Hybrid Materials: Effect of Polymer Concentration and Solvent Type,* Macromol. Chem. Phys. 2009, 210, 864–878.

[4] Julie N.L. Albert and Thomas H.Epps, Materials Today (2010), Volume 13 24-33.

[5] Serrano E., Zubeldia A., Larrañaga M., Remiro P., Mondragon I., *Effect of different thermal treatments on the self-assembled nanostructures of a styrene–butadiene–styrene star block copolymer*, Polymer Degradation and Stability 83 (2004) 495–507.

[6] Darling S.B., *Directing the self-assembly of block copolymers,* Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 1152–1204.

[7] Padilla W. J., Basov D. N., Smith D. R., *Negative refractive index metamaterials*, Materials Science & Technologies-Center for Integrated Nanotechnologies, Materials today (2006),volume 9, number 7-8.

[8] Wu W., Kim E., Ponizovskaya E., Liu Y., Fang N., Shen Y. R., Brathovsky A. M., Tong W., Sun C., Zhang X., Wang S.-Y., Williams R. S., *Optical metamaterial at near and mid-IR range fabricated by nanoimprint lithography,* Appl. Phys. A87, 143-150(2007).

[9] Whitmore M. D, *Theory of block copolymers*, Supramolecular Polymers, second edition, 2005, pp 305-340.

[10] Martin E. C., *Los plásticos el material de nuestro siglo*, Grandes avances dela ciencia y tecnologia, 2001, pp. 25-26.

[11] Pascualli R. C., Chiappetta D.A., Bregni C., *Los Copolímeros en Bloques Anfifílicos y sus Aplicaciones Farmacéuticas*, *Acta Farm. Bonaerense* 24 (4): 610 -8 (2005).

[12] Gohy J., F., *Block copolymer micelles,* block copolimers II, Advances in polymer science, 2005.

[13] Tsori Y., Andelman D., *Ordering Mechanisms in Confined Diblock Copolymers*, Interface science 11, 259–268, 2003.

[14] Bates F.S., Fredrickson G.H., *Advances in synthetic chemistry and statistical theory provide unparalleled control over molecular scale morphology in this class of macromolecules*, Block copolymers-desing ner soft materials, Physics Today 39, 1999.

[15] Kaditi E., Mountrichas G., Pispas S., *Amphiphilic block copolymers by a combination of anionic polymerization and selective post-polymerization functionalization,* European Polymer Journal 47 (2011) 415–434.

[16] Grande C.D., Jiang G., Zuluaga F., Advincula R., *Síntesis de un copolímero anfífilo de*

poli(estirenobloque-estireno sulfonato de sodio) y su comportamiento de micelación, Revista Iberoamericana de Polímero, Volumen 10(6), Noviembre de 2009.

[17] Cheng H., Yuan X., Sun X, Li K., Zhou Y, Yan D., *Effect of Degree of Branching on the Self-Assembly of Amphiphilic Hyperbranched Multiarm Copolymers*, Macromolecules 2010, 43, 1143–1147 1143.

[18] Strandman S., Hietala S., Aseyev V., Koli B, Butcher J.S., Tenhu H., *Supramolecular assemblies of amphiphilic PMMA-block-AA stars in aqueous solutions*, Polymer 47, 2006.

[19] Katime I., Quintana J.R. y Villacampa M., *Micelas*, Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 4(2), Abril de 2003.

[20] Riess G., *Micellization of block copolymers*, Prog. Polym. Sci. 28 (2003) 1107–1170.

[21] Leibler L., Block copolymers at interfaces, Physica A 172 (1991) 258-268, North-Holland.

[22] Loh W., Block copolymer micelles, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2002.

[23] Müller H. E. A., Matyjaszewski K., *Anionic Vinyl Polymerization*, Controlled and living Polymerizations: from mechanisms to applications, Ed. Wiley-VCH, 2009, pp. 1-45

[24] Hamley W., Developments in Block Copolymer Science and Technology, Ed.2, Almdal K., *Recent Developments in Synthesis of Model Block Copolymers using Ionic Polymerisation*, 2004.

[25] Odian *G., Principles of polymerization, fourt edition, Ed. Wiley-Interscience, p. 360, 2004.*

[26] Matyjaszewski K., Coote *M.L.,* Davis *T.P., Copolymerization Kinetics*, Handbook of radical polymerization, pp 263, 1998.

[27] Matyjaszewski K., Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations, American Chemical Society, 2000.

[28] Grande D. C., Zuluaga F., *Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica.* Revista Iberoamericana de Polímero, Volumen 11(6), 2010.

[29] Hawker C. J., *Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerizations*, Handbook of radical polymerization, Ed. Wiley-Interscience, p. 464, 2004.

[30] Allan L.N., Cross E.D., Francis-Pranger T.W., Hanhan M.E., Jones M.R., Pearson J.K., Perry M.R., Storr T., Shaver M.P., *Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate Mediated by a Bis(imino)pyridine Vanadium Complex,* Macromolecules 2011, 44, 4072–4081.

[31] Cui T.J., Smith D.R., Liu R., Metamaterials theory, design and applications, capitulo 1, 2010.

[32] Pendry J.B., *Negative refraction*, Contemporary Physics, January-February 2004 , Volume 45, number 3, pages 191-202.

[33] Engheta N., Ziolkowski R. W., Metamaterials: Physics and engineering Explorations, Ed. Wiley-Interscience., pp 7., 2006.

[34] Aguilar A. G., análisis, diseño y prototipado de una lente plana basada en estructuras metamateriales para antenas, consultado 03/04/2012,

http://oa.upm.es/1631/1/PFC_ANDRES_GARCIA_AGUILAR_A.pdf.

[35] Chen H., *Metamaterials: constitutive parameters, performance, and chemical methods for realization,* J. Mater. 2011, 21, 6452.

[36] Liu Y., Zhang X., *Metamaterials: a new frontier of science and technology*, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 2494–2507.

[37] Caloz C., Itoh T., *Fundamentals of LH* MTMs, Electromagnetic Metamaterials: Transmission Line Theory and Microwave, Ed. Wiley-Interscience, 2006, pp. 43.

[38] Smith D. R., Padilla W. J., Vier D. C., *Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity,* Phys. Rev. Lett., vol. 84, no. 18, pag. 4184-4187, Mayo 2000.

[39] Baas A.F., *Nanostructured Metamaterials Exchange between experts in electromagnetics and material science,* European Commission, Chapter 3: Manufacturing Technologies of the projects.

[40] Munk B.A., *metamaterials critique and alternatives*, Ed. Wiley, 2009.

[41] Shelby R.A., Smith D.R., Nemat-Nasser S.C., and Schultz S. *"Microwave transmission through a two – dimensional, isotropic, lefth-handed metamaterial"* Applied Phys. Lett., 78, pp.489-491, 2001.

[42] Ung B., *Metamaterials: a metareview*, École Polytechnique de Montréal, 2500 chemin de Polytechnique, Montréal, QC H3T 1J4, Canada, 2009.

[43] Boltasseva A., Shalaev V. M., *Fabrication of optical negative-index metamaterials: Recent advances and Outlook*, Metamaterials 2 (2008) 1–17].

[44] Enkrich *C.,* Pérez-Willard F., Gerthsen D., Zhou J., Koschny T., Soukoulis C. M., Wegener M., Linden S., *Focused-Ion-Beam Nanofabrication of Near-Infrared Magnetic Metamaterials*, Adv. Mater. 2005, 17, 2547–2549.

[45] Li L., Hong M., Schmidt M., Zhong M., Malshe A., Huis B., Kovalenko V., *Laser nano-manufacturing – State of the art and challenges*, CIRP Annals – Manufacturing Technology 60 (2011) 735–755, 747-748.

[46] Kaditi E.,, Mountrichas G., Pispas S., *Amphiphilic block copolymers by a combination of anionic polymerization and selective post-polymerization functionalization*, European Polymer Journal 47 (2011) 415–434.

[47] Cui M. L., Zhu X. T., Zhao Y., *Using Self-Assembly To Prepare Multifunctional Diblock Copolymers Containing Azopyridine*, Macromolecules 2005, 38, 2076-2084.

[48] Matyszewski K., *controlled radical polymerization: state of the art in 2011*, center for macromolecular engineering, august 7, 2012.

[49] Zhang J., Dubay M. R., Houtman C. J., Severtson S. J., *Sulfonated Amphiphilic Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly in Water, and Application as Stabilizer in Emulsion Polymerization*, Macromolecules 2009, 42, 5080–5090.

[50] Mühlebach A., Gaynor S. G., Matyjaszewski K., *Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers*

by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Macromolecules 1998, 31, 6046-6052.

[51] Weng C. C., Wei K.H., *Selective Distribution of Surface-Modified TiO2 Nanoparticles in Polystyrene-b-poly (Methyl Methacrylate) Diblock Copolymer,* Chem. Mater. 2003, 15, 2936-2941.

[52] Hur K, Hennig R. G., Escobedo F. A., Wiesner U. *Predicting Chiral Nanostructures, Lattices and Superlattices in Complex Multicomponent Nanoparticle Self-Assembly,* Nano Lett. 2012, 12, 3218–3223.

[53] Sohn B. H., Choi J. M., Yoo S. I., Yun S. H., Zin W. C., Jung J. C, Kanehara M., Hirata T., Teranishi Y., *Directed Self-Assembly of Two Kinds of Nanoparticles Utilizing Monolayer Films of Diblock Copolymer Micelles*, J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 6368-6369.

[54] Mendoza C., Gindy N, Gutmann J. S., Frömsdorf A., Förster S., Fahmi A., *In Situ Synthesis and Alignment of Au Nanoparticles within Hexagonally Packed Cylindrical Domains of Diblock Copolymers in Bulk*, Langmuir 2009, 25(16), 9571–9578.

[55] Shukla S., Vidal X., Furlani E. P., Swihart M. T., Kim K. T., Yoon Y. K., Urbas A., Prasad P. N., *Subwavelength Direct Laser Patterning of Conductive Gold Nanostructures by Simultaneous Photopolymerization and Photoreduction,* American Chemical Society, VOL. 5, NO. 3, 1947–1957, 2011.

[56] www.upc.edu/patents UPC—BarcelonaTech, http://www.upc.edu/patents/technology-offers-1/chemical/procedimiento-deposito-metamateriales.pdf, consultado 05/09/2012.

[57] Hagaman D., Enright T. P., Sidorenko A., *Block Copolymer Supramolecular Assembly beyond Hydrogen Bonding*, Macromolecules 2012, 45, 275–282.

[58] Vignolini S., Yufa N. A., Cunha P. S., Guldin S., Rushkin I., Stefik M., Hur K., Wiesner U., Baumberg J. J., Steiner U., *A 3D Optical Metamaterial Made by Self-Assembly*, , Adv. Mater. 2012, 24, OP23–OP27.