

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



**“COPOLIMERIZACIÓN EN INJERTO DE POLIMETIL METACRILATO SOBRE
CELULOSA Y CMC MODIFICADAS VÍA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR
TRANSFERENCIA DE ÁTOMO (ATRP).”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA.**

PRESENTA:

I.Q. JOSÉ LUIS CERVANTES LÓPEZ

DIRECTORAS DE TESIS:

M. C. MARTINA MARTÍNEZ MARTÍNEZ

DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

CD. MADERO, TAM. JUNIO 2006

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN**



**“COPOLIMERIZACIÓN EN INJERTO DE POLIMETIL METACRILATO SOBRE CELULOSA Y
CMC MODIFICADAS VÍA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO
(ATRP).”**

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA.

PRESENTA:
I.Q. JOSÉ LUIS CERVANTES LÓPEZ

DIRECTORAS DE TESIS:
**M. C. MARTINA MARTÍNEZ MARTÍNEZ
DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA**

MIEMBROS DEL JURADO:
**PRESIDENTE: M. C. MARTINA MARTÍNEZ MARTÍNEZ
SECRETARIO: DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
VOCAL: DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
SUPLENTE: DRA. ROCÍO DEL CARMEN ANTONIO CRUZ**

CD. MADERO, TAM. A 15 DE JUNIO DE 2006



SUBSECRETARÍA DE
EDUCACIÓN SUPERIOR



Instituto Tecnológico de Cd. Madero

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

COORDINACIÓN DE POSGRADO EN
INGENIERÍA QUÍMICA
U1.497/06
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS DE GRADO

2006-JUN-01

C. ING. JOSÉ LUIS CERVANTES LÓPEZ
Presente.

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“COPOLIMERIZACIÓN INJERTO DE POLIMETIL METACRILATO SOBRE CELULOSA Y CMC
MODIFICADAS VÍA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO
(ATRP)”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”

DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
SUBDIRECTORA ACADÉMICA



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I.T.C.M.

AMMM 'MMM' cerc*

Av. 1º de Mayo 1501 Pte. Col. Los Mangos
Cd. Madero, Tam. C. P. 89440
Internet: www.itcm.edu.mx
Correo Electrónico: itcm@itcm.edu.mx

Teléfono: 3-57-48-20 al 29
Fax. 3-57-48-20 ext. 1002

RESUMEN

El avance tecnológico en el campo de la petroquímica ha traído muchos beneficios para el ser humano, sin embargo, es también evidente que los ecosistemas son dañados considerablemente como resultado de la no-degradabilidad de los materiales plásticos. El impacto ambiental de dichos residuos plásticos es un problema mundial y que las alternativas para su manejo son limitadas. Por esta razón, la investigación y desarrollo de materiales biodegradables han adquirido importancia, y actualmente la modificación en las propiedades superficiales de polímeros naturales es una alternativa para la síntesis de plásticos con propiedades finales específicas mejoradas. También existe la inquietud de fabricar compositos plásticos, los cuales contengan una fibra reforzante natural, como celulosa. Todo esto ha traído consigo la necesidad de controlar algunas propiedades de la celulosa como: hidrofobicidad y compatibilidad con otros materiales. Mediante la modificación de derivados de celulosa por medio de copolimerización en injerto es posible alterar sus propiedades físicas y químicas.

Respecto a los procesos de polimerización, las polimerizaciones convencionales (radicales libres, aniónica, catiónica) han sido la vía más importante para la síntesis de polímeros por muchas décadas, ya que es posible obtener productos con buenas propiedades, además que su mecanismo se conoce a detalle. Sin embargo, algunas veces su mayor limitación es la estructura incontrolada y el índice de polidispersidad, en muchos casos alto, de los polímeros resultantes. Algunas polimerizaciones por reacciones en cadena pueden llevarse a cabo de forma que todas las moléculas crezcan bajo condiciones idénticas y presenten consecuentemente una relativa monodispersidad. Estas polimerizaciones se conocen como procesos vivientes. Dentro de estas técnicas de polimerización, la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) representa una opción probada y versátil para la copolimerización en injerto sobre una variedad de superficies que incluyen oro, yute, celulosa y otros sustratos porosos.

La presente propuesta de investigación pretende explotar una nueva ruta de síntesis de polímeros en injerto usando monómeros de metil metacrilato sobre sustratos orgánicos vía polimerización controlada por radicales libres. La preparación de los sistemas poliméricos, se basa en un macromonómero natural cuya superficie es modificada mediante reacciones químicas para después utilizarla como esqueleto o cadena principal y entonces realizar los injertos.

ABSTRACT

Doubtless the technological advances in the petrochemical industry have brought a lot of benefits for the humanity; however it is also true that the ecosystems are damaged considerably as a result of the character no biodegradable of the plastic materials. The environmental impact of these residues is already a world problem and the alternatives to manage it and to solve it are very limited. For this reason the research and development of biodegradable materials have acquired much importance. At present the modification of surface properties in natural polymers is already an option to synthesize plastics with improved specific final properties. It exists also the restlessness to manufacture plastic composites, which contain a natural reinforcing fiber like cellulose. All of these things have brought the necessity of controlling some characteristics of the cellulose fibers like its hydrophobicity and compatibility with other materials. By the modification of cellulose derivates by means of graft copolymerization it is possible to alter their physical and chemical properties.

With regard to the polymerization processes, the conventional polymerizations (Free-radicals, Anionic, Cationic) have been the most important route for the synthesis of polymers along many decades, because through them it is possible to obtain products with good properties and their chemical mechanism is well known. However their major limitations sometimes are the uncontrolled structure and the high polydispersity index in the resultant polymers. Some chain reaction polymerizations can be carried out in a way that all the molecules grow up under identical conditions, and they have consequently a relative monodispersity. This kind of polymerizations is known as "Living processes". Within these polymerization techniques, the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) represents a probed and versatile option for the graft copolymerization on a great variety of surfaces, such as gold, jute, cellulose and other porous substrates.

This research project pretends to exploit and to take advantage of a new technique in the synthesis of graft copolymers. In this method a monomer, in our case methylmethacrylate, is attached on organic substrates by Controlled Radical Polymerization. The elaboration of the polymeric systems is based in a natural macromonomer, which surface is modified via chemical reactions. After that the surface is used as skeleton or main chain to make the grafts of methylmethacrylate grow up.

ÍNDICE

Introducción	1
I. Capítulo	
1. Marco teórico	7
1.1 Modificación de propiedades de materiales poliméricos	7
1.1.1. Celulosa	7
1.1.1.1 Generalidades de la celulosa	8
1.1.1.2 Algunas propiedades de la celulosa	10
1.1.1.3 Antecedentes sobre modificación de materiales naturales por injerto	12
1.1.2 Derivados de celulosa	19
1.1.2.1 Funcionalización de la celulosa	20
1.1.2.2 Eterificación de la celulosa	20
1.1.2.3 Carboximetilcelulosa	21
1.1.2.3.1 Propiedades de la carboximetilcelulosa	23
1.1.2.3.2 Áreas de aplicación	23
1.1.3 Poli(metilmetacrilato) (PMMA)	25
1.1.3.1 Propiedades del polimetilmetacrilato	26
1.1.3.2 Usos del polimetilmetacrilato	27
1.2 Polimerizaciones vivientes	28
1.2.1 Polimerización viviente vs. controlada	29
1.2.2 Polimerización radicalica viviente	30
1.2.2.1 Polimerización radicalica por transferencia de átomo	32
1.2.2.1.1 Mecanismo de ATRP	34
1.2.2.1.2 Velocidad de polimerización en ATRP	36
1.2.2.1.3 Generalidades de ATRP	36
1.2.2.1.4 Monómeros	37
1.2.2.1.4.1 Metacrilatos	37
1.2.2.1.5 Iniciadores	39
1.2.2.1.5.1 α -haloésteres	40

	1.2.2.1.5.2	Importancia del iniciador	40
	1.2.2.1.6	Catalizadores	42
	1.2.2.1.6.1	Cobre	43
	1.2.2.1.7	Ligandos	44
	1.2.2.1.7.1	Ligandos a base de N ₂	44
	1.2.2.1.8	Aditivos	46
	1.2.2.1.9	Solventes	47
	1.2.2.1.10	Temperatura y tiempo de reacción	48
	1.2.2.1.11	Copolímeros con ATRP	49
1.3		Copolímeros en injerto	50
1.3.1		Síntesis de copolímeros en injerto	51
1.3.2		Síntesis de copolímeros en injerto mediante ATRP	52
1.3.3		Principales métodos de síntesis de copolímeros en injerto	53
1.3.4		Macroiniciadores	54
1.3.5.		Injertos sobre superficies	54
	1.3.5.1	Superficies iniciadas (modificadas) por ATRP	54
1.3.6		Síntesis de copolímeros en injerto vía radiaciones de energía	56
1.3.7		Ventajas de los procesos radicales controlados/"vivos" en la síntesis de copolímeros en injerto	57
1.3.8		Aplicaciones potenciales de los copolímeros en injerto	57
	1.3.8.1	Copolímeros en injerto anfifílicos	59
	1.3.8.2	Surfactantes	60
	1.3.8.3	Materiales compósitos	60
	1.3.8.3.1	Clasificación de los materiales compósitos	62
	1.3.8.3.2	Compósitos a base de fibras reforzantes	62
	1.3.8.3.3	Compósitos con dispersiones reforzantes	63
	1.3.8.3.4	Compósitos con partículas como refuerzos	63
	1.3.8.4	Aplicaciones biomédicas	64
	1.3.8.4.1	Implantes sustitutos de tejidos	64
	1.3.8.4.2	Agentes bactericidas	65
1.3.9		Antecedentes	69

II. Capítulo

2	Metodología	75
2.1	Generalidades	75
2.2	Reactivos químicos	75
2.3	Purificación del monómero metilmetacrilato	76
2.4	Purificación del solvente tetrahidrofurano	77
2.5	Modificación en la superficie de la carboximetilcelulosa/celulosa pura	78
2.6	Inserción de metilmetacrilato sobre la celulosa modificada	78
2.7	Técnicas de caracterización	82
2.7.1	Espectroscopia de infrarrojo	82
2.7.2	Difracción de rayos X	85

III. Capítulo

3	Resultados y conclusiones	89
3.1	Nomenclatura para los copolímeros en injerto sintetizados	89
3.2	Síntesis de los copolímeros en injerto de PMMA sobre celulosa y carboximetilcelulosa modificadas	89
3.3	Determinación de PMMA resultado de la polimerización en masa	90
3.4	Comportamiento hidrofílico/hidrofóbico en los copolímeros CMC-g-PMMA	91
3.5	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	92
3.5.1	Celulosa modificada	92
3.5.2	Copolímeros celulosa-g-PMMA vía ATRP mediante radiaciones UV	94
3.5.3	Carboximetilcelulosa modificada	98
3.5.4	Copolímeros CMC-g-PMMA vía ATRP mediante radiaciones UV	100
3.5.5	Copolímeros CMC-g-PMMA vía ATRP a temperatura ambiente	102
3.6	Difracción de rayos X	106
3.6.1	Celulosa modificada	107
3.6.2	Copolímeros celulosa-g-PMMA	109
3.7	Mecanismo de polimerización propuesto para sintetizar copolímeros en injerto de PMMA sobre celulosa y derivados	118
3.8	Conclusiones	121

Bibliografía

123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Contenido	Página
I.1.	Mecanismo de reacción de la polimerización radicalica por transferencia de átomo	3
1.1.	Estructura de la celulosa	8
1.2.	Estructura de carboximetilcelulosa	21
1.3.	Unidad repetitiva del poli(metilmacrilato) PMMA, (vistas en dos y tres dimensiones)	25
1.4.	Mecanismo de la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo	35
1.5.	Aplicaciones potenciales de los polímeros vivientes	50
1.6.	Método de copolimerización vía ATRP mediante el uso de un macromonómero	51
1.7.	Copolímero en injerto bien definido	58
2.1	Columna de vidrio	76
2.2	Matraz y refrigerante	76
2.3	Equipo para destilación a vacío	77
2.4	Columna de vidrio	77
2.5	Equipo para el suministro de gas inerte (N ₂) y vacío	80
2.6	Espectrofotómetro IR por transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One	84
2.7	Difractómetro de rayos X marca Broker AXS modelo D8 Advance	87
3.1	Copolímero de CMC-g-PMMA	90
3.2	Copolímero de Cell-g-PMMA	90
3.3	CMC modificada 1, CMC-g-PMMA DP 200 y CMC-g-PMMA DP 300	91
3.4	Espectro IR de Cell modificada con 2-dimetil aminopiridina	93
3.5	Espectro IR de Cell modificada con N,N-dimetilacetamida	93
3.6	Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 50	96
3.7	Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 100	97
3.8	Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 200	97
3.9	Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 300	98
3.10	Espectro IR de CMC modificada con 2-dimetil aminopiridina	99
3.11	Espectro IR de CMC modificada con N,N-dimetilacetamida	100
3.12	Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 50	101
3.13	Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 100	101
3.14	Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 50	103

3.15	Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 100	104
3.16	Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 200	105
3.17	Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 300	105
3.18	Patrón de difracción de rayos-X para la celulosa	107
3.19	Difractograma de la celulosa modificada	108
3.20	Regiones amorfa y cristalina de la celulosa modificada	109
3.21	Difractograma de Cell-g-PMMA DP 50	110
3.22	Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 50	111
3.23	Difractograma de Cell-g-PMMA DP 100	112
3.24	Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 100	113
3.25	Difractograma de Cell-g-PMMA DP 200	114
3.26	Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 200	115
3.27	Difractograma de Cell-g-PMMA DP 300	116
3.28	Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 300	117
3.29	Modificación de la superficie celulósica	118
3.30	Reacción de injerto	118
3.31	Copolímero en injerto	119

ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Propiedades de la celulosa.	10
1.2	Capacidad de producción de los éteres de celulosa comercialmente más importantes (Brandt, 1996).	22
1.3	Límites del DS en la solubilidad de la carboximetilcelulosa.	23
1.4	Áreas de aplicación de la carboximetilcelulosa (Bikales y Seagal, 1971).	24
1.5	Propiedades del polimetilmetacrilato.	25
1.6	Componentes de un material compuesto.	61
2.1	Relaciones molares de los reactivos químicos utilizados.	81
2.2	Variables para las reacción de copolimerización en injerto.	82
3.1	Nomenclatura utilizada para los copolímeros en injerto sintetizados.	89
3.2	Resultados de las pruebas de solubilidad en agua de los copolímeros CMC-g-PMMA.	91
3.3	Altura máxima corregida del pico C=O perteneciente al MMA en los copolímeros celulosa-g-PMMA, obtenida mediante el software IR Mentor Pro 2.0.	96
3.4	Altura máxima corregida del pico C=O perteneciente al PMMA en los copolímeros CMC-g-PMMA, obtenida mediante el software IR Mentor Pro 2.0.	104
3.5	Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de la celulosa modificada.	108
3.6	Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 50.	110
3.7	Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 100.	112
3.8	Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 200.	114
3.9	Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 300.	116

INTRODUCCIÓN

En años recientes, los polímeros biodegradables han atraído mucha más atención de diferentes áreas con el fin de reemplazar los polímeros tradicionales debido al incremento en los problemas ambientales causados, en parte, por la disposición de los polímeros tras su uso.

Por lo tanto, el desarrollo de compositos a base de termoplásticos sintéticos y fibras naturales, productos que son utilizados cada vez en mayor medida en materiales para la construcción, partes para interiores automotrices, etc. se espera que sea mayor en un futuro cercano.

Estos productos tienen ventajas claves cuando se les compara con compositos reforzados con fibras sintéticas, como por ejemplo: bajo peso, bajo costo, ausencia de abrasión durante el procesamiento y amplia disponibilidad de los materiales reforzantes naturales obtenidas de fuentes renovables. Sin embargo, algunos compositos han sido sintetizados en el pasado, resultando propiedades realmente “pobres”, debido principalmente a los débiles enlaces entre las capas de la matriz polimérica y las fibras reforzantes. Para solucionar este problema se han desarrollado recientemente algunos métodos para la modificación de la superficie de materiales, que puedan mejorar en buena medida la adhesión entre dos o más compuestos incompatibles (**Carlmark y Malmström, 2003**).

En algunos otros casos, debido a que las fibras naturales son hidrofílicas y muchos de los termoplásticos son hidrofóbicos, se requieren varias etapas para poder mejorar la compatibilidad fibra/polímero y así, mejorar la unión entre la matriz y la fibra reforzante. A menudo, una solución práctica es agregar un agente compatibilizante (por ejemplo polipropileno maleado en el caso de compositos de polipropileno). De acuerdo a investigaciones anteriores de **Placket y col., (2005)**, este tipo de aditivo puede enlazarse de manera covalente a la superficie de la fibra, incrementando de esa manera la energía superficial de ésta, mejorando la afinidad con el polímero con un adhesión interfacial más fuerte. Otros estudios también han mostrado que en los sistemas compatibilizados se presentan una mejor dispersión fibra/polímero así como propiedades mecánicas superiores en el composito sintetizado. Aunque estos métodos son efectivos, los aditivos son muy costosos y generalmente no son incorporados de manera uniforme y/o reproducible (**Placket y col. 2005**).

Una alternativa mucho más viable constituye el injerto de polímeros en las superficies de polímeros naturales como celulosa y algunos de sus derivados, mediante métodos de polimerización controlados, el cual ha sido previamente reportado solo en un número limitado de artículos y, en estos casos, un polímero pre-sintetizado mediante polimerización aniónica o catiónica ha sido acoplado al esqueleto de la celulosa. Sin embargo, tales procesos han producido generalmente una pobre cantidad de polímero injertado (densidad de injerto) e involucran procedimientos de polimerización algo tediosos.

La copolimerización en injerto sobre celulosa y otros polímeros ha sido reportada significativamente utilizando iniciadores comunes para la polimerización vía radicales libres, no obstante en estos métodos de copolimerización, la dispersidad de las cadenas injertadas resulta muy alta al igual que la cantidad de homopolímero sin injertar resultante. La copolimerización en injerto viviente y controlada representa una ruta viable para predeterminar la longitud y composición de las cadenas injertadas y para reducir la formación de homopolímero no injertado. Aunque la polimerización radicalica por transferencia de átomo ha sido utilizada tanto para homopolimerización como para copolimerización de varios monómeros, sólo un pequeño número trata sobre copolimerización en injerto de monómeros utilizando polimerización radicalica viviente. Existen pocos reportes de investigaciones acerca de copolimerización en injerto controlada sobre celulosa, ya que en la mayoría de los proyectos de investigación se utiliza la silica como sustrato.

Recientemente se ha utilizado la polimerización radicalica viviente para la copolimerización en injerto sobre materiales orgánicos de mezclas binarias de monómeros, la cual juega un papel muy importante mejorando la afinidad de monómeros, los cuales por separado presenten poca afinidad hacia la copolimerización en injerto (**Gupta, 2005**).

En años recientes, se han reportado una gran cantidad de artículos de investigaciones relacionados con procesos de polimerización radicalica controlada/viviente (CRP por sus siglas en inglés). Algunas de estas técnicas son la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), la polimerización radicalica mediada por nitróxidos y la polimerización mediante procesos de transferencia degenerativos, tales como la polimerización por

transferencia de cadena por adición/fragmentación reversibles. La razón por la cual se han hecho un gran número de estudios relacionados con las técnicas vivientes es debido a que no solo permiten las síntesis de polímeros con pesos moleculares predecibles y distribuciones de peso molecular angostas, sino que también es posible obtener (co)polímeros con arquitecturas bien definidas (por ejemplo: tipo bloque, injerto, peine, estrella, sobreramificado, etc.) de una amplia gama de monómeros disponibles comercialmente con un costo relativamente bajo. El control preciso sobre la arquitectura del polímero permite estudiar y correlacionar la estructura molecular de los polímeros con muchas propiedades físicas así como su morfología global.

Entre los métodos de polimerización radicalica controlada viviente, ATRP es el más ampliamente usado y estudiado. ATRP fue independientemente descubierto por **Matyjaszewski y Sawamoto (1995)** y es una herramienta versátil para sintetizar polímeros con bajas polidispersidades y pesos moleculares controlados. El proceso ATRP utiliza un haluro de alquilo (P_nX) como iniciador y un metal (M_t) en su más bajo estado de oxidación (m) con complejos químicos como ligandos (L) $_z$. En el proceso se lleva a cabo la transferencia sucesiva del haluro (X) desde la cadena polimérica durmiente hacia el complejo de metal ligado produciéndose un radical en crecimiento ($P_n\cdot$) y una especie desactivante en la cual el metal (M_t) toma un estado de oxidación mayor tras la adición del haluro (X), estableciéndose así un equilibrio dinámico entre las especies durmientes y activas.

ATRP se basa en la creación de un equilibrio dinámico entre una gran cantidad de especies durmientes y una pequeña cantidad de radicales en propagación, como se muestra en la figura I.1.

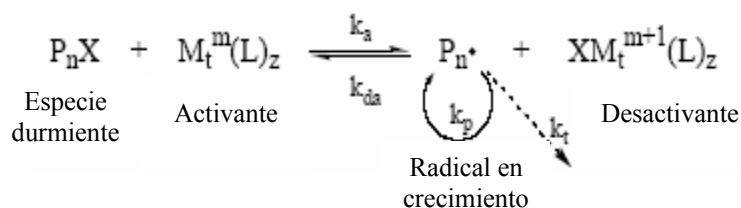


Figura I.1. Mecanismo de reacción de la polimerización radicalica por transferencia de átomo

Ya que el proceso de ATRP es iniciado por una reacción redox entre un iniciador con un átomo o grupo radicalmente transferible y un complejo catalítico que consta de un metal de

transición en su estado de oxidación más bajo, el complejo metálico puede ser fácilmente oxidado hacia un estado de oxidación más alto. Con el fin de obtener resultados confiables, se requieren algunas consideraciones especiales como la eliminación del oxígeno presente en el sistema antes de la adición del catalizador en su estado de oxidación menor, es por eso que el proceso del manejo del complejo catalítico puede presentar dificultades (**Jakubowski y Matyjaszewski 2005**).

Debido a que ATRP es un proceso viviente pueden ser fácilmente preparados copolímeros con una gran variedad en arquitecturas sobre alguna superficie. Existen pocos reportes acerca copolimerizaciones injerto con ATRP desde superficies orgánicas.

Angot y col. (2001) reportaron el injerto de metilmetacrilato sobre resina Wang; los copolímeros sintetizados resultaron muy hidrofóbicos. Cuando se usa ATRP para la inserción sobre fibras naturales (celulosa), la cantidad de polímero injertada puede ser controlada, alterando la relación monómero/iniciador de sacrificio para el polímero en masa al efectuar la copolimerización injerto.

Maeda y col. (2001) reportaron la síntesis de copolímeros en bloque de metilmetacrilato y estireno desde la superficie de celulosa. Sin embargo la polimerización resulto aleatoria y no obtuvieron un copolímero realmente en bloque (**Carlmark y Malmström, 2003**).

Respecto a los copolímeros en injerto, este tipo de materiales es ya ampliamente utilizado en gran variedad de aplicaciones tales como: plásticos con resistencia de alto impacto, elastómeros termoplásticos, compatibilizantes y agentes emulsificantes poliméricos. Es por esto que los polímeros en injerto han recibido especial atención, ya que se considera serán la base para la fabricación de superficies con propiedades prediseñadas capaces de ser modificadas (**Huck, 2005**).

Debido a que los copolímeros en injerto presentan muchas variables estructurales (composición de los monómeros, longitud de la cadena principal ó esqueleto, longitud de los injertos, espaciamiento o arreglo, distribución del espaciamiento molecular, etc.), su síntesis

representa un gran potencial para conferir nuevas propiedades y/o mejorar el desempeño en materiales ya existentes. Uno de los métodos más útiles para el diseño y la síntesis de copolímeros en injerto bien definidos es el método basado en un macromonomero, el cual se utilizará como esqueleto o cadena principal para realizar los injertos; además la superficie de este macromonomero, el cual es de origen natural o sintético, puede o no ser modificada mediante reacciones químicas para entonces proceder a la inserción (**Shinoda y Matyjaszewski, 2003**).

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1. MARCO TEÓRICO

1.1 MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE MATERIALES POLIMÉRICOS

En los últimos años, la modificación en las propiedades superficiales de materiales poliméricos constituye una ruta viable para la síntesis de plásticos con propiedades finales específicas mejoradas. Esencialmente en estos sistemas se presentan materiales muy diferentes, los cuales tienen que ser compatibles en cierta medida. Por ejemplo, hoy en día existe la inquietud de fabricar composites plásticos, los cuales contengan una fibra reforzante de naturaleza renovable, por ejemplo: la celulosa. Todo esto ha traído consigo la necesidad de controlar algunas propiedades de las fibras de celulosa como: hidrofobicidad y adhesión o compatibilidad con otros materiales. Algunos de los primeros intentos por fabricar composites no fueron del todo exitosos, ya que se presentaba una muy débil afinidad interfacial entre las capas de las fibras y las matrices poliméricas, por lo que se tuvo que buscar algunas otras alternativas para solucionar este problema; una de ellas es la modificación química de la superficie de las fibras naturales para mejorar la adhesión de estas (**Carlmark y Malmström, 2003**).

1.1.1 CELULOSA

La celulosa, el polímero natural más antiguo pero a la vez más abundante hoy en día, ha adquirido importancia en la síntesis de co-polímeros debido a sus propiedades renovables y biodegradables, además de la facilidad para sintetizar varios de sus derivados, aunque para algunas aplicaciones esta carece de propiedades para competir con los polímeros sintéticos. La modificación de derivados de celulosa mediante copolimerización por injerto es una ruta viable para alterar sus propiedades físicas y químicas. Estas mejoras incluyen resistencia térmica, a la abrasión, al uso, propiedades mecánicas superiores, repelencia al agua y/o aceite y actividad antibacterial.

La celulosa es producida por la naturaleza en un rango anual de 10^{11} - 10^{12} toneladas en forma parcialmente pura, como ejemplo están los filamentos de semilla de la planta de algodón, pero la celulosa se encuentra mayormente combinada con lignina y otros polisacáridos, las llamadas *hemicelulosas* en las paredes de las plantas de madera. La celulosa de plantas de

madera ha sido separada a gran escala por el proceso de digestión química por más de un siglo; disolviendo la lignina y las hemicelulosas mediante transformación química combinada y de ruptura, dejando la celulosa como un componente sólido en un estado algo degradado. La delignificación de la madera se realiza generalmente como un proceso multi-etapas, incrementando de forma gradual la especificación de interacción con los componentes a ser disueltos.

La estructura de la celulosa es una de las más simples y únicas en el campo de los polisacáridos, tiene remarcable y compleja influencia en el curso de las reacciones químicas de este polímero. Además, la estructura es responsable de las propiedades macroscópicas del polímero.

1.1.1.1 GENERALIDADES DE LA CELULOSA

La celulosa (ver figura 1.1) es un homopolímero sindiotáctico lineal compuesto de unidades D-anhidroglucosa (AGU), la cual está unida por enlaces β -(1-4)-glicosídico. Tomando el dímero de celobiosa como unidad base, la celulosa puede ser considerada como un polímero isotáctico de celobiosa. La D-glucosa puede recuperarse de la celulosa con un rendimiento cuantitativo después de un tratamiento hidrolítico adecuado con ácido diluido.

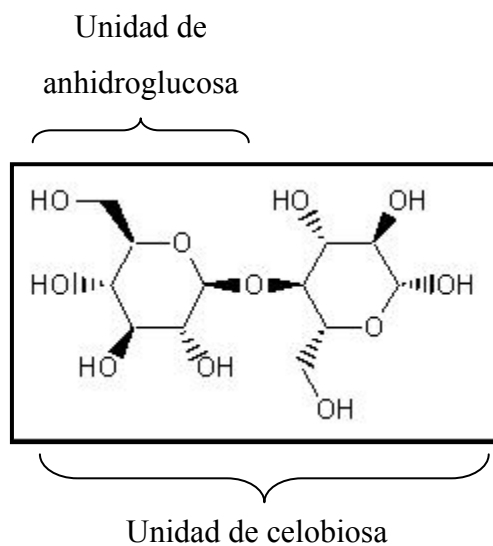


Figura 1.1. Estructura de la celulosa

Cada una de las AGU poseen grupos hidroxilo en las posiciones C-2, C-3 y C-6, capaces de llevar a cabo reacciones típicas de alcoholes primarios y secundarios. Los grupos hidroxilo vecinales representan una estructura típica de glicol. Los grupos hidroxilo al final de la cadena de celulosa muestran un comportamiento diferente. El C-1 final tiene propiedades reductivas, mientras la glucosa final con un grupo hidroxilo en la posición C-4 libre no es reductivo.

Desde los 80's, los derivados de celulosa con grupos funcionales, tales como xantato de celulosa de algodón, sulfihidril algodón, filtro de chelato de celulosa y algunas otras resinas funcionales se ha utilizado como materiales de intercambio iónico para separación y concentración de trazas de metales preciosos o iones de metales en químicas analítica. Sin embargo, todos estos materiales derivados de celulosa o resinas funcionales son insolubles en agua y reaccionan solo con iones metálicos en sistemas heterogéneos. Estos métodos no son adecuados para tratar grandes cantidades de solución acuosa.

La celulosa separada de las fuentes naturales es siempre polidispersa, ésta consiste en una mezcla de macromoléculas con una amplia longitud de su cadena. La determinación del grado de polimerización (DP) se realiza viscosimetricamente después de disolver la muestra en solventes complejos acuosos, como hidróxido de cupramonio (Cuam) o Cuen. Como se sabe en química macromolecular, entre los DP's, así como en valor promedio, la distribución de longitud de cadena es relevante para la descripción de la estructura y reacciones químicas, aún en procesos técnicos. Esta distribución de longitud de cadena puede ser influida significativamente por el procedimiento aplicado en la separación y pretratamiento de la muestra.

El procesado químico de la celulosa ocurre durante el curo completo o al menos en la fase inicial en un medio de reacción heterogéneo. La velocidad y el grado final de conversión en estas reacciones heterogéneas dependen fuertemente de la disponibilidad de los grupos hidroxilo en las unidades anhidroglucosa, llamada accesibilidad. Desde el punto de vista de la estructura de la celulosa, la accesibilidad depende grandemente de la disponibilidad en el interior de la superficie y también en el orden supramolecular y arquitectura fibrilar. Pero es importante hacer énfasis que la accesibilidad de una muestra de celulosa es un parámetro

estructural constante, ya que depende decisivamente de la interacción considerada. Por ejemplo, solo las AGU's situadas en el interior de la superficie del poro y los huecos del sistema son accesibles solo para una porción de un gas inerte, mientras que las cadenas de celulosa en las regiones cristalinas altamente ordenadas son accesibles a NaOH acuoso de concentración adecuada (**Klemm y col. 2001**).

1.1.1.2 ALGUNAS PROPIEDADES DE LA CELULOSA

El tamaño molecular de la celulosa puede ser definido por el grado de polimerización (DP). La masa molecular promedio resulta del producto del DP y la masa molecular de la AGU repetitiva. El DP de diferentes muestras de celulosa difiere ampliamente dependiendo del origen y el pre-tratamiento.

La celulosa es un polímero sólido incoloro, inodoro y no tóxico. Es insoluble en agua y en solventes orgánicos comunes, pero se hincha en muchos líquidos polares próticos y apróticos; se encuentra disponible en forma de varias fibras de plantas y como pulpa de madera (**Klemm y col., 1998**). Tiene un peso molecular de 162, que dependiendo de su origen puede tener valores de grado de polimerización (DP) de 100 hasta varios miles. Algunas propiedades térmicas de la celulosa se muestran en tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades de la celulosa

Temperatura de transición vítrea T_g	230°C
Calor específico	0.291 cal/°C
Conductividad térmica	5×10^{-4} cal/°C cm
Calor de transición térmica en el intervalo 120-140°C	109-147 J/g

La celulosa puede ser considerada como un polímero térmicamente estable, ya que conserva su estructura en estado sólido y sus propiedades mecánicas arriba de una temperatura de aproximadamente 200° C. Como muchos otros polímeros orgánicos, la celulosa es un polímero inerte y puede ser combinado con otras clases de materiales de construcción. La celulosa permanece estable en agua de pH neutro o ligeramente alcalino tanto como en un gran número de líquidos orgánicos de diferente polaridad, pero se hincha en estos medios a

diferente pH. Por otro lado, el polímero es susceptible a diversas rutas de degradación. Las de mayor relevancia son las siguientes:

- ❖ Degradación hidrolítica en ácidos acuosos.
- ❖ Desdoblamiento hidrolítico del enlace glucosídico en el agua.
- ❖ Proceso de oxidación originado de varias formas que resulta en la introducción de los grupos carbonilo y carboxílico y finalmente, un desdoblamiento de la cadena en varias partes.
- ❖ Degradación térmica a temperaturas alrededor de 180-200° C a través de varias reacciones complejas.

En el pasado la celulosa ha sido copolimerizada por injerto utilizando varias técnicas, la mayoría de ellas están basados en el proceso tradicional de injerto, en el cual los radicales son formados a lo largo del esqueleto del polímero ya sea mediante iniciadores químicos o por irradiación, seguido por una polimerización de radicales libres de monómeros vinílicos. En estos métodos, incisiones en la cadena polimérica pueden ocurrir y la estructura de la celulosa puede no resultar intacta. Todo esto debido a que este método es altamente incontrolado, además es imposible predeterminedir la longitud de los injertos de las fibras de celulosa, los pesos moleculares resultan altos con distribuciones muy anchas. Otra desventaja de este método es que la etapa de terminación no deseada se presente en los grupos extremos terminales de la cadena, haciendo el proceso de copolimerización imposible. Una solución para la obtención de copolímeros en injerto son las técnicas de polimerización radicalica “viviente”/controlada para sintetizar los injertos y modificar las propiedades de la interface.

La síntesis de copolímeros en injerto sobre celulosa o sus derivados con propiedades superficiales mejoradas es de gran interés debido al amplio rango de aplicaciones que tienen estos materiales. Por ejemplo, los copolímeros en injerto pueden ser usados como superficies antibacteriales, materiales capaces de responder a estímulos térmicos, materiales constituyentes de membranas, compuestos para la liberación controlada de fármacos, materiales de intercambio iónico, agentes de porción para la eliminación de metales pesados y agentes reforzantes en materiales compósitos. El interés por utilizar fibras naturales de celulosa en materiales compósitos ha crecido constantemente por su disponibilidad como

f fuente natural renovable, la facilidad con que su superficie puede ser modificada, bajo costo, buenas propiedades mecánicas, baja densidad comparada con sus contrapartes inorgánicas y que pueden ser recicladas. Sin embargo, la absorción elevada de humedad de las fibras de celulosa hidrofílicas puede afectar en gran medida las propiedades del material compuesto, provocando interacciones interfaciales muy débiles entre las fibras naturales y la matriz polimérica. La forma más eficiente de reducir el carácter hidrofílico de las fibras de celulosa y mejorar su compatibilidad y adhesión con diferentes componentes hidrofóbicos para el diseño de un material compuesto es modificar la superficie de la celulosa mediante una copolimerización en injerto controlada con monómeros hidrofóbicos.

El injerto de monómeros hidrofóbicos como metilmetacrilato, estireno, acrilonitrilo, butadieno y acetato de vinilo sobre substratos de celulosa puede mejorar la adhesión de los materiales injertados en fibras hidrofóbicas (**Roy y col. 2005**).

1.1.1.3 ANTECEDENTES SOBRE MODIFICACIÓN DE MATERIALES NATURALES POR INJERTO

A continuación se presentan algunos antecedentes referentes a injertos sobre superficies modificadas de materiales naturales como celulosa, derivados de celulosa y otros substratos vía polimerización radicalica por transferencia de átomo. Además de esto se describen algunas de las principales aplicaciones para los copolímeros sintetizados.

Carlmark y Malmström (2001) realizaron una de las primeras investigaciones en la que un substrato orgánico ha sido empleado para realizar procesos de inserción sobre su superficie mediante técnicas de polimerización radicalicas controladas, reportando la polimerización por transferencia de átomo del monómero metil acrilato (MA) basada en iniciadores depositados sobre la superficie de fibras de celulosa. La fuente de celulosa elegida fue papel filtro del tipo Whatman 1 ya que contiene un alto contenido de celulosa y menor cantidad de impurezas. Uno de los principales objetivos fue medir la hidrofobicidad de los materiales sintetizados. El papel filtro virgen fue extremadamente hidrofílico, absorbiendo agua inmediatamente. El papel modificado presentó un comportamiento similar y en los papeles con injertos de metil acrilato el carácter hidrofóbico aumentó al incrementarse el grado de polimerización.

También realizaron análisis por FTIR y DSC. Los espectros mostraron que el pico del grupo carbonilo se incrementaba casi proporcionalmente con el aumento en la longitud de los injertos de PMA. Las pruebas de DSC arrojaron temperaturas de transición vítrea cercanas a 20° C para DP's de 200 y 300. Para la muestra de DP=100, no se observó alguna T_g , lo cual se atribuyó a la restricción de movimiento sobre la superficie, debida a los pequeños injertos de PMA. Los grados de polimerización calculados teóricamente variaron un poco con respecto a los valores finales observados, probablemente debido a que se requiere una optimización en los mecanismos de agitación y evacuación del O_2 presente.

Carlmark y Malmström (2003) sintetizaron copolímeros en injerto a partir de fibras de celulosa para crear copolímeros cuyos injertos estuvieran en bloques. Las fibras de celulosa, en la forma convencional de papel filtro, fueron modificadas mediante la reacción de grupos hidroxilos sobre la superficie de las fibras con bromuro de 2-bromoisobutirilo, seguido de la reacción de inserción utilizando condiciones de la polimerización radicalica por transferencia de átomo. Los papeles fueron injertados primeramente con metil acrilato (MA), resultando un copolímero muy hidrofóbico. Para verificar que la polimerización en la superficie tuviera un carácter “viviente”, una segunda capa de otro polímero hidrofílico, como el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), fue injertado tras la capa de PMA, creando un injerto para las fibras compuesto de 2 bloques. Después de la capa de PHEMA, se realizaron pruebas de absorción de agua, que dieron a conocer un comportamiento hidrofílico, quedando demostrado que el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico (Amfílico) de las fibras de celulosa puede ser modificado mediante el uso de los procesos de polimerización vivientes (controlados) como el de ATRP. Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) mostraron un incremento en contenido del grupo carbonilo tras la adición del bloque de PHEMA, una prueba de que la capa de PHEMA se adicionó a la de PMA. Esto indica que efectivamente un copolímero se formó sobre la superficie. Las pruebas de espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA) revelaron que el contenido de bromuros en las fibras de celulosa tras la reacción de modificación se incrementaba hasta llegar a un tiempo de reacción de 6 horas, tiempo después del cual dicha concentración permanecía constante; de este análisis también se concluyó que en los papeles injertados el contenido de bromo era mínimo. Los copolímeros sintetizados fueron analizados de igual manera por gravimetría y microscopía de fuerza atómica (AFM),

resultando un aumento en la densidad de injerto al incrementarse el peso molecular teórico. En las imágenes de AFM, se observó claramente que la estructura de la celulosa en los papeles injertados cambió considerablemente respecto al papel filtro virgen, siendo las superficies de las fibras de celulosa cubiertas en gran medida.

Iwasaki y Akiyoshi (2004) sintetizaron nuevas clases de polímeros anfifílicos biodegradables compuestos de cadenas de polifosfatos (especies hidrofóbicas) injertadas con poli[2-metacrililoiloxietil fosforil clorito (MPC)]. El 2-isopropil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano y el 2-(2-oxo-1,3,3-dioxafosforiloxietil-2-bromoisobutilato) (OPBB) fueron copolimerizador mediante polimerización de ruptura de anillo usando como iniciador el triisobutilamonio. Se obtuvieron polifosfatos (PIBr) cuyos pesos moleculares oscilaron entre 3.4×10^4 g/mol con 3.0 unidades de OPBB y 3.7×10^4 g/mol con 10.5 unidades de OPBB. El MPC fue injertado desde los sitios OPBB en los PIBr vía ATRP. Los pesos moleculares de los copolímeros en injerto [PIBr-g-poli(MPC) (PMPC)] así como su anfifilicidad fueron bien controlados mediante el tiempo de reacción. Las propiedades en solución de varios copolímeros PIBr-g-PMPC fueron analizadas por los métodos de medidas de tensión superficial, dispersión de luz y fluorescencia, mostrando una alta actividad superficial. La concentración crítica de micelas de tensión superficial en los copolímeros PIBr-g-PMPC se incrementó al aumentar el peso molecular y la densidad de la cadena de PMPC.

La degradación de estos copolímeros también fue investigada bajo varias condiciones de pH. En condición básica, la velocidad de hidrólisis del copolímero en injerto fue relativamente grande, resultando el polifosfato del copolímero PIBr-g-PMPC totalmente degradado después de 3 días, concluyendo con esta investigación que los copolímeros PIBr-g-PMPC representan una nueva clase de polímeros biodegradables anfifílicos, los cuales podrán encontrar aplicación médica en el campo de liberación de fármacos.

Como una alternativa, **Plackett y col. (2005)**, siguiendo el trabajo de **Carlmark y Malmstrom (2001)**, estudiaron el uso de ATRP para injertar directamente poliestireno sobre fibras naturales. Su objetivo general fue establecer si el poliestireno podía o no ser enlazado covalentemente a las fibras utilizando ATRP y determinar si las fibras modificadas de esta

manera podían ser usadas para sintetizar composites de poliestireno con propiedades mecánicas superiores. Análisis de DSC, TGA y FTIR realizados en las fibras modificadas con injertos de poliestireno indicaron que ATRP es una técnica efectiva para injertar poliestireno a esta clase de fibras. La caracterización mediante cromatografía de permeación en gel indicó que el poliestireno estaba presente en los composites con un peso molecular aproximado de 10,000. Además, mediante microscopía electrónica de barrido se encontraron diferencias en la morfología de la superficie de las fibras como función de la inserción de poliestireno. Sin embargo, con ayuda de análisis de rayos X, los autores concluyeron que se requería una optimización en la técnica de ATRP, ya que posiblemente el poliestireno no haya sido depositado en cantidades suficientes y de manera uniforme para asegurar el mejoramiento de las propiedades de los composites.

Rahane y col. (2005) utilizaron una fotopolimerización “viviente” vía radicales libres mediada por un iniciador interferente modificando la superficie de varios materiales haciendo crecer cadenas de polimetilmetacrilato unidas a ésta. Este tipo de polimerizaciones tienen la ventaja de controlar la velocidad de reacción, modificando la intensidad, duración, etc. de la fuente de luz. La cinética del crecimiento de las cadenas de polimetilmetacrilato fue monitoreada midiendo el espesor de las capas formadas como una función del tiempo de reacción, concentración de monómero e intensidad de la fuente luminosa utilizando elipsometría de ángulo variable. La velocidad inicial de fotopolimerización tuvo una dependencia sobre la concentración del monómero del tipo de primer orden. Sin embargo, la velocidad de fotopolimerización disminuyó con el tiempo de reacción, indicando la presencia de reacciones de terminación. Para determinar cuales reacciones de terminación se presentaban, se analizaron los datos experimentales proponiendo modelos cinéticos considerando una terminación bimolecular o una transferencia de cadena hacia el monómero. Con las comparaciones de los modelos como funciones del tiempo de reacción e intensidad de la fuente luminosa se observó que la terminación bimolecular era la reacción dominante en este sistema. Como conclusión, los investigadores sugieren que la terminación irreversible de las cadenas poliméricas por cualquier mecanismo puede ser eliminada, y que el carácter viviente de este sistema de polimerización puede ser mejorado con la presencia de especies desactivadoras adicionales.

Zhou y col. (2005) propusieron un método químico-enzimático para la incorporación eficiente de funcionalidad química sobre la superficie de celulosa sin dañar las estructuras y arreglos en red de las fibras individuales. La modificación específica de la superficie de celulosa se llevó a cabo utilizando una enzima transglicosil y xiloglucan, la cual tiene una afinidad natural con la celulosa, como un sostén molecular para la elaboración de polímeros desde la superficie de la celulosa (método XET por xiloglucan endotransglicosil). Con esto desarrollaron una ruta viable para el diseño de compositos. Ellos reportaron la polimerización en injerto controlada de metacrilato sobre fibras de celulosa a través de una combinación de técnicas ATRP y XET, demostrando la versatilidad del método propuesto para modificar las propiedades superficiales de las fibras de celulosa.

La adición de 2-bromopropionato de metilo como iniciador de sacrificio en solución durante la inserción de metilmetacrilato sobre la celulosa propició condiciones para una polimerización bien controlada, con contribuciones despreciables de reacciones de transferencia y terminación. Los pesos moleculares de los polimetilmetacrilatos sintetizados se incrementaron linealmente contra la conversión de metilmetacrilato, dichos pesos moleculares resultaron similares a los calculados inicialmente de la relación de las concentraciones de monómero e iniciador.

Por lo tanto, usando un sostén molecular es posible la deposición de iniciadores de polimerización sobre celulosa. Sin embargo, en un proceso industrial, podría ser una ventaja significativa el que el iniciador esté unido a un agente portador o no directamente a la celulosa; la preparación de moléculas portadoras con varios iniciadores puede realizarse fácilmente en procesos costo-eficiencia por separado, que son más fácil de controlar que la modificación directa de la celulosa.

Teare y col. (2005) desarrollaron un método para sintetizar polímeros en peine, haciendo crecer los injertos mediante ATRP sin necesidad de alguna superficie sólida. Para esto se requiere la deposición plasmaquímica de pulso de una capa de algún iniciador conteniendo un átomo de halógeno, seguida por una polimerización superficial controlada en fase orgánica o acuosa. Este proceso consiste en la deposición de películas de un iniciador con algún halógeno

bien adheridas por medio de la polimerización por plasma de pulso. Existen algunas ventajas relacionadas a esta funcionalización plasmaquímica como que es un proceso rápido, en una sola etapa, sin necesidad de solventes, energéticamente eficiente y puede ser aplicado a materiales y distintas geometrías (microesferas, fibras, tubos, etc). Además, esta polimerización produce una variedad de grupos funcionales sobre la superficie debido a la severa fragmentación de la molécula precursora producida por las descargas eléctricas.

Ejemplos de sustratos funcionalizados bien definidos producidos por esta técnica incluyen superficies de perfluoralquilos, epóxidos, anhídridos, ácidos carboxílicos, cianocompuestos, y aminas funcionalizadas.

En esta investigación, PMMA fue injertado exitosamente desde superficies de cloruro de 4-vinilbenzilos vía plasmaquímica en medio orgánico a 90°C usando un complejo $\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Br}$. De la misma manera se llevo a cabo la inserción de poli(N-isopropilacrilamida) sobre superficies de 2-etilacrilato de bromo vía plasmaquímica en medio acuoso a temperatura ambiente. Mediante análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia de infrarrojo, el resultado más significativo fue que los sistemas acuosos presentan velocidades de crecimiento mayores, sin embargo, el incremento en el volumen de injerto no se presenta en forma lineal, sino que toma un carácter exponencial, lo que indica una pérdida en el control de inserción sobre superficies iniciadas.

Esta nueva técnica puede extenderse para la funcionalización de sustratos planos, microesferas y textiles no naturales. Sus aplicaciones potenciales son el desarrollo de una nueva clase de adhesivos, separación de membranas, dispersión de cargas, inmovilización de moléculas biológicas, superficies biocompatibles, nanomateriales híbridos y películas de compositos polímero/nanopartícula.

Gupta (2005) reportaron la copolimerización en injerto de una mezcla de acrilamida y etil acrilato sobre celulosa, usando ATRP en la superficie del material modificado. Ellos modificaron la celulosa usando bromuro de 2-bromo isobutilo y dimetil amino piridina.

Las copolimerizaciones en injerto individuales de acrilamida y etil acrilato sobre celulosa fueron previamente reportadas, resultando una alta dispersidad en las cadenas injertadas.

Los investigadores concluyeron que mediante la copolimerización en injerto de esta mezcla binaria se tuvo un control superior en la copolimerización en injerto así como en el peso molecular de las cadenas injertadas, mejorando la inserción de acrilamida y etil acrilato así como el porcentaje de injerto. Análisis de infrarrojo mostraron claramente la formación de un copolímero, encontrándose las bandas de absorción a 1660 y 1760 cm^{-1} , correspondientes a los grupos carbonilo en la amida y en el acrilato respectivamente. El análisis térmico señaló un incremento en la estabilidad térmica en la celulosa injertada con respecto al material virgen. De igual manera, la energía de activación para la celulosa injertada fue mayor en comparación con la celulosa no injertada, mostrando que la copolimerización en injerto sobre la celulosa se había llevado a cabo.

La celulosa injertada también fue analizada mediante espectroscopia electrónica para análisis químico observándose un contenido de bromo en la superficie de la celulosa confirmando la característica viviente en el extremo de las cadenas injertadas sobre la superficie de la celulosa. Mediante microscopía de fuerza atómica se observó una morfología tipo mosaico para las cadenas injertadas en bloques de ambos monómeros. El porcentaje de injerto aumento considerablemente con la presencia de etil acrilato como comómero, ATRP no sólo incremento el porcentaje de injerto sino que también redujo significativamente la formación de homopolímeros. Respecto a las cadenas injertadas también se presentó una tendencia de la densidad de injerto a incrementar al aumentar el tiempo de reacción, lo que es una indicación que el número de cadenas injertadas por unidad de área son incrementadas pero su longitud, así como su composición, se mantuvieron constantes, mostrando que el complejo catalítico ejerce un control sobre el peso molecular de las cadenas facilitando su inserción sobre la superficie de celulosa.

Pietrasik y col. (2005) investigaron la respuesta de polímeros en injerto sintetizados vía ATRP al ser estimulados. Ellos llevaron a cabo la síntesis de poli(hidroxietilmetacrilato) (PHMEA) desde la superficie modificada de sílica. De acuerdo a las imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica, se concluyó que la superficie de sílica había sido totalmente

cubierta con una película de PHEMA cuando la concentración del iniciador para ATRP era mayor de 9%. Las cadenas injertadas presentaron un peso molecular de 64,000, el cual se mantuvo constante aún cuando se varió la concentración del iniciador; también se obtuvieron índices de polidispersidad en el rango de 1.1 a 1.2. Después de eso, las cadenas de PHEMA injertadas sobre sílica fueron transformadas en un macroiniciador para la adición de una segunda capa polimérica de poli(N,N-dimetilaminoetil metacrilato) (pDAEMA) resultando cadenas injertadas de peso molecular de 5,800 y una polidispersidad de 1.07 a 1.11, demostrando la capacidad de ATRP en la síntesis de injertos a base de copolímeros en bloque sobre la superficie de materiales.

Bombalski y col. (2005) realizaron el estudio de la densidad de cadenas de pDAEMA sobre la superficie de sílica. Para esto, ellos variaron el grado de funcionalización de varios substratos de silicio, modificando la relación molar de iniciador ATRP en solución para así controlar la densidad del subsiguiente copolímero en injerto. En conclusión, los investigadores presentaron la caracterización del copolímero vía ATRP a base de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, mostrando que la polimerización de pDAEMA seguía una cinética de primer orden y la reacción conducía a cadenas injertadas de alto peso molecular. También realizaron análisis de microscopia de fuerza atómica de muestras con densidad de injerto diferente, de la cual concluyeron que la eficiencia de la etapa de iniciación decrece en sistemas con alta concentración de iniciador y que el control de la densidad de los sitios activos de crecimiento produce una mejora significativa en la uniformidad de la capa de cadenas en injerto sobre la superficie de sílica.

1.1.2 DERIVADOS DE CELULOSA

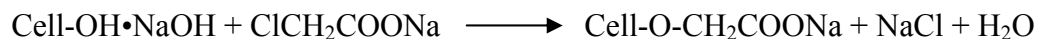
Los derivados de celulosa han adquirido importancia como reactivos químicos debido a que estos materiales contienen varios grupos funcionales susceptibles a reacciones químicas; además de esto, algunas propiedades específicas pueden mejorarse sin tener que alterar las restantes, como por ejemplo: elasticidad, estabilidad térmica y degradación. La unión o arreglo de estos derivados puede ser usada para hacer a los materiales hidrofílicos más hidrofóbicos y con ello, mejorar la compatibilidad de las mezclas con polímero sintéticos.

1.1.2.1 FUNCIONALIZACIÓN DE LA CELULOSA

Hoy en día se conocen una gran variedad de polímeros iónicos, resultado del tremendo número de estructuras base de polímeros. La mayoría de los polielectrólitos comerciales se obtienen predominantemente por procesos de polimerización, policondensación y poliadición. La celulosa como precursor para modificaciones químicas se ha usado antes por su naturaleza polimérica bien entendida. Su éster parcialmente nitrado fue uno de los primeros materiales poliméricos usados como un “plástico” mejor conocido como celuloide. La carboximetil celulosa es hoy en día el éter iónico de celulosa más importante, se preparó por primera vez en 1918 y se produjo comercialmente en los años 20’s en Alemania. Otros derivados de celulosa, por ejemplo metil-, etil- o hidroxialcali ésteres; acetato de celulosa además de productos con combinaciones de varios grupos funcionales, por ejemplo: etilhidroxietil- así como hidroxipropilmetil celulosa, son aún de interés, muchas décadas después de su descubrimiento. Las propiedades de los derivados de celulosa son determinadas principalmente por el tipo de grupo funcional. Sin embargo, pueden ser modificadas significativamente ajustando el grado de funcionalización y el grado de polimerización de la cadena principal del polímero (**Klemm y col., 1998**).

1.1.2.2 ETERIFICACIÓN DE LA CELULOSA

La eterificación de la celulosa es una rama muy importante de los derivados comerciales de celulosa que inició considerablemente después de la conversión del polímero a éster. La preparación de un éter de celulosa fue reportado por primera vez en 1905 por Suida (**Klemm y col., 1998**), quien hizo reaccionar al polímero con dimetil sulfato para obtener la metilcelulosa; en 1920 se realizaron otras síntesis de éteres importantes como la carboximetilcelulosa, la benzilcelulosa y la hidroxietilcelulosa. La producción industrial inició entre 1920 y 1940, empezando con la carboximetilcelulosa a principios de 1920 en Alemania. Las propiedades más importantes de los éteres de celulosa son su solubilidad combinada con su estabilidad química y su no-toxicidad. En principio, la carboximetilación de la celulosa se lleva a cabo a través de la misma ruta que la metilación, por ejemplo, por la eterificación de Williamson del álcali de celulosa con cloro acetato de sodio en un sistema acuoso acuoso-alcohólico de acuerdo a la reacción:



Exactamente como la metilación de la celulosa, una cantidad considerable del agente de eterificación (cloro acetato de sodio, por ejemplo), arriba del 30%, es consumido con el NaOH acuoso, formando predominantemente glicolato de sodio por hidrólisis del cloro acetato (**Feddersen y Thorp, 1993**). Mientras que la preparación de la carboximetilcelulosa con un grado de sustitución mayor que 1 o ligeramente mayor no causa problemas, las muestras altamente sustituidas con un DS alrededor de 2 son más difíciles de obtener (**Klemm y col. 1998**).

1.1.2.3 CARBOXIMETILCELULOSA

Sodio *O*-(carboximetilcelulosa), comúnmente llamado carboximetilcelulosa o CMC, cuya estructura se muestra en la figura 1.2, es un derivado de celulosa soluble en agua de significativa importancia comercial. Varios grados comerciales de carboximetilcelulosa tienen aplicaciones que incluyen contacto con el cuerpo humano, tales como en alimentos, farmacéuticos y cosméticos. Otro uso importante a gran escala de carboximetilcelulosa es en aplicaciones sensibles ambientalmente tales como tratamiento de abono, recuperación de aceite y procesos de aparejo de papel (**Just y Majewicz, 1989**).

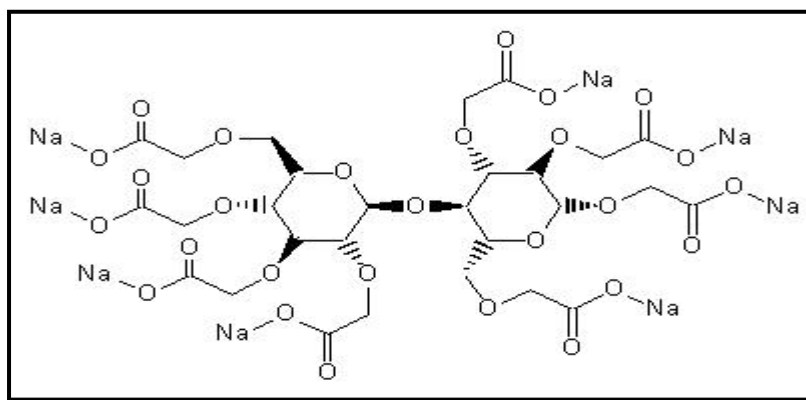


Figura 1.2. Estructura de carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa representa una producción anual de cerca de 300 000 toneladas a nivel mundial (ver tabla 1.2), es el éter de celulosa más importante y ha encontrado una amplia

atención científica, especialmente debido a su carácter como un polielectrólito. La química básica de carboximetilación es muy simple y a sido ampliamente conocida; esfuerzos recientes se dirigen principalmente hacia la optimización y racionalización de ésta. El progreso científico se ha encaminado hacia la modificación química de la carboximetilcelulosa, a su caracterización analítica como un derivado de la celulosa parcialmente sustituido y al entendimiento de su naturaleza como un polielectrólito aniónico, especialmente en solución acuosa.

Tabla 1.2. Capacidad de producción de los éteres de celulosa comercialmente más importantes (Brandt y col. 1996).

Éter	Capacidad de producción (toneladas/año)
Carboximetilcelulosa	300 000
Metilcelulosa	70 000
Hidroxietilcelulosa	54 000

Aunque el contenido total de carboximetil en muestras de carboximetilcelulosa se determina fácilmente por medio de técnicas de titulación estándar, el valor individual DS en las posiciones 2,3 y 6 en el residuo de glucosa se obtiene solo después de hidrólisis de las muestras. Técnicas como cromatografía gas-líquido y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se han aplicado para examinar hidrolizados de carboximetilcelulosa. Este pretratamiento hidrolítico de carboximetilcelulosa requiere mucho cuidado para la evitar la reacción incompleta y recuperación incompleta del hidrolizado. Además, la hidrólisis se acompaña frecuentemente por reacciones secundarias que involucran lactonización intra e intermolecular entre ácidos carboxílicos y grupos hidroxilo. El análisis por cromatografía gas-líquido del hidrolizado también requiere pretratamiento multipasos antes de la inyección, tales como la reducción de grupos carbonilo y la apropiada protección de grupos hidroxilo (Tezuka y col. 1996).

1.1.2.3.1 PROPIEDADES DE LA CARBOXIMETILCELULOSA

Al ser la carboximetilcelulosa un polisacárido soluble en agua exhibe propiedades de surfactantes poliméricos biodegradables apropiados para modificación química. La hidrofobicidad puede obtenerse mediante la introducción de un grupo alfil o aril con alto número de carbonos (C10 a C8) para un bajo grado de sustitución (Sroková y col., 1998).

Todos los grados de la carboximetilcelulosa son blancos, incoloros y no tóxicos, consistiendo principalmente en la sal de sodio de carboximetilcelulosa y no del ácido libre (H-carboximetilcelulosa). La H-carboximetilcelulosa se descompone térmicamente sin fusión o ablandamiento. En solución se comporta como un polielectrólito con un grupo débilmente ácido de $pK_a = 3-4$ (Kôtz y col., 1990). La carboximetilcelulosa se degrada fácilmente a valores de DS alrededor de 1 y se admite como aditivo para productos que tengan contacto con alimentos.

La solubilidad de la carboximetilcelulosa es la propiedad más relevante y depende del grado sustitución (DS), como se muestra en la tabla 1.3, pero también es influido por el grado de polimerización y el procedimiento de preparación.

Tabla 1.3. Límites del DS en la solubilidad de la carboximetilcelulosa

Solvente	Límite de DS
4-8% NaOH acuoso	>0.15
Agua fría	0.3-0.6

1.1.2.3.2 ÁREAS DE APLICACIÓN DE LA CARBOXIMETILCELULOSA

La producción de carboximetilcelulosa comercial comprende un DS de 0.3 a 0.9 y un gran número difieren en la viscosidad de la solución y en otras propiedades reológicas.

Las principales áreas de aplicación comercial de la carboximetilcelulosa se muestran en la tabla 1.4 donde se puede apreciar que el uso en detergentes predomina para este material. Además, la no-toxicidad y biocompatibilidad de la carboximetilcelulosa le permite ser usada en productos alimenticios y farmacéuticos.

Algunos otros usos de la carboximetilcelulosa son en pinturas a base de agua, productos para edificios, adhesivos de contacto, tarjetas adhesivas, papel de recubrimiento, en emulsiones de polimerización, cerámicos, tabaco, cosméticos y farmacéuticos, productos alimenticios y en químicos en el campo del petróleo, en los cuales funciona como dispersante, protector coloidal, retenedor de agua, espesante y formador de películas (**Bikales y Seagal, 1971**). Debido a su carga iónica, la carboximetilcelulosa actúa como un inhibidor de redeposición de suelo contra la partícula cargada negativamente en las superficies, por ejemplo de fibras textiles.

Se han propuesto usos especiales para la carboximetilcelulosa en combinación con otros materiales, por ejemplo la aplicación de la carboximetilcelulosa conteniendo complejos de polielectrólito para la estabilización del suelo o el uso de un complejo carboximetilcelulosa-Pt en un catalizador para hidrogenación de aromáticos (**Tang y col. 1996**).

Tabla 1.4. Áreas de aplicación de la carboximetilcelulosa (Bikales y Seagal, 1971).

Áreas de aplicación	Porcentaje de la cantidad total aplicado
Detergentes	38-47
Productos alimenticios	14
Lodos en perforación	13
Textiles	11
Papel	8
Farmacéuticos	8
Pinturas	3
Otros	5

1.1.3 POLI(METILMETACRILATO) (PMMA)

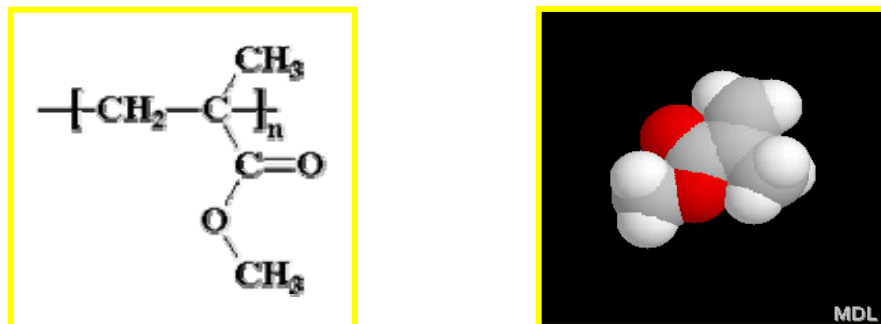


Figura 1.3. Unidad repetitiva del poli(metilmetacrilato) PMMA,
(vista en dos y tres dimensiones)

Tabla 1.5. Propiedades del polimetilmetacrilato.

Propiedades	Unidad Repetitiva
Temperatura Transición Vítre: 114°C.	C ₅ H ₈ O ₂
Densidad en estado amorfo a 25°C: 1.17 g/cm ³ .	
Peso molecular de la Unidad Repetitiva: 100.12 g/mol.	
Punto de fusion: 130-140°C	
Índice de Refracción: 1.492	

Los acrilatos y metacrilatos son derivados de etileno. La sustitución de un carbonilo por uno de los hidrógenos del etileno influye enormemente en la reactividad del doble enlace. Estos polimerizan fácilmente, a velocidades altas y de manera exotérmica. Experimentan reacciones similares, pero las velocidades y las producciones de las reacciones de acrilatos son generalmente más altas.

Dentro de la serie de metacrilatos el miembro más importante es sin duda el poli(metilmetacrilato) (PMMA) o poli(metil-2-metilpropanoato), cuya unidad repetitiva se muestra en la figura 1.3, que es el polímero sintético del monómero metilmetacrilato. Sus

principales propiedades ser resumen en la tabla 1.5. El PMMA puede sufrir depolimerización, la cual disminuye el peso molecular. En algunos sistemas es posible la regeneración casi cuantitativa del monómero. De hecho, la depolimerización se usa para recuperar monómeros a partir de polímeros de desecho cuando es económicamente viable hacerlo. El metilmetacrilato se puede recuperar con buen rendimiento y con alta pureza usando presiones bajas, altas temperaturas y una fuente de radicales libres.

El PMMA es manufacturado mediante técnicas de polimerización que incluyen: en masa, solución, suspensión y emulsión. Este termoplástico transparente está disponible comercialmente, tanto en presentación de pellet como en película, con las siguientes marcas comerciales: Plexiglas, Acrylite, Acrylplast y Lucite y es llamado comúnmente vidrio acrílico o simplemente acrílico. Este material se sintetizó por primera vez en 1928 en varios laboratorios, pero no fue hasta 1933 que se empezó a producir industrialmente, su uso principal ha sido como sustituto más resistente para el vidrio. Además ha sido utilizado extensamente en aplicaciones ópticas, productos intermedios de partes automotrices, partes electrónicas, cubiertas para los anuncios publicitarios y algunos materiales para la construcción.

Sus propiedades más sobresalientes son su resistencia al agua, su resistencia a la intemperie, su superficie brillante, dura y difícil de rayar así como la posibilidad de ser pigmentado; sus deficiencias más serias son su baja resistencia al impacto así como su regular resistencia química.

1.1.3.1 PROPIEDADES DEL PMMA

El PMMA actualmente ha desplazado en varias aplicaciones al vidrio. Algunas diferencias entre estos dos materiales son:

- ❖ El PMMA es más ligero, su densidad (1190 kg/m³) es aproximadamente la mitad que la del vidrio.
- ❖ El PMMA no se quiebra fácilmente, aunque por la suavidad que presenta se raya mucho más fácilmente que el vidrio.
- ❖ El PMMA puede ser fácilmente procesado a una temperatura de 100° C.

- ❖ El PMMA a diferencia del vidrio, transmite más luz pero no actúa como filtro para luz UV. Es por eso que algunos fabricantes cubren al PMMA con películas UV para mejorar esta propiedad.
- ❖ A longitudes de onda mayores a 2,800 nm, el PMMA permite el paso a la mayoría de la luz infrarroja. Longitudes de onda mayores de energía infrarroja, por encima de 25 000 nm son completamente bloqueadas. Es por esto que existen formulaciones especiales de PMMA pigmentado que permiten el paso de ciertas longitudes de onda de luz infrarroja, mientras que bloquean la luz visible (aplicaciones de control remoto o sensores de temperatura).

1.1.3.2 USOS DEL PMMA

El PMMA es usado en aplicaciones muy diferentes, por ejemplo en la industria automotriz para fabricar la cubierta de las luces de los autos y algunas aplicaciones en sus interiores, como en los tableros; se pueden moldear números y letras “iluminados interiormente” puesto que el plástico transparente transmite tan bien la luz que solamente se dispersa en imperfecciones tales como superficies irregulares o rugosas.

Las protecciones de plástico para los espectadores en los estadios de hockey son hechas a base de PMMA, así como algunas ventanas enormes en los acuarios más espectaculares en el mundo entero, en donde las ventanas son de hasta 13 pulgadas de ancho; el PMMA exhibe una perfecta transparencia y excelente resistencia para soportar la presión que ejercen millones y millones de galones de agua. Este material también es usado para producir discos compactos y algunas veces también para DVD's.

Las pinturas acrílicas consisten esencialmente de PMMA suspendido en agua, sin embargo debido a que el PMMA es de carácter hidrofóbico, una sustancia con ambos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos debe ser agregada para facilitar la suspensión.

Otra aplicación del PMMA está en la operación de equipo de construcción; el PMMA se añade a aceites lubricantes y fluido hidráulicos para permitir que las máquinas trabajen inclusive a temperaturas por debajo los 100°C. Debido a su alta resistividad eléctrica, el

PMMA tiene aplicaciones que utilizan alto voltaje y su excelente resistencia al deterioro ha promovido el uso de éste en aplicaciones eléctricas al aire libre.

El PMMA tiene un buen grado de compatibilidad con el tejido humano y puede ser usado para reemplazar los lentes intraoculares en el ojo cuando los lentes originales propios de éste tienen que ser removidos en el tratamiento de cataratas. Los lentes de contacto rígidos son hechos frecuentemente de PMMA; mientras que los lentes de contacto más suaves son hechos de un material similar al PMMA, en el cual el monómero acrilato puede contener uno o más grupos hidróxilos para hacer al polímero hidrofílico.

En el campo médico, sobre todos en aplicaciones ortopédicas, el PMMA se utiliza como una especie de pegamento o cemento (en fase líquida o sólida) para fijar implantes y para remodelar fisuras en los huesos. Algunas veces las dentaduras postizas son hechas a base de PMMA. En la cirugía cosmética, pequeñas microesferas de PMMA suspendidas en fluidos biológicos son inyectadas bajo la piel para reducir permanentemente arrugas o cicatrices.

Recientemente se ha desarrollado una tinta especial para tatuajes utilizando microesferas de PMMA, su nombre técnico es Sistema Biometrix-1000 y es vendida como tinta para tatuajes Camaleón; esta tinta ha probado ser mucho más segura al ser inyectada en la piel humana que la disponible en la actualidad.

1.2 POLÍMERIZACIONES VIVIENTES

A diferencia de otras reacciones en cadena convencionales donde la cadena creciente sufre una repentina terminación que se rige por las leyes de probabilidad, resultando polímeros con una distribución de peso molecular afectada por la variación en los tiempos de vida de los centros de crecimiento, en los procesos de polimerización vivientes, donde la terminación no se presenta, un polímero con un peso molecular relativamente uniforme puede ser obtenido si el sistema está libre de impurezas, mezclado de buena forma, etc.

En una polimerización viviente perfecta, todas las cadenas de polímero serían iniciadas al mismo tiempo, crecerían a la misma velocidad, de manera activa mientras estén presentes en el sistema de reacción el monómero y un catalizador, para después permanecer “viviente”

(capaz de mantener su crecimiento) hasta su terminación intencional. Esta situación requiere que no se lleve a cabo la terminación de la cadena durante el proceso de crecimiento. Además de esto, la velocidad de polimerización se debe mantener lo suficientemente baja para que la reacción exotérmica de polimerización no influya sobre el control de esta.

En una polimerización viviente el número de cadenas crecientes simultáneas es muy grande, igual al número final de moléculas de polímero. Así, la velocidad de crecimiento de las cadenas individuales tiene que ser reducido y, más importante, la recombinación de radicales crecientes (presentes en concentraciones mucho más altas que en una polimerización clásica) debe de prevenirse y ser en gran medida inhibida.

Tanto la reducción de la velocidad de crecimiento como el control de la etapa de terminación se llevan a cabo manteniendo la cadena creciente en un estado “durmiente” en la mayoría del tiempo.

La versatilidad potencial de los polímeros vivientes en las síntesis químicas es demostrada por la posibilidad de formación de polímeros con formas complejas empleando iniciadores polifuncionales o de polímeros vivientes monodispersos con agentes entrecruzantes polifuncionales.

Otra área posible para el uso de polímeros vivientes es la introducción de grupos finales específicos, llevando a cabo la terminación de los polímeros vivientes con un apropiado agente. La utilización de estas posibilidades permite sintetizar polímeros con propiedades y características en sus arquitecturas ilimitadas.

1.2.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA VIVIENTE vs. CONTROLADA

El término polimerización viviente fue definido primeramente por **Szwarc (1956)** como el proceso de crecimiento de cadenas sin la presencia de reacciones de ruptura (transferencia y terminación) que limitaran dicho crecimiento. Esta polimerización permite un control sobre los grupos finales en los extremos de las cadenas así como la síntesis de copolímeros en bloque mediante la adición secuencial de dos o más monómeros. Sin embargo, para que en los

procesos vivientes se puedan lograr pesos moleculares predecibles y distribuciones angostas de peso molecular se requieren algunos requisitos como: que el iniciador sea consumido en las primeras etapas de la polimerización y que el intercambio entre especies de diferentes reactividades sea tan rápido como la propagación. Con esto, algunos investigadores han sugerido utilizar el término polimerización controlada si los criterios adicionales mencionados son cumplidos. Esta definición ha sido propuesta para sistemas, los cuales permiten un control sobre la distribución de peso molecular y el peso molecular mismo, pero en los cuales las reacciones de ruptura de cadena siguen ocurriendo, aunque en menor medida, como en una polimerización radicalica clásica. El término controlada no especifica que variables son controladas y cuales no. Otra opción es la de utilizar el término polimerización “viviente” ó “aparentemente viviente” para indicar procesos para sintetizar polímeros bien definidos bajo ciertas condiciones que sin duda alguna no evitan las reacciones de terminación totalmente. El término controlada/viviente es usado entonces para describir la esencia de estos sistemas.

Esta clase de nomenclatura relacionada con la polimerización de radicales libres continúa siendo materia de discusión, pero siguiendo la *vox populi*, se establece el término *polimerización radicalica viviente* (LRP por sus siglas en inglés) para aquellos sistemas que contrastan con la polimerización radicalica controlada (RP por sus siglas en inglés) en varios aspectos, algunos de los principales son el crecimiento lineal del peso molecular con la conversión y bajas polidispersidades, inaccesibles para RP, específicamente, $M_w/M_n < 1.5$ (donde los subíndices w y n denotan pesos moleculares promedio peso y número, respectivamente) (Matyjaszewski y Davis, 2002).

1.2.2 POLIMERIZACIÓN RADICALICA VIVIENTE

Hace más de 20 años se publicó el concepto de la polimerización radicalica viviente pero, sólo en los últimos años se han encontrado sistemas que permiten mantener las cadenas en estado “viviente” durante un tiempo razonable y controlar las reacciones para obtener materiales con características inéditas. Lo práctico de las polimerizaciones radicalicas, y por ende su economía, han hecho de la versión “viviente” uno de los temas de investigación más recurrido.

Por mucho tiempo, las síntesis de polímeros fueron investigadas para desarrollar la manera en que la polimerización vía radicales libres se comportará como una polimerización viviente, pero manteniendo su versatilidad. Varios procedimientos de este tipo se han desarrollado recientemente, como son la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP) y la polimerización por transferencia de cadena mediante adición-fragmentación reversible (RAFT).

Alrededor del mundo, muchas industrias en asociación con laboratorios universitarios han dirigido sus inversiones hacia la posibilidad de inventar nuevos métodos u obtener iniciadores, catalizadores o agentes de transferencia más efectivos, o por lo menos, fuera del dominio de las patentes ya concedidas a los grandes consorcios industriales como DuPont, Bayer, Atocina y otros.

Como se mencionó anteriormente, el elemento característico de las polimerizaciones vivientes es la ausencia de un mecanismo inherente de terminación así como de reacciones de transferencia. La cadena creciente existe en la forma más activa (iones libres) o en una menos activa (iones unidos) pero manteniendo su habilidad para crecer.

La polimerización por control de radicales libres depende de dos factores:

- ❖ La relación entre las velocidades de propagación y de la suma de la velocidad de las reacciones de terminación. Este primer factor depende de la conversión y de la longitud absoluta de las cadenas que pueden ser polimerizadas sin la interferencia de la terminación
- ❖ La vida media del radical. Este segundo factor depende del tiempo de escala durante la reacción, como debe ser sintetizado y terminado. Un camino para incrementar el tiempo de vida media de los radicales es disminuyendo la concentración y la movilidad de estos.

Ambos factores afectan la re-combinación y la dis-proporcionalidad.

En un experimento típico, las cadenas crecerán hasta que el monómero sea consumido totalmente o hasta que se alcance un equilibrio de propagación-despropagación, y ellas permanecen en la forma activa de manera indefinida. Cuando se agrega más monómero, las cadenas comienzan nuevamente su crecimiento; estas cadenas son llamadas propiamente

polímeros vivientes para distinguirlos de los polímeros muertos, los cuales han sido desactivados por algún proceso de terminación.

La habilidad única de los polímeros vivientes de permanecer activos se utiliza en la química de polímeros sintéticos para diferentes propósitos:

- 1) La preparación de polímeros con una distribución angosta de pesos moleculares
- 2) La síntesis de copolímeros en bloque.

Es relativamente sencillo regular el peso molecular en las polimerizaciones vivientes, todas las moléculas de iniciador producen cadenas poliméricas y la reacción se lleva a cabo para lograr que se complete un nivel de conversión. Así, el grado de polimerización promedio (**DP** por sus siglas en inglés) es igual a la relación molar del monómero e iniciador (ecuación 1), puede ser el doble o más si dos moléculas de iniciador producen una molécula de polímero con ambos extremos crecientes.

$$DP = \frac{\text{moles de monómero}}{\text{moles de iniciador}} \dots\dots\dots \text{ecuación 1.1}$$

El carácter estrecho de la distribución de pesos moleculares se debe al hecho de que a todas las moléculas se les permite el crecimiento por el mismo tiempo, bajo las mismas condiciones.

La iniciación es completada en muy pocos segundos después de la adición del iniciador, la cual es mucho más corta que en reacciones típicas. Debe de monitorearse la adición del iniciador y asegurarse de que la mezcla se lleve rápidamente.

Bajo condiciones cuidadosamente controladas, es posible lograr una distribución de pesos moleculares tan angosta que se obtendrán índices de polidispersidad tan cercanos a la unidad como 1.02 (**Matyjaszewski y Davis, 2002**).

1.2.2.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO

Una de las técnicas que ha emergido con gran éxito en la polimerización radicálica controlada es la denominada “Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo” (ATRP, por sus

siglas en inglés) en la cual se emplean compuestos organometálicos o de coordinación, generalmente en bajos estados de oxidación, que promueven la transferencia reversible de un átomo de halógeno de la especie durmiente a la especie catalítica. Por tanto, el complejo de metal de transición tiene el papel más importante en ATRP, ya que éste define la quimioselectividad en la adición del radical y la velocidad total del proceso.

A expensas de esta reacción de óxido-reducción en el centro metálico, se establece un equilibrio dinámico entre las especies “durmientes” (moléculas de polímero funcionalizadas en alfa con el átomo de halógeno) y las especies “activas” (radicales capaces de adicionar monómero), con una constante de equilibrio (K_{eq}), de valor muy bajo. Esto ocasiona que la concentración de especies “activas” en el medio de reacción sea muy baja, minimizando considerablemente las reacciones de terminación, de manera que la reacción de propagación procede continuamente hasta agotar el monómero.

A la fecha se han reportado catalizadores basados en metales de transición de los grupos 6(Mo), 7(Re), 8(Fe, Ru), 9 (Rh), 10(Ni, Pd) y 11(Cu). Los catalizadores que contienen Cu(I) son, por mucho, los que se reportan con mayor frecuencia en la literatura internacional referente a ATRP, debido, entre otros factores a su alta actividad, buena controlabilidad, versatilidad, bajo costo y formación del catalizador *in situ*. Sin embargo, el estudio sistemático de otros sistemas catalíticos basados en Fe y Ru principalmente, ha mostrado que éstos pueden promover polimerizaciones bien controladas con actividades similares a las logradas por los de Cu. También, la mayoría de los catalizadores de Ru empleados en ATRP, con compuestos cuya estructura está bien establecida, tienen la ventaja de poder estudiar la influencia del tipo de ligante así como la evolución del catalizador en la polimerización.

Dentro de la polimerización radicalica controlada (CRP), ATRP en particular es una técnica flexible en cuanto a la tolerancia que tiene a la presencia de varios grupos funcionales a la gran variedad de monómeros vinílicos polimerizables/controlables como lo son: esteres acrílicos, metacrilatos, acrilamidas, acrilonitrilo, estireno y sus derivados. Además de la polimerización radicalica por transferencia de átomo, existen otras técnicas de polimerización viviente como la catiónica y la aniónica, sin embargo, estas presentan algunas desventajas.

- ❖ *Catiónica*, sólo posible con un tipo limitado de monómeros, resultando polímeros y copolímeros inútiles para algunas aplicaciones específicas.
- ❖ *Aniónica*, requiere bajas temperaturas, difíciles o imposibles de realizar en reactores industriales.

1.2.2.1.1 MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ATOMO

La técnica ATRP constituye un método eficiente en la síntesis de polímeros y copolímeros que permiten controlar tanto el peso molecular como el índice de distribución de pesos moleculares.

El iniciador es generalmente un simple haluro de alquilo disponible comercialmente. El catalizador es un metal de transición formando un complejo con uno o más ligantes; el catalizador no necesita ser usado en relación uno a uno con el iniciador, inclusive puede cargarse en cantidades mucho más pequeñas. El desactivador puede ser formado *in situ* o, para un mejor control, una pequeña cantidad (relativa al catalizador) puede ser agregada.

Esta técnica es capaz de polimerizar una amplia variedad de monómeros, es tolerante a trazas de impurezas (agua, oxígeno, inhibidores) y es aplicable a procesos industriales. Los catalizadores de metales de transición en la forma de valencia más baja (CuCl presente en algún complejo) cataliza la adición de haluros de alquilo a olefinas. La reacción tiene una naturaleza radical; el complejo metálico remueve al átomo del halógeno del haluro de alquilo (iniciador), dejando un radical alquilo que se agregará a la olefina consecuentemente; la transferencia reversible del halógeno completa la reacción.

En el mecanismo de la polimerización (figura 1.4), la formación de radicales ocurre ya que el metal de transición (M_t) del catalizador activa el iniciador orgánico (R-X) o las especies durmientes (como se muestra en la reacción siguiente) extrayendo el haluro (X) en el extremo de la cadena. Bajo condiciones apropiadas la contribución de la etapa de terminación es muy pequeña.

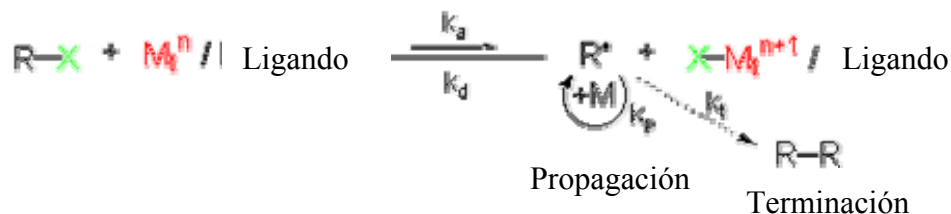


Figura 1.4. Mecanismo de la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo (ATRP).

En el proceso, el metal de transición en el complejo metálico (catalizador más ligando) toma primeramente su forma de valencia más baja (n), después va hacia su forma más alta ($n+1$) y al final regresa a su forma original. El producto de la adición es nuevamente un haluro que puede reaccionar nuevamente (R-X), entonces la reacción se convierte en una reacción de polimerización en cadena, con la propagación de un radical en crecimiento ($\text{R}\cdot$), hasta su terminación intencional (por ejemplo por combinación de dos radicales R-R).

Cuando la concentración del haluro de alquilo es muy pequeña comparada con la concentración de la olefina, el resultado del proceso puede llegar a ser muy diferente.

El procedimiento descrito ha sido mejorado de muchas maneras, el haluro inicial puede ser reemplazado por otros iniciadores que se adicionen a olefinas de una manera más fácil, por ejemplo, el cloruro de fenil sulfonilo. Además del cobre, otros metales de transición han sido usados (Fe , Ru , Ni). Como los catalizadores con metales en su forma de valencia más baja son generalmente sensibles al oxígeno, se han desarrollado combinaciones de iniciadores clásicos como el peróxido de benzoilo o el azobis (isobutironitrilo) (AIBN) junto con la forma del catalizador de mayor valencia (FeCl_3) en complejo con trifenilfosfina. La relación molar de catalizador frente a radicales derivados del iniciador debe ser mucho mayor a uno para prevenir la terminación de la cadena en este sistema.

El método ATRP ha sido exitosamente utilizado para la polimerización de monómeros estirénicos así como acrilatos o metacrilatos bajo condiciones adecuadas, las distribuciones de polidispersidad fueron angostas, con M_w/M_n de 1.1 (Matyjaszewski y Davis, 2002).

El control de la polimerización ATRP es resultado de la formación de radicales que pueden crecer, pero son reversiblemente desactivados para formar especies durmientes. La reactivación de las especies durmientes permiten que las cadenas poliméricas crezcan nuevamente, pero serán desactivadas nuevamente, de este proceso resultará una cadena polimérica que lenta pero establemente crecerá conteniendo un grupo terminal bien definido, usualmente un haluro de alquilo.

1.2.2.1.2 VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN EN ATRP

ATRP establece un equilibrio entre radicales activos e inactivos usando una reacción reversible redox, entre un metal de bajo número de oxidación y un halógeno orgánico. El átomo del halógeno es homolíticamente transferido de un alcano halogenado al átomo metálico (M_t), con una velocidad constante k_a , produciendo un radical en crecimiento ($R\bullet$) y el grado de oxidación del metal es incrementado en una unidad ($X-M_t^{n+1}$). El radical generado puede iniciar la polimerización entre monómeros vinílicos (M). La propagación de los radicales reactivos reversibles, con velocidad constante k_d , con un metal halogenado reformará el estado de oxidación del metal de transición y el oligomero con un grupo terminal halógeno. La velocidad de polimerización es definido por la ecuación 2, donde R_p es la velocidad total de polimerización, k_p es la constante de polimerización y $K_{eq} = k_a/k_d$ es la constante de equilibrio, $[M]$ es la concentración del monómero, $[R\bullet]$ es la concentración de radicales en crecimiento, $[X_0]$ es la concentración del halógeno, $[M_t^n]$ es la concentración del metal de transición en bajo estado de oxidación y $[X-M_t^{n+1}]$ es la concentración del metal en transición en alto estado de oxidación.

$$R_p = k_p K_{eq} [M] [R\bullet] - X_0 \left[\frac{[M_t^n]}{[X - M_t^{n+1}]} \right] \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.2}$$

1.2.2.1.3 GENERALIDADES EN ATRP

A continuación se presentan algunas consideraciones para los elementos que forman parte de un proceso ATRP, con especial énfasis en los reactivos químicos utilizados en este proyecto de investigación.

1.2.2.1.4 MONÓMEROS

Una gran variedad de monómeros han sido exitosamente polimerizados mediante ATRP: estirenos, metacrilatos, metacrilamidas, dienos, acrilonitrilo, entre otros, los cuales tienen sustituyentes capaces de estabilizar a las cadenas de radicales libres en crecimiento. La polimerización por metatésis o ruptura de anillo también es posible. Bajo las mismas condiciones usando el mismo catalizador, cada monómero tiene su propia constante de equilibrio de transferencia de átomo entre sus especies activas y durmientes. El producto de k_p y la constante de equilibrio K_{eq} determina esencialmente la velocidad de polimerización. El proceso de ATRP ocurrirá lentamente si el valor de la constante de equilibrio es demasiado pequeño. Por el contrario un valor muy alto producirá la presencia de reacciones de terminación debido a la concentración elevada de radicales libres. Esto será acompañado por la producción de una gran cantidad de complejos metálicos desactivadores en sus estados de oxidación mayor, los cuales alterarán el equilibrio hacia las especies durmientes y resultará una polimerización más lenta. Así, para un monómero específico, la concentración de especies radicales en propagación y la velocidad de desactivación de estas especies necesitan ser monitoreadas para mantener el control de la polimerización. Sin embargo, debido a que ATRP es un proceso catalítico, la posición global del equilibrio no solo depende del radical (monómero) y las especies durmientes, sino que también puede ser alterado por la cantidad y reactividad del catalizador (metal de transición) agregado a la reacción.

Los valores de la constante de equilibrio son menores para alquenos monosustituídos que para alquenos disustituídos (MMA \gg MA). La constante de equilibrio decrece en el siguiente orden para monómeros con sustituyentes α : CN > Ph > C(O)OR > C(O)NR₂ > COC(O)R.

1.2.2.1.4.1 METACRILATOS

La constante de equilibrio en ATRP para el metilmetacrilato (MMA) es de las más grandes e inclusive sistemas catalíticos débiles pueden ser exitosamente usados para la polimerización de MMA. ATRP de MMA ha sido reportada para sistemas catalíticos basados en rutenio, cobre, níquel, hierro, paladio y rodio. La habilidad del MMA para polimerizarse, además de la variedad de catalizadores aplicables para la reacción de ATRP, se debe a la relativa facilidad de activación de las especies durmientes y los valores altos de las constantes de equilibrio para

ATRP. Las constantes de equilibrio pueden ser algunas veces tan altas como para obtener un proceso ATRP totalmente controlado, como en el caso del ligando tris(2-(dimetilamino)etil)amina llamado comúnmente Me₆TREN.

Usando la constante de velocidad de propagación conocida para el MMA, se estima que las concentraciones de radicales para ATRP controlada en masa y solución de MMA están entre 10^{-7} y 10^{-9} M.

La mayoría de las polimerizaciones convencionales de MMA se llevaban a cabo en solución a temperaturas entre 70 y 90° C. La presencia de solventes es necesaria para solubilizar al PMMA en crecimiento, el cual tiene una temperatura de transición vítrea, $T_g \approx 120^\circ$ C. La polimerización en solución ayuda también a mantener la concentración de especies radicales crecientes baja. Bajo condiciones comparables, la ATRP mediada por complejos de cobre para el MMA presenta una constante de equilibrio más alta que en el caso del estireno o metilacrilato. Como resultado, diluciones mayores y concentraciones catalíticas menores deben ser usadas para la polimerización de MMA.

La etapa de iniciación juega un papel importante en la ATRP de MMA. Los mejores iniciadores comprenden cloruros de sulfonilos y 2-halopropionitrilo ya que estos iniciadores tienen constantes de velocidad de iniciación aparente lo suficientemente grandes ($k_i^{app} = K_{eq}^o k_i$). PMMA bien definido ha sido preparado en el rango de pesos moleculares de 1000-200,000. Algunos otros iniciadores, incluyendo metanos multiclorados, α -cloroésteres, α -clorocetonas, y α -bromoésteres, han sido estudiados para la ATRP mediada por rutenio de MMA. Los iniciadores CCl_3COCH_3 , $CHCl_2COPh$ y dimetil 2-bromo-2,4,4-trimetilglutarato han sido también utilizados para sintetizar PMMA con pesos moleculares controlados y bajas polidispersidades ($M_w/M_n = 1.1 \approx 1.2$). Se debe hacer notar que algunos de estos iniciadores son demasiado activos para los sistemas catalíticos basados en cobre y pueden presentarse tanto reacciones de terminación como reacciones paralelas.

Otros ésteres metacrilatos polimerizados mediante ATRP incluyen n-butilmetacrilato, 2-(dimetilamino)etilmetacrilato (DMAEMA), 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), ésteres metacrílicos fluorados, ácido metacrílico, etc.

1.2.2.1.5 INICIADORES

El papel principal del iniciador es determinar el número de cadenas poliméricas crecientes. En ATRP, los haluros de alquilo (R-X) son típicamente usados como iniciadores. Para obtener polímeros bien definidos con distribuciones angostas de peso molecular, el grupo haluro (X), debe rápida y selectivamente migrar entre la cadena creciente y el complejo del metal de transición, además de esto cuando X es un bromuro o cloruro, el control sobre el peso molecular es mejor. Los yoduros son adecuados para la polimerización de acrilatos en ATRP mediada por cobre, también pueden ser utilizados para la síntesis de estirenos mediante ATRP con complejos de rutenio. Algunos pseudohalógenos, específicamente tiocianatos y tiocarbamatos son igualmente efectivos para la polimerización de acrilatos y estirenos.

La etapa de iniciación debe ser rápida y cuantitativa con un buen iniciador y una propia selección del grupo R. Cualquier haluro de alquilo con sustituyentes activos en el carbono α , como grupos arilo, carbonilo o alilo, pueden potencialmente usados como iniciadores para ATRP, compuestos polihalogenados (por ejemplo CCl_4 y CHCl_3), y compuestos con débiles enlaces R-X, como N-X, S-X y O-X, pueden también ser utilizados como iniciadores. Cuando parte del iniciador se une a una macromolécula, se forman entonces macroiniciadores, y pueden ser usados para sintetizar copolímeros en bloque o injerto. Sin embargo, la eficiencia de la copolimerización en bloque o injerto podría ser baja si la constante de velocidad aparente de propagación copolimérica es más pequeña que la propia de la homopolimerización.

Debe considerarse que los enlaces R-X pueden sufrir rupturas tanto homolíticas como heterolíticas (causantes de reacciones paralelas), ambas dependen principalmente de la estructura del iniciador y de la elección del sistema catalítico.

1.2.2.1.5.1 α -HALOÉSTERES

Varios α -haloésteres han sido empleados para iniciar procesos ATRP controlados. En general, los α -haloisobutiratos favorecen de mejor manera la iniciación de radicales que los α -halopropionatos ya que la estabilización de los radicales generados tras la etapa de la abstracción del halógeno es mejor. Así, una iniciación más lenta ocurrirá generalmente si los α -halopropionatos son usados para iniciar la polimerización de metacrilatos. En contraste, los α -bromopropionatos son buenos iniciadores para la ATRP de acrilatos debido a su estructura similar.

α -haloésteres con varios grupos funcionales pueden ser fácilmente preparados a través de una simple reacción de esterificación de los haluros ácidos apropiados. Ya que ATRP puede tolerar muchos grupos funcionales, polímeros con extremos funcionales bien definidos han sido preparados sin la necesidad de reacciones de protección adicionales. Una variedad de funcionalidades, como: hidroxilo, epoxi, alil, vinil, α -lactona, y ácido carboxílico, han sido introducidos dentro del extremo α del polímero mediante el uso de un iniciador funcional.

α -haloésteres polihalogenados ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ y $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$) pueden también ser usados como iniciadores para la ATRP de MMA catalizada por $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Al}(\text{OiPr})_3$. Mezclas de derivados ésteres y benzoilos como el metil α -bromofenilacetato son adecuados para la polimerización en solución acuosa de 2-(dimetilamino)etilmetacrilato.

1.2.2.1.5.2 IMPORTANCIA DE LA ESTRUCTURA DEL INICIADOR EN ATRP

Dos parámetros son importantes para obtener un sistema iniciador exitoso de ATRP:

(1) la iniciación debe ser rápida en comparación con la propagación; y (2) la probabilidad de que ocurran reacciones paralelas debe ser minimizada. El principal factor que determina las constantes de velocidad globales son las constantes de equilibrio así como las constantes de velocidad absolutas de adición.

Existen algunas generalidades que se deben tomar en cuenta al momento de elegir un iniciador:

El orden estabilizador del grupo funcional en el iniciador es $\text{CN} > \text{C}(\text{O})\text{R} > \text{Ph} > \text{C}(\text{O})\text{OR} > \text{Cl} > \text{Me}$. Grupos funcionales múltiples pueden incrementar la

actividad del haluro de alquilo, como por ejemplo el tetracloruro de carbono, derivados benzidrilos y malonatos. Los haluros de alquilo terciarios son mejores iniciadores que los secundarios, los cuales a su vez son mejores que los primarios, lo que ha sido confirmado por mediciones recientes de las constantes de velocidad de activación. Los cloruros de sulfonilo proveen una iniciación mucho más rápida que la propagación.

El orden general de la fuerza en el enlace en los haluros de alquilo es $R-Cl > R-Br > R-I$. Así, los cloruros de alquilo deben ser los iniciadores menos eficientes y los yoduros de alquilo los más eficientes. Sin embargo, el uso de los yoduros de alquilo requiere precauciones especiales ya que son sensibles a la luz, pueden formar complejos metálicos de baja estabilidad (por ejemplo CuI_2 que es termodinámicamente inestable y no ha sido separado), el enlace $R-I$ puede sufrir una ruptura heterolítica, lo que provocaría la existencia de reacciones de transferencia degenerativa en los procesos ATRP. Por mucho, el bromo y el cloro son los halógenos más frecuentemente utilizados. En general, el mismo halógeno es usado en el iniciador y en la sal metálica ($RBr/CuBr$); sin embargo, el intercambio del halógeno puede en un momento dado producir un mejor control en la polimerización. En un sistema haluro-iniciador mezclado, $R-X/M_t-Y$ ($X, Y=Br$ o Cl), las cadenas poliméricas en masa son terminadas por el cloruro debido al enlace alquilo-cloro más fuerte. La velocidad de iniciación se incrementa con relación a la propagación y el 2-bromoisobutirato de etilo/ $CuCl$ producirá una polimerización mejor controlada de MMA en comparación con el uso del 2-bromoisobutirato de etilo/ $CuBr$. El intercambio de halógenos también permite el uso de haluros de alquilo con menor reactividad en la polimerización de monómeros con constantes de equilibrio aparentemente más altas. Esto es especialmente importante para la formación de copolímeros en bloque. Algunos pseudohalógenos son usados en ATRP, pero por ejemplo la iniciación usando tiocianato de benzilo es demasiado lenta tanto para estireno y MA, y los valores de M_n son más altos que los obtenidos teóricamente. Los mejores resultados se obtienen cuando haluros de alquilo son usados como iniciadores y el $CuSCN$ como el catalizador, con esto la similitud entre los pesos moleculares teóricos y experimentales es mucho mayor. $M_w/M_n = 1.15 \approx 1.30$.

Una iniciación exitosa en ATRP depende básicamente en la elección del catalizador. Por ejemplo, el 2-bromoisobutirofenona inicia la polimerización controlada de MMA cuando esta

es catalizada por complejos de rutenio o níquel, a diferencia de los procesos ATRP catalizados por cobre, en donde su efectividad es nula, esto debido a la reducción del radical electrofílico por el cobre(1) ya que los catalizadores de cobre presentan potenciales de oxidación menores.

El método y el orden de la adición de reactivos pueden ser cruciales. Por ejemplo, la adición lenta del iniciador cloruro de benzidrido en la ATRP de MMM catalizada por $\text{CuCl}(\text{dNbpy})_2$ genera una concentración instantánea menor de radicales benzidrilos y así se reduce la velocidad de terminación entre los radicales. El sistema 2-bromomalonato de dietilo/ CuBr inicia la ATRP de estireno y permite el control sobre está, el catalizador es agregado lentamente a la solución monómero/iniciador, evitando la potencial reducción de los radicales malonilos por reacción con el complejo de cobre. Sorprendentemente, los sistemas catalíticos heterogéneos ofrecen una etapa de iniciación más eficiente que los sistemas homogéneos cuando son usados haluros de alquilo muy reactivos, gracias a la disolución lenta del catalizador y por tanto una concentración instantánea menor. Como ejemplo el CCl_4 es un buen iniciador para el estireno y MMA con $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ como catalizador, pero no lo es con el sistema catalítico homogéneo $\text{CuBr}(\text{dNbpy})_2$. La eficiencia del iniciador se incrementa cuando la solución catalítica es agregada lentamente a la solución de iniciador.

1.2.2.1.6 CATALIZADORES

Quizás el componente más importante en la técnica ATRP es el catalizador. El es la clave para ATRP ya que determina la posición del equilibrio en la transferencia de átomo y la dinámica de intercambio entre las especies durmientes y activas. Existen varios prerrequisitos para que un catalizador complejo de metal de transición sea efectivo:

- * El elemento metálico debe tener por lo menos dos estados de oxidación fácilmente accesibles separados por un electrón.
- * El elemento metálico debe ser razonablemente afín hacia el halógeno.
- * La esfera de coordinación alrededor del metal debe ser flexible en reacciones de oxidación, para posicionar selectivamente al (pseudos)halógeno.
- * La unión del complejo entre el ligando y el metal debe ser relativamente fuerte.

* Eventualmente la posición y la dinámica del equilibrio de ATRP deben ser apropiados para un sistema en particular. Para diferenciar a ATRP de la polimerización convencional iniciada por reacciones redox y inducir un proceso controlado, el metal de transición oxidado debe rápidamente desactivar las cadenas poliméricas en crecimiento para formar especies durmientes. Una gran variedad de complejos de transición metálicos han sido estudiados en como catalizadores para ATRP.

1.2.2.1.6.1 COBRE

Los catalizadores basados en cobre presentan rendimientos superiores para ATRP en términos de su versatilidad y bajo costo. De acuerdo a sitio web *SciFinder Scholar* más del 80% de las publicaciones sobre ATRP han empleado sistemas catalíticos de cobre. Estirenos, ésteres y amidas de metacrilatos y acrilonitrilo han sido polimerizados exitosamente usando ATRP catalizada por cobre. El primer sistema catalítico de cobre para ATRP fue reportado en 1995. Inicialmente, haluros cuprosos en presencia de tres especies equivalentes de bpy fueron usados como catalizadores. Polimerizaciones controladas con un incremento lineal del peso molecular con la conversión han sido logradas para estireno, MA, MMA y acrilonitrilo. Las polidispersidades obtenidas fueron realmente angostas ($M_w/M_n = 1.2 \approx 1.5$) y polímeros con pesos moleculares debajo de 100 000 fueron preparados con un buen control.

Varios ligantes polidentados, como el fenantrolino y sus derivados 2,2'-sustituidos, 6'2''-tert-piridina y piridineiminas han sido usados para la ATRP mediada por cobre. Las aminas multidentadas alifáticas como ligandos, ya sean lineales o ramificadas reducen grandemente el consto del catalizador e incrementan dramáticamente la velocidad de polimerización mientras mantienen un buen control.

Respecto a las aminas picolil multidentadas, las cuales pueden ser fácilmente preparadas, estas permiten la modificación del sistema catalítico y promueven la polimerización controlada de estireno y (meta)acrilatos. Los ligandos ramificados como el Me₆TREN y TPMA, pueden ser usados con los catalizadores de ATRP más reductores.

Los catalizadores de cobre(I) se desempeñan de mejor manera con configuraciones tetraédricas o cuadrangular plana, presentes en complejos catiónicos con ligandos tetradentados o con dos ligandos bidentados. Por otro lado el cobre(II) forma estructuras trigonales bipiramidales con ligandos tetradentados o con dos ligandos bidentados.

Otros contraiones diferentes a los haluros han sido usados de igual manera, cuando carboxilatos cuprosos como el acetato cuproso (CuOAc) son usados, la velocidad de polimerización se incrementa considerablemente; sin embargo, este incremento esta acompañado por la pérdida de control en el peso molecular así como variaciones en la polidispersidad. La adición de pequeñas cantidades de haluros de Cu(II) o Cu(I) al carboxilato cuproso permite una síntesis mejor controlada de estireno, pero manteniendo una velocidad alta de polimerización. Un comportamiento similar en la velocidad de polimerización se observa en la ATRP de MA catalizada por $\text{CuPF}_6(\text{dNbpy})_2$. El tiocianato de cobre ha sido utilizado en polimerizaciones de estireno, acrilatos y MMA. Más recientemente, sistemas del tipo CuYbpy donde Y=O, S, Se, Te se han aplicado a la ATRP de MMA en conjunción con haluros de alquilo.

1.2.2.1.7 LIGANDOS

Los objetivos principales de un ligando son solubilizar la sal del metal de transición en el medio orgánico y ajustar el potencial redox y la halogenofilicidad del elemento metálico, formando un complejo con una apropiada reactividad y dinámica para la transferencia de átomo. El ligando debe formar un complejo con el metal de transición mediante una fuerte unión. El ligando debe también permitir la expansión de la esfera de coordinación y debe ser selectivo hacia la transferencia de átomo sin promover otras reacciones.

1.2.2.1.7.1 LIGANDOS CON NITRÓGENO EN SU ESTRUCTURA

Los ligandos en cuya estructura se encuentra el nitrógeno han sido usados en ATRP mediada por fierro y cobre. En ATRP mediada por cobre los ligandos a base de nitrógeno trabajan de buena manera. En contraste, los ligandos con azufre, oxígeno o fósforo son menos efectivos debido a sus efectos electrónicos inadecuados o enlaces desfavorables, sin embargo, su combinación puede producir una buena catálisis.

Tanto los ligandos bidentados (dNbpy) como monodentados $[N(nBu)_3]$ han sido aplicados en ATRP mediada por hierro. En la ATRP basada en cobre; la química de coordinación del complejo del metal de transición afecta grandemente la actividad catalítica. Mientras que los ligandos monodentados son adecuados para la mayoría de las sales de metales de transición, estos no permiten el control de la ATRP mediada por cobre, para la cual una variedad de ligandos de nitrógeno multidentados han sido desarrollados. Los efectos electrónicos e históricos de los ligandos son importantes. La reducción de la actividad catalítica o eficiencia se observa cuando existe un impedimento histórico excesivo alrededor del elemento metálico o si el ligando tiene sustituyentes aceptores de electrones. Xia y col. (2001) estudiaron el efecto de diferentes ligandos empleados en ATRP mediada por cobre, concluyendo los siguientes puntos:

- a) La actividad en ATRP de los ligandos basados en N_2 decrece con el número de sitios de coordinación: $N_4 < N_3 < N_2 < N_1$ y con el número de enlaces en los átomos de carbono: $C_2 > C_3 > C_4$.
- b) La actividad también decrece en el siguiente orden: $R_2N- \approx Pyr- > R-N= > Ph-N= > Ph-NR-$,
- c) La actividad es generalmente más alta para sistemas cíclicos que para los lineales.

Los ligandos pueden participar en reacciones paralelas. Por ejemplo, Kubisa y col. (2000) estudiaron la ATRP de varios acrilatos bajo condiciones en que polímeros de bajo peso molecular ($M_n=2000$) fueron obtenidos usando concentraciones relativamente altas de catalizador. Algunos análisis MALDI TOF de las muestras de polímero separadas en diferentes etapas de la polimerización, revelaron que en el curso de la polimerización macromoléculas potencialmente activas con extremos bromuros fueron gradualmente convertidas en macromoléculas inactivas eliminando dichos extremos, por lo que se pensó de una posible transferencia de cadena hacia el ligando de amina alifática. Adicionalmente aminas y fosfuros pueden reaccionar con haluros de alquilo mediante reacciones de sustitución nucleofílica, con la eliminación de HX a través del proceso de Hoffman. Por ejemplo, el 2-bromopropionato de metilo reacciona con n-butyl amina a $25^\circ C$ en DMSO con una constante

de velocidad de reacción $k=0.0046 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; la reacción con aminas terciarias es más lenta por lo que la formación de complejos entre aminas y CuBr es despreciable.

1.2.2.1.8 ADITIVOS

ATRP es tolerante a gran variedad de grupos funcionales. Por ejemplo, la adición de agua, alcoholes alifáticos o compuestos polares en la ATRP mediada por cobre tiene efectos nulos sobre el control de la polimerización. El mismo fenómeno se ha observado para ATRP basada en rutenio y alcóxidos de aluminio. Tomando ventaja de esta gran tolerancia, polímeros funcionales bien definidos pueden ser sintetizados por ATRP sin la necesidad de proteger o desproteger funcionalidades. Estas observaciones excluyen la presencia de intermediarios iónicos u órganocuprosos en ATRP. Sin embargo, la adición de piridina o PPh_3 en sistema mediado por cobre ocasiona un considerable decremento en la velocidad de polimerización y un incremento en la polidispersidad; presumiblemente debido a la competencia con el ligando por los sitios de coordinación sobre el metal o la formación de complejos menos activos.

ATRP es moderadamente sensible al oxígeno. La polimerización proseguirá en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno, ya que este puede ser exitosamente atrapado por el catalizador, el cual está presente en concentraciones mucho más altas que los radicales en crecimiento, pero esta oxidación del catalizador reduce la concentración de catalizador y afectará el transcurso de la polimerización. En algunos casos, el oxígeno puede producir peróxidos que pueden en un momento dado catalizar la reacción. La polimerización de metacrilatos en presencia de oxígeno y complejos de Cu(I) o Cu(II) ha sido reportada produciendo polímeros de alto peso molecular y polidispersidades bajas. En otros casos la presencia de aditivos puede acelerar la ATRP, y la polimerización puede llevarse a cabo con una cantidad reducida de catalizador. Un ejemplo es la adición de Cu(0), el cual reduce el exceso de Cu(II), que es generado en su mayoría durante la etapa previa de polimerización a través de la terminación irreversible de radicales, formando in situ Cu(I) mediante un simple proceso de transferencia de electrón. Este proceso reduce la concentración de Cu(II) y simultáneamente incrementa el contenido de Cu(I).

Haddleton y colaboradores investigaron la ATRP de MMA catalizada por complejos de CuBr/N-alkil-2-piridilmetanimina usando varios fenoles como aditivos y observaron un pequeño incremento en la velocidad de polimerización.

Un incremento similar en la velocidad de polimerización se observa cuando ácidos carboxílicos son agregados en la polimerización de MMA catalizada por N-n-butil-2-piridilmetanimina/CuBr. Aunque la velocidad de polimerización aumenta progresivamente las polidispersidades también se ven afectadas negativamente.

La presencia de ácidos de Lewis, como alcóxidos de aluminio, es esencial para la polimerización controlada de MMA catalizada por $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. El compuesto de aluminio puede activar la polimerización mediante la coordinación del grupo carbonilo del extremo de la cadena polimérica y el monómero.

1.2.2.1.9 SOLVENTES

Los procesos de ATRP pueden llevarse a cabo ya sea en masa, solución o en sistemas heterogéneos (emulsión, suspensión). Varios solventes como benceno, tolueno, anisol, éter difenílico, acetato de etilo, acetona, dimetil formamida (DMF), alcohol, agua, dióxido de carbono y muchos otros han sido usados en la polimerización de diferentes monómeros. Un solvente es algunas veces necesario, especialmente cuando el polímero es insoluble en su monómero (poliacrilonitrilo). ATRP ha sido llevada a cabo bajo condiciones heterogéneas en (mini)emulsión, suspensión o dispersión. Muchos factores afectan la elección del solvente. La transferencia de cadena hacia el solvente debe ser mínima. Además las interacciones potenciales entre el solvente y el sistema catalítico deben ser consideradas. El envenenamiento del catalizador por el solvente (ácidos carboxílicos o fosfuros en ATRP mediada por cobre) y las reacciones paralelas provocadas por el solvente, como la eliminación de HX de haluros de alquilo, la cual es más común en solventes polares debe ser minimizada.

La posibilidad de que la estructura del catalizador sea afectada por la presencia de algunos solventes debe también considerarse. Por ejemplo, cuando la ATRP de n-butil acrilato con $\text{CuBr}(\text{bpy})_3$ como catalizador es efectuada en carbonato de etileno, se observa un incremento

en la velocidad de reacción, el cual puede deberse a un cambio estructural de una especie dimérica de Cu(I) presente en masa a una especie monomérica Cu(I) en el carbonato de etileno.

1.2.2.1.10 TEMPERATURA Y TIEMPO DE REACCIÓN

La velocidad de polimerización en ATRP se incrementa con un aumento en la temperatura debido al incremento en la constante de velocidad de propagación de radicales así como en la constante de equilibrio de la transferencia de átomo. Como resultado de la energía de activación más alta en la propagación de radicales que en la terminación de radicales, relaciones k_p/k_t más altas y un mejor control (carácter viviente) se observarán a altas temperaturas. Sin embargo, la presencia de reacciones de transferencia de cadena y otras reacciones paralelas llega a ser más evidente a altas temperaturas.

En general, la solubilidad del catalizador se incrementa a temperaturas elevadas, pero la descomposición del catalizador puede de igual manera ocurrir con un incremento desproporcionado en la temperatura. La temperatura óptima depende más que nada del monómero, el catalizador y el peso molecular que se desea obtener.

A concentraciones de monómero altas, la velocidad de propagación disminuye considerablemente, aunque la velocidad de alguna reacción paralela no cambia significativamente, la mayoría de ellas son independientes de la concentración del monómero. Tiempos de reacción prolongados provocarán la conversión casi completa del monómero, pero no incrementará la polidispersidad del polímero final no obstante estos pueden inducir la pérdida de grupos funcionales. Por tanto, con el fin de obtener polímeros con funcionalidades en sus extremos, o cuando un primer polímero va a ser usado para la síntesis subsiguiente de copolímeros en bloque, la conversión no debe exceder del 95% (Matyjaszewski y Davis, 2002)..

1.2.2.1.11 COPOLÍMEROS CON POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO

Debido a la variedad de monómeros que pueden ser polimerizados mediante la polimerización radicalica por transferencia de átomo, y que algunos de ellos no pueden ser polimerizados por otros métodos, se pueden obtener nuevas clases de copolímeros en bloque, injerto, etc. Estos copolímeros en bloque pueden ser sintetizados mediante la adición secuencial en dos o más pasos de los monómeros.

La habilidad de los polímeros vivientes para continuar su crecimiento con la adición de moléculas de monómero, proporciona una excelente oportunidad para la preparación de copolímeros. Por ejemplo, si un polímero viviente con un extremo activo del monómero A puede iniciar la polimerización del monómero B, entonces un copolímero del tipo A-AB-B puede obtenerse. De otra forma, si ambos extremos del polímero A son activos, un copolímero del tipo B-BA-AB-B resultará.

En un principio, con cantidades dadas de dos monómeros capaces de formar polímeros vivientes, series de polímeros con composición y peso molecular constantes pero con modelos diferentes en su estructura pueden producirse variando la fracción y el orden de adición de cada monómero. Por ejemplo: la secuencia de las adiciones del monómero controla el número de bloques; las cantidades agregadas controlan la longitud de los bloques, el procedimiento es muy flexible, ya que se pueden crear una amplia gama de estructuras disponibles.

De esta manera los polímeros vivientes ofrecen un potencial en el desarrollo de nuevos sistemas poliméricos, como se muestra a continuación en la figura 1.5.


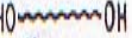





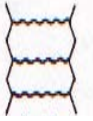


Polímero	Aplicación
1  Extremo funcional	Agentes dispersantes Síntesis de macromonómeros
2  Difuncional	Síntesis de elastómeros Extensión de cadena Agentes Entrecruzantes
3  Bloque AB	Agentes dispersantes Compatibilizador para mezclas de polímeros
4  Bloque ABA	Elastómeros termoplásticos
5  Injerto	Elastómeros Adhesivos
6  Peine	Elastómeros Adhesivos
7  Estrella	Buen control reológico Agentes reforzantes
8  Escalera	Plásticos de alta temperatura Membranas Elastómeros
9  Cíclico	Buen control reológico
10  Redes Amfifílicas	Polímeros biocompatibles

Figura 1.5. Aplicaciones potenciales de los polímeros vivientes.

1.3 COPOLÍMEROS INJERTO

Los copolímeros en injerto pertenecen a la clase general de copolímeros segmentados, los cuales son usados principalmente como materiales de alta resistencia al impacto, elastómeros termoplásticos, compatibilizantes o emulsificantes. El método de síntesis de “Injerto a través” (o método basado en un macromonómero) es uno de los procedimientos más simples para sintetizar copolímeros en injerto. Generalmente un monómero de bajo peso molecular es copolimerizado vía radicalica con un macromonómero funcionalizado (figura 1.6). Éste método permite la incorporación de varios monómeros dentro del esqueleto de una buena cantidad de macromonómeros. Además de esto es posible diseñar copolímeros en injerto bien definidos combinando los métodos de inserción y los procesos de polimerización vivientes. Esta combinación permite el control de la polidispersidad, funcionalidad, y composición de los

copolímeros sintetizados. La longitud de las cadenas de polímero injertadas así como su distribución y espaciamiento.

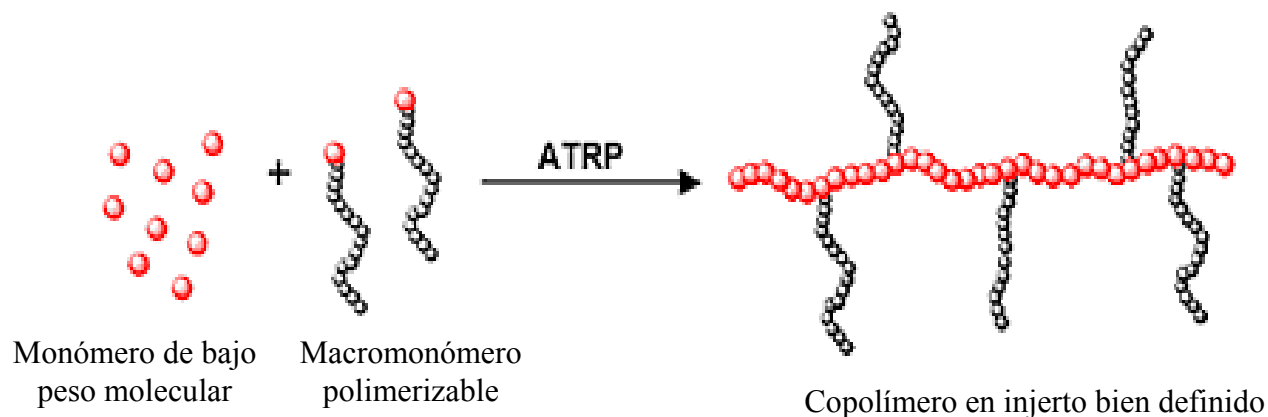


Figura 1.6. Método de copolimerización vía ATRP mediante el uso de un macromonómero.

1.3.1 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS INJERTO

A la fecha, la mayoría de las técnicas que son usadas para la síntesis de copolímeros en injerto sobre celulosa y varios de sus derivados se basan en métodos de polimerización por radicales libres. En estos los sitios generadores de radicales libres en crecimiento son producidos a lo largo del esqueleto de la celulosa ya sea por medios químicos o mediante irradiación. En presencia de monómeros vinílicos, las cadenas de polímero crecen desde estos sitios a través de reacciones de injerto. Las mayores desventajas de estos métodos son: (a) la degradación de las cadenas del esqueleto de celulosa durante la formación de los sitios de crecimiento de los radicales libres injertados, (b) la presencia de una cantidad considerable de celulosa no injertada en el producto final, (c) pocas cadenas injertadas y muy largas (de alto peso molecular, (d) pobre control sobre el proceso de inserción, selectividad, pesos moleculares, distribuciones de pesos moleculares, propiedades y otras características de los copolímeros en injerto, (e) grandes cantidades de homopolímero formado y las dificultades asociadas con su eliminación y (f) que la preparación de copolímeros en injerto, con injertos formados por bloques de dos o más monómeros es casi imposible debido a la nula reactividad que presentan los grupos finales de las cadenas de polímero. Por tanto, los copolímeros en injerto sobre celulosa sintetizados mediante la polimerización convencional de radicales libres tendrán estructuras indefinidas y presentarán pobres propiedades, que quizás no mejoren en gran

medida la compatibilidad y actividad interfacial de las fibras de celulosa para su uso en la elaboración de composites.

Los métodos de polimerización viviente son una alternativa atractiva para solucionar algunos de los problemas ya mencionados de los sistemas convencionales de polimerización. Estos métodos permiten la síntesis de polímeros injertados bien definidos con pesos moleculares predeterminados y polidispersidades angostas, generando así la oportunidad de modificar las propiedades superficiales de la celulosa hacia los estándares requeridos. Las reacciones de inserción controladas sobre celulosa mediante polimerización catiónica o aniónica han sido reportadas anteriormente. Estos métodos se basan en la técnica de “injerto hacia”, en la cual un polímero presintetizado se une al esqueleto de celulosa. Sin embargo esta técnica tiene limitaciones debido al impedimento histérico, ya que los polímeros preformados presentan una difusión limitada hacia la superficie de celulosa, provocada por el amontonamiento de las cadenas injertadas. Como resultado, la velocidad y la densidad del injerto resultan muy bajas.

Además de esto, las condiciones experimentales requeridas en una polimerización iónica son muy estrictas (bajas temperaturas, reactivos con altas purezas, atmósfera inerte y condiciones anhidra (no presencia de agua). Recientemente, las técnicas de polimerización radicalica viviente como la polimerización mediada por nitróxidos y la polimerización radicalica por transferencia de átomo (NMP y ATRP por sus siglas en inglés respectivamente) han sido usadas para injertar cadenas de polímeros sobre superficies de celulosa o sus derivados de manera controlada. Aunque ambos métodos tienen muchos aspectos positivos con respecto a la síntesis de copolímeros en injerto con estructuras bien definidas, las desventajas generales son temperaturas de reacción elevadas y un rango limitado de monómeros polimerizables en el caso de NMP y la contaminación del producto final por coloración debido al complejo catalítico ligando/metal en el caso de ATRP. (Roy y col. 2005).

1.3.2 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN INJERTO MEDIANTE ATRP

El uso de la técnica de ATRP para sintetizar copolímeros en peine e injerto a base de iniciadores unidos covalentemente a las superficies de los materiales ha sido probado y es de particular interés en áreas como biomateriales, microelectrónica y composites con fibras como

refuerzo, donde el control de las propiedades superficiales es de suma importancia. las superficies que han sido modificadas mediante ATRP, incluyen óxido de aluminio, silicio, sílica, oro y varios sustratos porosos. En 1998, **Jankova y col.** introdujeron el término “superficie iniciada por ATRP” y mostraron que el poliestireno puede ser altamente injertado a microsferas de polidivinil benceno modificadas con grupos iniciadores propios de ATRP. La formación de un enlace fuerte entre la superficie de un material y un polímero en crecimiento situado en ésta, combinada con un buen control en la longitud de cadena del polímero así como en su polidispersidad es difícil de lograr mediante polimerizaciones convencionales, pero factible con ATRP, lo que representa una de sus mayores ventajas.

Daly y col. (2001) fueron de los primeros investigadores en reportar una técnica de polimerización “viviente” controlada aplicada a la celulosa cuando ellos le injertaron poliestireno usando esteres intermediarios del tipo Barton además la polimerización del tipo ATRP fue mediada por nitróxidos.

Las reacciones de injerto mediante ATRP pueden llevarse a cabo en medio orgánico o acuosa con adición de calor o a temperatura ambiente. Usualmente el injerto por ATRP en solución orgánica es lento en comparación si se lleva a cabo en sistemas acuosos, aunque en estos últimos puede presentarse algunos problemas en el acomodo de los injertos.

(Teare y col. 2005)

1.3.3 PRINCIPALES MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN INJERTO

La síntesis de copolímeros en injerto puede llevarse a través de varias maneras:

- ❖ Reacciones de “Inserción desde”, por medio de la polimerización de injertos desde un macroiniciador con funcionalidad en algún grupo colgante.
- ❖ Procesos de “Inserción a través”, operando mediante homo- o copolimerización de un macromonómero.
- ❖ Reacciones de “Inserción hacia”, que ocurren cuando una cadena creciente se une a un esqueleto polimérico diferente.

Los primeros dos métodos han sido usados en conjunción con ATRP para el diseño de copolímeros en injerto.

En los procesos de “Inserción a través” la combinación de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos en un copolímero puede producir materiales que se absorban agua dramáticamente sin una previa reacción de entrecruzamiento.

1.3.4 MACROINICIADORES

Cuando una cadena polimérica contiene en su grupo final un átomo de halógeno activado, puede ser usado como iniciador ATRP, actuando como un macroiniciador.

Varios macroiniciadores han sido preparados vía diferentes métodos, incluyendo procesos catiónicos, aniónicos, de coordinación, radicales convencionales e inclusive procesos de policondensación.

Los iniciadores y macroiniciadores ATRP han sido inmovilizados sobre superficies de materiales permitiendo un crecimiento uniforme de cadenas poliméricas unidas a estas superficies.

1.3.5 INJERTOS SOBRE SUPERFICIES

El crecimiento de cadenas poliméricas en interfaces ha sido realizado mediante ATRP sobre superficies planas como sobre partículas esféricas, resultando polímeros innovadores con aplicaciones en los campos de litografía, lubricación, prevención de corrosión, reforzamiento de materiales o preparación de materiales para procesos de separación. En un proceso ATRP una molécula monofuncional de un iniciador puede ser unida a una superficie asegurando que, en ausencia de reacciones de transferencia de cadena o autoiniciación térmica, las cadenas pueden crecer exclusivamente sobre la superficie.

1.3.5.1 SUPERFICIES “INICIADAS” (MODIFICADAS) POR ATRP

Algunas propiedades interfaciales como la biocompatibilidad, humedecimiento, resistencia a la corrosión y fricción así como actividad antimicrobial pueden ser controladas modificando la superficie con materiales poliméricos. Debido a esto, la modificación de superficies puede ser

empleada para aplicaciones en áreas como: empaçado de alimentos, microelectrónica, litografía y biomateriales. Las películas de polímero pueden ser añadidas sobre las superficies de varias maneras, incluyendo la deposición o el rociado de una cubierta polimérica en solución. Alternativamente polímeros con extremos funcionales pueden ser injertados sobre las superficies, resultando con esto, copolímeros en injerto.

Muchas de las aplicaciones mencionadas requieren que la superficie de los materiales tenga estructuras y propiedades específicas. Como un ejemplo, la química de la superficie, su hidrofobicidad o topografía de biomateriales tradicionales son generalmente modificadas con polímeros en crecimiento que son injertados sobre la superficie del material. Generalmente los métodos usados para la modificación de superficies se clasifican en métodos de “Injerto hacia” o “Injerto desde”.

En los procesos de “Injerto hacia” cadenas presintetizadas son unidas a la superficie ya sea por fisisorción o por la formación de un enlace químico entre los grupos reactivos de la superficie y los grupos finales reactivos de las cadenas poliméricas. Este tipo de inserción es preferida para estudios básicos porque el tamaño de la cadena, su composición y arquitectura pueden ser rigurosamente controladas y su caracterización puede efectuarse antes de que el ensamble se lleve a cabo. Sin embargo, es difícil alcanzar una alta densidad de injerto, ya que a medida que las cadenas se insertan sobre la superficie, estas forman una capa que previene de manera más eficiente que cadenas subsecuentes se difundan sobre esta capa y se pueden unir alcanzando la superficie. También, estas capas injertadas en la superficie pueden ser arrancadas de ésta dependiendo de la afinidad de las cadenas con algún solvente.

Los procesos de “Injerto desde”, en los cuales el crecimiento de las cadenas se da desde la superficie, superan las limitaciones de los procesos “Injerto hacia” ya mencionadas. En esta técnica los iniciadores son depositados dentro del substrato y la polimerización se lleva a cabo desde la superficie modificada, generando cadenas poliméricas unidas a la superficie. En esta clase de procesos se puede utilizar una amplia variedad de técnicas de polimerización, incluyendo vía térmica, fotoiniciada, por radicales libres y radicalica controlada “viviente”.

(Rahane y col. 2005)

De igual manera cuando se tienen compositos a base de plásticos sintéticos y fibras naturales como elemento reforzante, la naturaleza hidrofílica de la celulosa permite una alta absorción de la humedad del medio ambiente provocando interacciones interfaciales débiles entre las fibras naturales y la matriz polimérica. Es por eso que una variedad de técnicas para la modificación de la superficie de plásticos han sido desarrolladas para mejorar la adhesión fibras de celulosa-polímero.

La polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), uno de los métodos más exitosos para polimerizaciones radicalicas controladas “vivientes”, ha sido recientemente aplicada para procesos del tipo “Injerto desde” capaces de modificar la superficie de la celulosa a través de la reacción de O-acilación con el iniciador bromuro de 2-bromo isobutirilo y polimerizaciones radicalicas subsecuentes de 2-hidroxietil metacrilato y 2-(dimetilamino) etil metacrilato. La técnica ATRP requiere condiciones de reacción poco rigurosas para la deposición química de iniciadores sobre la superficie de las fibras de celulosa que permitan preservar la estructura, morfología, biodegradabilidad y buenas propiedades mecánicas propias de la celulosa. (Q. Zhou y col. 2005)

1.3.6 SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN INJERTO VÍA RADIACIONES DE ENERGÍA

Algunas investigaciones se han realizado sobre el uso de radiación- γ de alta energía para la síntesis de copolímeros en injerto. Cuando los materiales poliméricos son expuestos a ese tipo de radiaciones; radicales, cationes y electrones libres pueden ser generados y así la formación de radicales libres sobre el esqueleto del polímero facilitará la formación de cadenas injertadas. La formación de radicales tras la exposición frente a este tipo de radiaciones es una técnica extremadamente conveniente desde el punto de vista que este proceso no requiere varias etapas para llevar a cabo una síntesis, los reactivos que se requieren son el polímero que va a ser injertado, el monómero y de ser necesario un solvente. Con esta versatilidad, muchos copolímeros en injerto diferentes han sido sintetizados para su uso potencial en muchas aplicaciones interesantes.

1.3.7 VENTAJAS DE LOS PROCESOS RADICALES CONTROLADOS "VIVIENTES" EN LA SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS EN INJERTO

La utilización de estos procesos, basados en radicales, para la copolimerización en injerto ofrece muchas ventajas. Con la localización estratégica de sitios apropiados a lo largo del esqueleto polimérico base, es posible la formación de macroradicales específicos. Una vez que la cadena polimérica comienza su crecimiento, esta puede propagarse de manera controlada para minimizar en una medida la transferencia de cadena en los extremos crecientes de la cadena (si la relación monómero/iniciador es lo suficientemente baja). Todas estas características mencionadas ayudarán a minimizar la homopolimerización. Un beneficio adicional de utilizar un mecanismo viviente de polimerización es que con un índice de polidispersidad más angosto en las cadenas de polímero injertadas, resultarán propiedades más uniformes y el desarrollo del entendimiento de las relaciones estructura-propiedad será más sistemático. (Jenkins y Hudson 2001)

1.3.8 APLICACIONES POTENCIALES DE COPOLÍMEROS EN INJERTO

Dentro de los sistemas poliméricos complejos que se conocen en la actualidad como los arreglos en estrella, bloque y arquitecturas dendríticas, la síntesis de copolímeros en injerto es un área importante dentro de la ciencia de los polímeros, la cual ha recibido una atención considerable últimamente.

Los copolímeros en injerto (figura 1.7) pueden ser descritos teniendo la siguiente estructura general (1), donde la cadena polimérica principal o esqueleto A, comúnmente llamado polímero tronco o base, tiene ramificaciones de cadenas poliméricas B's en diferentes puntos a lo largo de su longitud. La nomenclatura utilizada para describir la estructura (1), donde el polímero A es injertado con el polímero B, es *A-injerto-B* ó *A-g-B*, la *g* de *grafted* (injerto en inglés). Los copolímeros en injerto tienen una gran variedad de aplicaciones potenciales resultado de la amplia gama de propiedades disponibles que se tienen cuando cadenas poliméricas diferentes son conectadas para formar así una macromolécula ramificada de carácter híbrido.

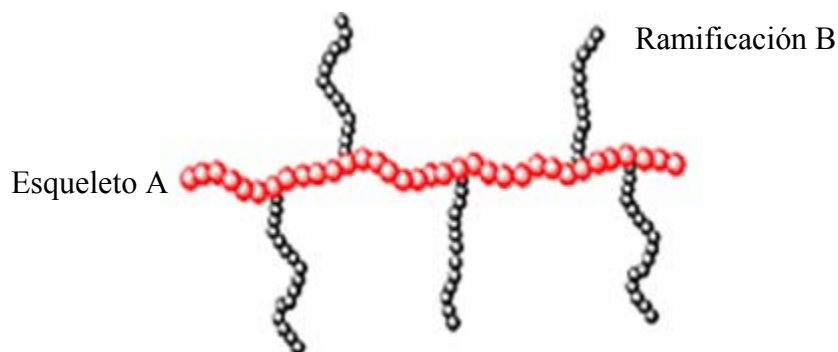


Figura 1.7. Copolímero en injerto bien definido

Debido a su influencia sobre la adhesión y fricción interfacial, los copolímeros en injerto presentan un tremendo potencial para el mejoramiento de las propiedades mecánicas de composites. Debido a que polímeros de diferente estructura química generalmente no son perfectamente compatibles, cuando son mezclados entre sí, las interfaces entre dos polímeros diferentes (poli**A** y poli**B**) presentes en un composite requieren algún tipo de adhesivo para aplicaciones donde se requiera una buena resistencia mecánica. Los copolímeros en injerto son ideales para estas situaciones. Cuando una macromolécula ramificada de carácter híbrido (poli**A**-g-poli**B**) se coloca en la interface entre el polímero A y el polímero B, las porciones respectivas del copolímero en injerto se difunden dentro de la porción de masa de los polímeros A y B respectivamente. Aunque seguirá presente la separación de fases entre las masas de polímero A y B, el copolímero en injerto localizado en la interface producirá un enlace más fuerte entre estas dos fases. Mediante la incorporación de pequeñas cantidades de poli(etil acrilato), (PEA)-g-poli(estireno), (PS) dentro de mezclas PEA/PS se incrementa la compatibilidad de estos materiales, resultando un incremento en su esfuerzo tensil debido a una mayor adhesión interfacial entre el PEA y el PS.

Algunos elastómeros comerciales tales como el poli(isobutileno-co-isopreno) o el hule de butilo presentan buenas propiedades como su baja permeabilidad al aire, pero sufren sin embargo la falta de compatibilidad con otros materiales poliméricos. El injerto de cadenas laterales de metil metacrilato dentro de la cadena polimérica del hule de butilo se ha llevado a

cabo como un intento para mejorar la compatibilidad interfacial para hacer posible su uso con otros elastómeros y plásticos. La producción de composites de madera u poliestireno enlazado con resinas de fenol formaldehído requieren todavía de un agente compatibilizante con el fin de unir de mejor manera a estos materiales muy diferentes. **Narayan y col.** observaron que la deposición de varios derivados de celulosa-g-poliestireno sobre la interface madera/poliestireno en presencia de resinas de fenol formaldehído mejoraban los esfuerzos de corte de dichos materiales.

Una aplicación interesante para los copolímeros en injerto en el área médica, donde se requiere una reducción en las fuerzas de fricción entre dos superficies diferentes, es la fabricación de dispositivos tubulares para exámenes o diagnósticos, los cuales son insertados en varios puntos del cuerpo humano. Por ejemplo, la superficie de películas de poli(uretano) injertada dimetil archilamida presenta una disminución considerable en su coeficiente de fricción cuando el substrato se encuentra en su estado totalmente hidratado.

1.3.8.1 COPOLÍMEROS EN INJERTO AMFIFÍLICOS

Principalmente los copolímeros en bloque amfifílicos compuestos de partes hidrofóbicas e hidrofílicas son usados en varias aplicaciones, por ejemplo: como agentes surfactantes, compatibilizadores y/o estabilizadores en mezclas de polímeros y dispersiones. (**Phan y col. 2005**)

Los copolímeros en injerto amfifílicos, los cuales están formados por segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos ensamblados perfectamente entre sí, son capaces de adherirse a cadenas poliméricas diferentes presentes en soluciones acuosas; este tipo de materiales han sido usados extensivamente tanto en investigación como desarrollo tecnológico. En el pasado varios polímeros amfifílicos han sido sintetizados vía ATRP y sus propiedades amfifílicas pueden ser bien controladas. Es por eso que se espera un diseño más extenso en el futuro siguiendo este proceso de polimerización.

Varios ejemplos han sido citados para mostrar el impacto que los copolímeros en injerto pueden tener al mejorar las propiedades de varios materiales de uso final.

Algunas otras aplicaciones de este tipo de copolímeros requieren la comprensión tanto de sus propiedades intramoleculares como intermoleculares. Estas relaciones propiedades/estructura son difíciles de obtener sino se lleva a cabo la síntesis y caracterización de dichos materiales.

No obstante de exhibir un buen control sobre el peso molecular de la cadena polimérica injertada, el problema principal que se presenta en el proceso de copolimerización por injerto (especialmente con los sistemas basados en radicales libres) es la formación simultánea del homopolímero. El homopolímero es esencialmente una cadena no insertada que tiene la misma estructura que las cadenas injertadas que crecen desde puntos del polímero base. Las principales fuentes de homopolímero resultan de la síntesis en las que no existe la formación de un macroradical y de la transferencia de cadena de los extremos de las cadenas injertadas crecientes. El homopolímero no solo es un desperdicio de monómero, sino que la separación de éste de los derivados en injerto es usualmente problemática, presentándose dificultades al realizar la caracterización de estos derivados. De hecho, la formación de homopolímero es la razón principal por la cual el potencial de los copolímeros en injerto no se ha desarrollado industrialmente por completo.

1.3.8.2 SURFACTANTE S

Los surfactantes, también conocidos como agentes compatibilizantes disminuyen la tensión superficial de un líquido facilitando su dispersión, así como la tensión interfacial entre dos elementos. El término surfactante proviene del término *surfactant* en inglés, el cual es una contracción de “**Surface active agent**” ó “Agente superficial activo”. Los surfactantes son usualmente compuestos orgánicos amfifílicos, ya que contienen tanto grupos hidrofóbicos en un extremo, como grupos hidrofílicos en el otro. Por lo tanto, los surfactantes son típicamente solubles en buena medida en solventes orgánicos y agua.

1.3.8.3 MATERIALES COMPOSITOS

Los materiales compósitos (o compósitos específicamente) son materiales de ingeniería que se obtienen a partir de dos o más materiales constituyentes que permanecen separados en un nivel macroscópico pero a la vez forman un solo componente. Existen dos tipos de estos materiales constituyentes: uno actúa como matriz y el otro como refuerzo (ver tabla 1.6). En un

composito se requiere al menos una porción (fracción) de ambos componentes. La matriz rodea y soporta al material reforzante manteniendo sus posiciones relativamente constantes. El refuerzo imparte sus propiedades específicas ya sean físicas, mecánicas, eléctricas, etc. para modificar las propiedades del elemento matriz. La sinergia entre ambos componentes permite que el material formado presente una combinación de propiedades mejoradas, las cuales son imposibles de obtener si se tuvieran los elementos por separado. Debido a la gran variedad de materiales disponibles que pueden ser usados como matriz o como refuerzo, el diseño potencial de compositos es increíble.

Tabla 1.6. Componentes de un material composito

Elemento matriz; Materiales en masa como: metales, cerámicas, polímeros.
Refuerzo; Fibras y partículas como: vidrio, carbón, Kevlar, boro, cerámica, agregados, metales, fibras naturales.
Interfase; entre la matriz y el refuerzo.

Un material composito es básicamente una combinación de dos o más materiales, cada uno de los cuales retiene sus propias propiedades distintivas. Generalmente el término composito es aplicado a materiales que se obtienen mediante la unión de dos o más materiales diferentes. El material resultante tiene las características que no son propias de sus componentes por separado. Comúnmente, los materiales compositos presentan una fase másica que es continua, llamada matriz; y otra fase dispersa, la cual es discontinua, llamada refuerzo.

A mediados de los años 60's, un nuevo grupo de materiales compositos, llamados materiales compositos avanzados o de ingeniería, comenzó a desarrollarse. Los compositos avanzados utilizan una combinación de resinas (polímeros sintéticos) y fibras naturales. Las fibras proveen al material de una alta rigidez, mientras que la matriz polimérica que rodea las fibras da forma a la estructura del composito.

El concepto fundamental en el diseño de compositos es que la fase continua (matriz) acepta una carga sobre su área superficial y la transfiere hacia al material reforzante, el cual por su naturaleza física puede soportar una mayor carga. Lo sobresaliente respecto a los compositos

es que existe un sinnúmero de materiales (matrices) con diferentes tipos de fibras, además de que estos se pueden combinar de muchas maneras para producir exactamente las propiedades deseadas para algún producto. Estos materiales fueron desarrollados y aplicados en la industria aeroespacial debido a que al compararlos con los metales que habían sido usados hasta entonces, presentaban características superiores como se gran rigidez en relación a su proporción dureza/peso. Esto indica que partes metálicas en muchas aplicaciones pueden ser sustituidas por partes más ligeras manufacturadas a base de compositos avanzados.

1.3.8.3.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPOSITOS

Ya que el material reforzante es la unidad que confiere la resistencia y dureza a los compositos, es conveniente clasificar los materiales compositos, de acuerdo a las características del elemento que actúa como refuerzo, dentro de uno de las siguientes tres categorías:

Fibras reforzantes: en este grupo de compositos, las fibras actuando como refuerzo primario aceptarán una gran parte de las cargas mecánicas, modificando las propiedades de una matriz.

Dispersiones reforzantes: en estos compositos, la matriz está presente en mayor cantidad que los demás materiales, por lo que la mayor parte del esfuerzo mecánico estará sobre ésta.

Partículas reforzantes: en esta clase de compositos las cargas mecánicas son compartidas por una matriz y materiales en forma de partículas.

1.3.8.3.2 COMPOSITOS A BASE DE FIBRAS REFORZANTES

La fibra de vidrio es quizás el composito de fibra reforzada más utilizado, aunque recientemente otros compositos epoxidados avanzados a base de carbono han sido desarrollados. Las fibras pueden estar presentes en formas largas y continuas, pero también pueden tomar formas discontinuas, como partículas, láminas, ondas o pequeños tubos. Las fibras son usualmente combinadas con matrices o grupos de materiales dúctiles, como metales o polímeros, a los cuales las fibras confieren una mayor dureza y rigidez, otra alternativa es combinar las fibras con materiales frágiles y quebradizos como la cerámica para incrementar su resistencia al impacto. La relación longitud/diámetro de la fibra, la intensidad de los enlaces

entre la fibra y el material, y la cantidad de fibra presente son variables que afectan las propiedades mecánicas finales.

Las fibras que generalmente actúan como refuerzos son:

VIDRIO: El vidrio es la fibra más utilizada debido a su bajo costo, fuerza tensil alta y una densidad relativamente baja (2.5g/cm^3) y se usa frecuentemente para reforzar polímeros sintéticos.

GRAFITO: En los compositos diseñados recientemente, denominados compositos avanzados, las fibras de carbono son el material ampliamente utilizado. El carbono es un elemento muy ligero, con una densidad cercana a los 2.3 g/cm^3 y su dureza es considerablemente más alta que la propia del vidrio

POLÍMEROS: Los fuertes enlaces covalentes presentes en los polímeros pueden mejorar en buena medida las propiedades de materiales, cuando cadenas de alto peso molecular se alinean o injertan a lo largo del cuerpo de este.

CERÁMICA: Las fibras hechas a base de materiales como la alúmina y la silica presentan grandes ventajas cuando se utilizan en aplicaciones a altas temperaturas o cuando el ambiente puede ocasionar problemas en la estructura de materiales debido a la humedad, acidez, etc. Las fibras cerámicas tienen pobres propiedades mecánicas por lo que en la mayoría de sus aplicaciones están presentes en forma de partículas.

1.3.8.3.3 COMPOSITOS CON DISPERSIONES REFORZANTES

En esta clase de compositos, pequeñas partículas del orden desde 10^{-5} mm hasta 2.5×10^{-4} mm en su diámetro son agregadas dentro de la matriz de un material. Estas partículas ayudarán a esta matriz a resistir deformaciones, lo que hace al material más duro y fuerte.

1.3.8.3.4 COMPOSITOS CON PARTÍCULAS COMO REFUERZOS

Las partículas presentes en estos compositos son más grandes que las que actúan en los compositos con dispersiones como refuerzos. En este caso las partículas son usadas para incrementar el módulo y disminuir la ductilidad de la matriz. Un ejemplo de esta clase de

compositos es una llanta de automóvil, la cual tiene partículas de carbono en una matriz de polímero elastómero (poliisobutileno). Los compositos con partículas reforzantes tienen un costo menor que los compositos a base de fibras. En las matrices poliméricas, las partículas son agregadas mientras el polímero es fundido en un extrusor o inyector durante el procesamiento del polímero.

1.3.8.4 APLICACIONES BIOMÉDICAS

La comprensión y el control de las interacciones entre materiales biológicos y sintéticos son de gran importancia para el desarrollo de nuevos materiales para varias aplicaciones biomédicas y bioanalíticas, incluyendo por ejemplo: injertos vasculares y microarreglos proteínicos. Una estrategia atractiva se basa en la aplicación de una delgada capa de polímero biológicamente inerte, que puede subsecuentemente ser usada como plataforma para introducir moléculas biológicamente activas. De entre todos los métodos disponibles para producir cubiertas delgadas de polímeros, las polimerizaciones sobre superficies modificadas son particularmente atractivas. Especialmente el uso de técnicas de polimerización radicalica controlada como NMRP, RAFT y ATRP permite un control preciso sobre el grosor, composición y densidad de la capa de polímero (injerto). Mientras que el proceso de injerto químico o fisisorción de cadenas poliméricas sobre una superficie sufre impedimento histérico, el cual limita la densidad de injerto, la polimerización sobre superficies iniciadas permite obtener injertos de cadenas poliméricas altamente densos (Klok y col. 2005).

1.3.8.4.1 IMPLANTES SUSTITUTOS DE TEJIDOS

Cuando un biomaterial polimérico se implanta dentro de tejidos vivos, la topografía de su superficie así como sus características químicas son variables que afectarán su desempeño y estas deben ser tales para que el cuerpo humano tenga una respuesta favorable hacia el material injertado. Debido a la fuerte demanda por implantes biomédicos seguros, hoy en día existe la necesidad creciente de desarrollar técnicas viables para la modificación superficial de polímeros convencionales. La modificación química de una superficie permite llevar a cabo mejoras en su capacidad de adsorción y ofrece un sinnúmero de posibilidades para funcionalizar esta superficie, generalmente la modificación se realiza mediante la deposición de moléculas bioactivas (colágeno, péptidos, etc), con lo que se pueden alcanzar propiedades

biomédicas deseadas. La topografía de los implantes es también un aspecto importante, ya que un patrón bien definido sobre una superficie, puede inducir reacciones celulares, incluyendo activación celular, orientación en el crecimiento celular y la facilidad para la unión celular.

Con el paso de los años algunas estrategias para la modificación covalente de superficies poliméricas han sido reportadas. La mayoría de los métodos comunes se basan en técnicas de irradiación seguidas del injerto de soluciones de monómeros por fotoinserción, fotooxidación o tratamiento con plasma. No obstante algunos materiales biodegradables no pueden ser modificados por las técnicas ya mencionadas debido a su susceptibilidad a degradarse por insisiones de cadenas, irradiaciones, solventes o temperaturas bajas. **(Albertsson y col 2005)**.

El control de las propiedades fisicoquímicas de las superficies de un material es quizás la clave para el control de la interacción entre un material sintético y biomoléculas como proteínas o inclusive tejidos o células de organismos vivos. Algunas superficies son capaces de guiar la unión y el crecimiento de células sobre implantes, algunas otras facilitan la integración de células vivas gracias a nuevas tecnologías de microarreglos celulares usadas para el diagnóstico en medicina y farmacología. La mayoría de los intentos en estas áreas buscan desarrollar materiales, los cuales combinen buenas propiedades tanto en su superficie como en su cuerpo. Esto no siempre es una tarea fácil, una alternativa es escoger un material que posea propiedades internas óptimas como conductividad, módulos, etc. y entonces modificar la superficie exterior del material con una delgada capa (generalmente orgánica) que proteja al substrato y facilite la interacción con el ambiente biológico. Es evidente que la adhesión de esta cubierta a la superficie es la etapa crítica para la estabilidad del material sintetizado. La unión química de la película con la superficie pareciera ser la mejor manera de garantizar suficiente estabilidad en este respecto. **(Berchtold y col. 2005)**.

1.3.8.4.2 AGENTES BACTERICIDAS

Las superficies autoesterilizables tienen actualmente un gran número de aplicaciones. El producir estos materiales de manera más sencilla ha sido el objetivo de un sinnúmero de investigaciones en las décadas pasadas. Una variedad de técnicas han sido desarrolladas para el tratamiento de superficies que son más o menos efectivas. La mayoría de los métodos previos para la producción de superficies antimicrobiales han aplicado compuestos

antibacteriales a superficies de materiales o mezclado materiales antibacteriales y polímeros convencionales.

Los agentes antimicrobiales en forma líquida (forma convencional) tienen el problema inherente de toxicidad residual. Este problema puede ser resuelto si el agente antimicrobial es inmovilizado sobre la superficie de algún sustrato. Algunos métodos para inmovilizar agentes antimicrobiales sobre la superficie de varios sustratos han sido previamente estudiados por T. L. Vigo en 2001. Entre las técnicas para la funcionalización de superficies, las polimerizaciones de polímeros en peine sintetizados desde superficies inicializadas han sido ya usadas para modificar las propiedades superficiales de los sustratos, tales como humedecimiento, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y efecto antibacterial. Una de las ventajas de los polímeros en peine covalentemente unidos sobre los métodos de modificación de superficies (por ejemplo monocapas capaces de autoensamblarse) es su flexibilidad tanto química o mecánica. Aunado a esto un alto grado de posibilidades de síntesis que permiten la introducción de una amplia variedad de grupos funcionales. Un buen número de sales cuaternarias de amonio exhiben buenas propiedades bactericidas.

Algunos polímeros catiónicos cuaternizados pueden exhibir actividades antimicrobiales más altas que las de sus correspondientes monómeros u oligómeros de bajo peso molecular.

Además por su facilidad de recuperación, sería ventajoso inmovilizar macromoléculas antimicrobiales sobre sustratos sólidos. Varios métodos para funcionalizar superficies planas como el vidrio, polietileno de alta y baja densidad, polipropileno, nylon, polietilentereftalato y superficies de papel filtro, con polímeros a partir de vinilpiridina cuaternizados han sido reportados por Lin J. y col (2002) y por Cen L. y col. (2003). Para introducir grupos funcionales sobre la superficie de un sustrato vía polimerización por injerto sería deseable tener un buen control sobre la densidad de injerto, la polidispersidad y composición del injerto. La técnica ATRP tiene tolerancia con un rango amplio de monómeros funcionales y requiere condiciones experimentales menos severas que otros procesos de polimerización.

Recientemente, polímeros antimicrobiales han sido unidos directamente sobre superficies como vidrio y papel filtro vía superficie iniciada ATRP.

En aplicaciones antibacteriales el uso de microesferas tiene la ventaja de una mayor área superficial específica, facilidad de dispersión y empaqueo (en aplicaciones de columnas empacadas), y facilidad de recuperación y manejo en comparación con nano- o submicroesferas. Además las microesferas poliméricas de tamaño más o menos uniforme pueden ser fácilmente preparadas vía polimerización en emulsión o suspensión y han sido usadas como absorbentes, bioseparadores por afinidad y portadores de fármacos y enzimas.

(Cheng y col. 2005)

El mecanismo mediante el cual un agente antibacterial actúa determina como puede ser usado en modificaciones de superficies. La mayoría de los agentes convencionales actúan difundiendo en las células y alterando las funciones esenciales en éstas. Para usar este tipo de compuestos para la modificación de superficies, el agente antibacterial debe ser liberado desde la matriz de la superficie. Estos biocidas liberados están compuestos generalmente por antibióticos, fenoles, yoduros, sales de amonio cuaternarias, o metales pesados como plata, estaño y mercurio. El hecho de que el elemento antimicrobial pueda dejar libremente la superficie tiene serios efectos adversos en la durabilidad, y vida útil de los materiales modificados. Otro problema potencial con las técnicas empleadas en este tipo de materiales, es que los compuestos liberados hacia el ambiente a concentraciones no efectivas tienen el efecto de incrementar la resistencia frente a fármacos de las bacterias, hongos, etc. Un nuevo tipo de mecanismo de liberación de agentes antimicrobiales que involucra la cubierta de la superficie de algunos tejidos ha sido recientemente descrito. En él iones haluros son liberados y estos actúan como agentes biocidas. La capacidad bactericida de estos compuestos puede ser reactivada a través de procesos de lavado con solventes. Estos materiales son efectivos eliminando bacterias pero necesitan ser regenerados con el fin de mantener su actividad. Una alternativa recientemente desarrollada para la producción de materiales con superficies activas antimicrobiales es en la cual la capa bactericida permanece sujeta en la superficie gracias a interacciones covalentes. Un buen número de compuestos con superficies activas han sido analizados con el fin de conocer las deficiencias en la liberación de biocidas desde las superficies.

Las propiedades antibacteriales de estos materiales pueden ser evaluadas rociando suspensiones acuosas de células bacterianas sobre las superficies y determinando las células sobrevivientes.

De manera interesante, cuando el polímero aplicado es una amina policuaternaria, este es capaz de eliminar bacterias resistentes a otro tipo de agentes antibacteriales catiónicos. Este mismo grupo ha también demostrado gran utilidad en la deposición de polímeros antibacteriales sobre algunos tejidos y poliolefinas. Los materiales activos presentes sobre las superficies biocidas han sido sintetizados en el pasado ya sea por polimerizaciones convencionales vía radicales libres o por reacciones simples de acoplamiento aplicadas sobre las superficies activadas. No obstante este tipo de reacciones presentan algunas fallas si se requiere un control estricto en la distribución del monómero, polidispersidad, peso molecular, topología del polímero y densidad de grupos funcionales en alguna manera que puedan permitir modificaciones en las superficies del polímero para incrementar su actividad biocida.

El control de la composición del polímero, su arquitectura y funcionalidad que permitan el desarrollo de materiales con propiedades biológicas ha sido de gran interés en la química de polímeros. En general las polimerizaciones radicálicas controladas permiten la síntesis de polímeros bien definidos (composición homogénea), con pesos moleculares predecibles, distribuciones angostas de peso molecular, y un alto grado de funcionalización en los extremos de las cadenas. De manera que se han comenzado varias investigaciones alrededor del mundo para estudiar la manera en que ATRP puede ser usada para sintetizar polímeros bioactivos.

Materiales poliméricos hechos de monómeros vinílicos, los cuales contienen grupos amino primarios, secundarios o terciarios, como por ejemplo: 2-(dimetilaminoetil metacrilato) (DMAEMA), 4-vinil piridina (4-VP), acrilamidas N-sustituidas, N-acriloil piperidina, etc son útiles para aplicaciones como polímeros solubles en agua y agentes de coordinación para metales de transición. La mayoría de estos de estos monómeros vinílicos pueden ser usados como substratos para reacciones de ATRP para elaborar polímeros así como también copolímeros con varias estructuras disponibles. Algunos monómeros pueden de igual manera ser convertidos a formas químicas con actividad bactericida comprobada (conversión de

DMAEMA a su correspondiente amina cuaternaria). Se podría pensar que la combinación de cadenas poliméricas controladas en tamaño y peso molecular sintetizadas vía ATRP con un grupo de sales de amonio cuaternarias resultaría en un polímero con una alta efectividad biocida. Además este polímero podría ser producido directamente sobre la superficie sólida, el cual permitirá que esa superficie tenga actividad antimicrobial permanente. Los usos posibles para estos materiales incluyen materiales para empaqueo de comida, utensilios de uso diario en el hogar y algunas aplicaciones militares.

(Beam Lee y col. 2004)

1.3.9 ANTECEDENTES EN SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS INJERTO VÍA ATRP.

A continuación se presentan algunos antecedentes relativos a las áreas de aplicación de los copolímeros en injerto sintetizados a partir de la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).

Coskun y Mür it Temüz (2004) sintetizaron copolímeros injertando Estireno, Metacrilato de Metilo (MMA), Metacriladmidia (MAM) y Acrilomorfolina (AcM) a la Celulosa mediante Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo. El Cloroacetato de celulosa (Cell-ClAc), usado como macro-iniciador, fue primeramente preparado por la reacción de cloruro de cloroacetilo con grupos OH de alcoholes primarios sobre la celulosa. CuBr y 1,2-dipiperidinoetano se utilizaron para formar el complejo del compuesto con metal de transición más ligante, respectivamente. Las reacciones fueron monitoreadas mediante FTIR así como el incremento en el peso del cloroacetato de celulosa. En el caso del estireno aunque se presentó un incremento de peso, no se observó evidencia alguna en el espectro de FTIR de algún injerto, mientras que para las reacciones de inserción con MMA, MAM y AcM se presento lo siguiente: los copolímeros Cell-*graft*-MAM, Cell-*graft*-AcM and Cell-*graft*-MMA mostraron nuevas bandas del carbón carbonilo a 1665, 1640 y 1735 cm^{-1} , respectivamente. Las propiedades hidrofílicas de la celulosa mejoraron con la copolimerización aunque se afectó su estabilidad térmica.

Carlmark (2004) mostró la variedad de arquitecturas complejas que pueden obtenerse mediante ATRP. Con el fin de elaborar un sistema en el cual una multitud de cadenas pueda

ser polimerizada de una manera controlada y con cercana proximidad una de las otras, un iniciador multifuncional basado en poli(3-etil-3(hidroximetil)oxetano fue sintetizado. Este iniciador fue utilizado para iniciar la ATRP del acrilato de metilo (MA). El polímero híbrido lineal y dendrítico resultante tuvo pesos moleculares controlados e índices de polidispersidad bajos. Esencialmente el mismo sistema fue usado para la inserción de MA sobre un sustrato sólido, la celulosa. Un papel filtro fue usado como sustrato de celulosa y los grupos hidroxilos de la celulosa fueron modificados a grupos bromo-éster, para iniciar ATRP. La subsecuente inserción de MA por ATRP en la celulosa hizo la superficie del copolímero hidrofóbica. La cantidad de polímero que fue injertado a la celulosa pudo ser controlada. Con el fin de comprobar que la polimerización sobre la superficie tuviera un carácter viviente y por tanto que la funcionalidad del extremo de la cadena permaneciera intacta, una segunda capa de un monómero hidrofílico, 2-hidroxietil metacrilato, fue insertada tras el bloque de PMA injertado a la celulosa.

Esto cambió dramáticamente el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico de la celulosa.

Beam Lee y col. (2004) desarrollaron un método para generar superficies bactericidas en el cual un polímero antimicrobial fue sintetizado directamente en las superficies de vidrio y de papel como fuente de celulosa utilizando ATRP. Mediante este método obtuvieron superficies potencialmente antibacteriales permanentemente no separables sin la necesidad de la inserción química de un material antimicrobial al sustrato obtenido. La amina terciaria 2-(dimetilamino) etil metacrilato fue polimerizada directamente sobre la superficie del papel filtro Whatman #1 y sobre hojas de vidrio vía ATRP. Tras la polimerización, los grupos amino terciarios fueron cuaternizados usando un haluro de alquilo para producir una gran concentración de grupos amino cuaternarios sobre la superficie modificada del polímero. Mediante la incubación de los materiales modificados con *Escherichia coli* o *Bacillus subtilis* se demostró que las superficies modificadas tenían una buena capacidad antibacterial. La permanencia de esta capacidad biocida también fue analizada a través de su uso repetitivo obteniéndose una pérdida insignificante en su capacidad. Se cree que las aminas cuaternarias causan la muerte de células ya que destruyen las estructuras de sus membranas permitiendo la salida del material intracelular. Imágenes de microscopía de fuerza atómica mostrando imágenes de células sobre superficies modificadas de vidrio comprobaron esta hipótesis.

Cheng y col. (2005) reportaron un proceso para la preparación de microesferas poliméricas con superficies antimicrobiales permanentes. Dicho proceso se compone de (i) la síntesis de policloruro de 1-vinilbenzilo entrecruzado vía polimerización en emulsión, (ii) la modificación de la superficie de las microesferas vía ATRP, injertada posteriormente con cadenas de poli[2-(dimetilamino)etilmetacrilato] (PDMAEMA) unidas covalentemente y con una relativa monodispersidad y (iii) la cuaternización de los injertos de PDMAEMA mediante bromuros de alquilo. Las unidades de cloruro de 1-vinilbenzilo (VBC) de las cadenas de PVBC sobre la superficie de las microesferas fueron usadas como macroiniciadores para el proceso de ATRP del 2-(dimetilamino)etilmetacrilato. El proceso de cuaternización produjo una alta concentración de sales de amonio cuaternarias (QAS) sobre la superficie de las microesferas. La composición química de esta superficie fue analizada antes y después del proceso de modificación mediante rayos X, concluyendo que la etapa de funcionalización no producía cambios significantes en la morfología de las microesferas. El efecto bactericida fue probado para varios microbios como *Escherichia coli* y *Staphylococcus*, encontrándose que 1 cm² de las microesferas sintetizadas era suficiente para eliminar 10⁵ bacterias. La permanencia de la actividad antibacterial fue demostrada inclusive para aplicaciones repetitivas de las microesferas, sin ninguna pérdida resultante en su actividad superficial o funcionalidad.

Harris y col. (2005) en su investigación demostraron una nueva técnica para la síntesis de biomateriales, la cual puede ser usada para diseñar compuestos a base de cadenas injertadas sobre un sustrato. Ellos obtuvieron películas de PMMA funcionalizado en sus extremos con agentes naturales DC y GRGDS para la reconstrucción de células muertas.

La técnica utiliza el control químico sobre la arquitectura mediante una fotopolimerización radicalica viviente para así unir covalentemente cadenas de polímero de longitud y composición definidas sobre superficies orgánicas. La distribución de las cadenas injertadas a lo largo del sustrato puede llevarse a cabo con varios perfiles, además de esto se puede ejercer un control sobre el peso molecular de los injertos.

Mediante la inserción de monómeros de funcionalidades definidas sobre superficies, los grupos funcionales finales pueden usarse para unir ligandos bioactivos. Los investigadores mostraron que este esquema de funcionalización donde ligandos que favorecen la adhesión de células son adheridos a un sustrato, puede ser usado para facilitar y controlar la unión de

especies naturales a materiales sintéticos, esto para la fabricación de biomateriales que puedan ser usados en el tratamiento de heridas corporales.

Feng y col. (2005) realizaron una investigación para comprender el fundamento del comportamiento repulsivo a proteínas de materiales modificados con poli(2-metacrililoiloxietil fosforilcoline) (PMPC). Para este propósito la superficie de sílica injertada con PMPC con variaciones en la densidad de injerto arriba de 0.39 cadenas/nm² y longitudes de cadenas por encima de 200 unidades monómericas fueron preparadas utilizando el método superficie iniciada ATRP. Los efectos de la densidad de injerto y la longitud de las cadenas de PMPC sobre la adsorción de proteínas desde un buffer y de plasma humano fueron investigados. Los resultados mostraron que las superficies de sílica modificadas con PMPC fueron fuertemente resistentes a las proteínas. La adsorción de proteínas disminuía con un incremento en la longitud de las cadenas y la densidad de injerto de PMPC injertado. No obstante la densidad de injerto afectó en mayor medida la adsorción que la longitud de las cadenas. La eliminación de la adsorción de proteínas sobre las superficies que tenían una gran densidad de injerto no fue modificada por el tamaño ni la carga de las proteínas.

(Klok y col. 2005) describieron la preparación de superficies funcionalizadas con proteínas vía dos etapas basadas en una superficie iniciada ATRP. En la primer etapa, la superficie de vidrio o sílica fue modificada con una delgada capa de injerto de poli(2-hidroetil metacrilato) (PHEMA) o poli(oligo(etilenglicol)metacrilato)) (POEGMA). En un segundo paso los extremos funcionalizados de los injertos de los polímeros biológicamente inertes se usaron como plataformas para inmovilizar quimioselectivamente proteínas alquilguaninas del tipo AGT. Los injertos modificados resultantes combinan el carácter biológicamente inerte de pHEMA o pOEGMA con la posibilidad de depositar selectivamente proteínas AGT, los cuales hacen a estos injertos compuestos potenciales para el desarrollo de microarreglos proteínicos y aplicaciones bioanalíticas relativas. La inmovilización de proteínas sobre los injertos permite una funcionalización selectiva de estos con una orientación definida y la densidad de las proteínas sobre la superficie puede ser controlada variando la cantidad de AGT agregada.

Albertsson y col (2005) trabajaron desarrollando técnicas versátiles no destructivas para la modificación de superficies de polímeros biodegradables, orientados a aplicaciones biomédicas. Los investigadores realizaron la funcionalización covalentemente en superficies de sustratos a base de polímeros biodegradables mediante una nueva técnica de foto-inserción en fase vapor libre de solvente obteniendo sustratos degradables con topografías bien definidas mediante la deposición de nanopartículas sobre las superficies.

Berchtold y col. (2005) reportaron experimentos para relacionar como las propiedades superficiales de un sustrato podían influenciar la unión y el crecimiento de ciertas células sobre su superficie. Para esto ellos usaron espectroscopia superficial de plasma, investigando la adsorción de proteínas en varias capas, para después comparar estos resultados con experimentos de crecimiento de células sobre la misma clase de cubiertas. Aquellos sustratos que presentaban un menor grado de modificación en su superficie, presentaban una adsorción de proteínas lo que permitía el crecimiento y desarrollo de las células, a diferencia de los sustratos que las muestras modificadas lo suficientemente para repelar la adsorción de proteínas lo que no permitía la adhesión de células. Como conclusión los investigadores sintetizaron tanto cubiertas superficiales estables que permitieron la adhesión y el crecimiento de células vivas como películas que actúan como repelentes de proteínas, con lo que la unión de tejido celular es imposible.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2. METODOLOGÍA

2.1 Generalidades

Se usó la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) para la síntesis del copolímero en injerto, debido a que por medio de esta técnica se pretendía obtener pesos moleculares predecibles, distribuciones de peso molecular angostas, una buena densidad de injerto sobre las superficies, además de un tamaño uniforme en las cadenas injertadas de PMMA. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte de nitrógeno en un vial, sellado con goma septum.

La síntesis de los copolímeros en injerto, la cual se explica más adelante, se basa en un macromonómero de origen natural como la celulosa y la carboximetilcelulosa, cuyas superficies son modificadas mediante reacciones químicas con un iniciador y complejo catalítico apropiados para ATRP. Al completar la etapa de modificación, se generan centros activos capaces de iniciar una polimerización vía ATRP de MMA, la superficie natural se utiliza como esqueleto o cadena principal para entonces realizar los injertos.

2.2 Reactivos Químicos

Los reactivos químicos que se utilizaron están disponibles comercialmente.

Celulosa 20 μ m de diámetro aproximado de partícula (*marca SigmaAldrich*), Carboximetilcelulosa DS = 0.9 PM = 70 000 (*marca Aldrich*), Trietilamina, 99.5% (*marca Aldrich*), 2-bromoisobutirato de etilo, 98 % EBiB (*marca Fluka*), 2-dimetil aminopiridina, 97% 2-DMAP (*marca Aldrich*), 4-dimetil aminopiridina, 99% (*marca Aldrich*), N,N-dimetilacetamida , 99% (*marca Aldrich*), 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethylentetramina, 97 % HMTETA (*Aldrich*), Bromuro de Cobre (I), 99.999 % (*Fluka*), Tetrahidrofurano (THF grado HPLC *Aldrich*), previamente filtrado a través de una columna de óxido de aluminio Al₂O₃, Metilmetacrilato (MMA, *Aldrich*) previamente destilado a vacío sobre CaH₂., Acetato de Etilo (Ac. Et, *Fluka*), Diclorometano, 99.6% (*Mallin Ckrodt*), Etanol (*marca Aldrich*), Agua destilada.

A continuación se presentan las etapas requeridas para la síntesis de los copolímeros en injerto de polimetilmetacrilato sobre superficies de celulosa y carboximetilcelulosa modificadas y se detallan los reactivos químicos utilizados en cada una de ellas.

2.3 PURIFICACIÓN DEL MONÓMERO METIL METACRILATO

Para la purificación (eliminación del inhibidor) del metil metacrilato (MMA), se hizo pasar un cierto volumen de MMA a través de una columna de vidrio, que se muestra en la figura 2.1, la cual contenía una cama de óxido de aluminio. Posteriormente se tomó el MMA obtenido y se mezcló por espacio de 3 horas con hidruro de calcio en polvo en un matraz unido a un refrigerante (figura 2.2). Finalmente la mezcla resultante se sometió a una destilación a vacío en el dispositivo mostrado en la figura 2.3 con el fin de separar el MMA; se desecharon las primeras fracciones de MMA destilado para tener una mayor certeza de la pureza de MMA obtenido.



Figura 2.1. Columna de vidrio

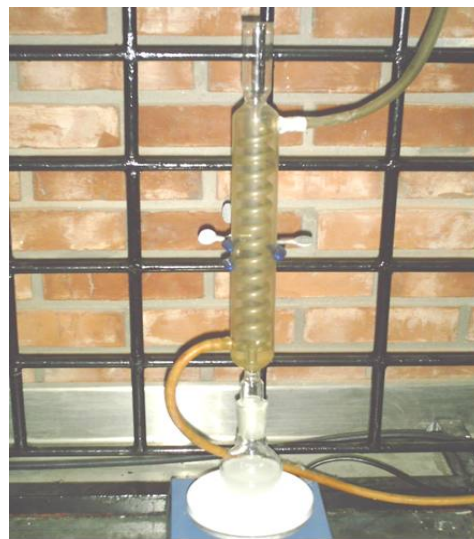


Figura 2.2. Matraz y refrigerante



Figura 2.3. Equipo para destilación a vacío

2.4 PURIFICACIÓN DEL SOLVENTE TETRAHIDROFURANO

En que lo respecta a la purificación del Tetrahidrofurano (THF) se hizo pasar un cierto volumen de THF a través de una columna de vidrio, como se muestra en la figura 2.4, la cual contenía una cama de óxido de aluminio.



Figura 2.4. Columna de vidrio.

2.5 MODIFICACIÓN EN LA SUPERFICIE DE LA CARBOXIMETIL CELULOSA/CELULOSA PURA. (Adaptada de Carlmark y Malmström, 2003)

Deposición del iniciador sobre la superficie de la macromolécula.

Una determinada cantidad de carboximetil celulosa/celulosa se lava con acetona y tetrahidrofurano (THF) antes de ser usada. Después la carboximetilcelulosa/celulosa inmersa en THF se sometió a ultrasonido por 5 minutos. Es entonces cuando los grupos hidroxilo sobre la superficie del material se hicieron reaccionar, sumergiendo este en una solución de THF conteniendo 2-bromoisobutirato de etilo (iniciador), trietilenamina (ligando) y 2-dimetil aminopiridina ó N,N-dimetilacetamida como catalizador. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente por 24 horas, después de este tiempo se elimina el líquido sobrenadante de la mezcla reactiva y el material sedimentado se lava con diclorometano y etanol, al mismo tiempo de los lavados la muestra se somete a ultrasonido por 3 minutos en cada solvente.

Como se mencionó en el procedimiento anterior, la modificación de las superficies de los materiales naturales se realizó por medio de dos catalizadores para posteriormente comparar sus resultados.

2.6 PROCEDIMIENTOS PARA LA INSERCIÓN DE METIL METACRILATO SOBRE LA CELULOSA Y CARBOXIMETILCELULOSA MODIFICADAS. (Adaptada de Carlmark y Malmström, 2003)

a)Copolimerización en Injerto a partir de un macroiniciador mediante el uso de radiaciones de alta energía.

En lo que respecta a la reacción de polimerización del MMA, tomando la fórmula para obtener el grado de polimerización (DP) en las polimerizaciones vivientes:

$$DP = \frac{\text{moles de monómero}}{\text{moles de iniciador}} \dots\dots\dots \text{ecuación 2.1}$$

Se propuso realizar los injertos de PMMA variando el grado de polimerización de las cadenas de PMMA en valores de 50, 100, 200 y 300. Para esto se tomo constante la cantidad de MMA a polimerizar, variando la cantidad en moles de iniciador (2-bromoisobutirato de etilo).

El procedimiento para injertar el metilmetacrilato sobre la celulosa modificada se llevó a cabo sumergiendo el material modificado anteriormente dentro de un vial con la mezcla de reacción conteniendo: (dependiendo del grado de polimerización deseado), cantidades de metilmetacrilato (monómero), Cu(I)Br (catalizador), 2-bromoisobutirato de etilo (iniciador de sacrificio), 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriuretintetramina (ligando), y acetato de etilo (solvente de reacción). En el vial sellado con goma septum, se evacuó el oxígeno presente mediante vacío y se sometió a un flujo de N₂, esta operación se repitió tres veces, la polimerización comienza después de esto.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente; sometiendo las muestras a luz UV de 400 nm por espacio de 4 horas. Después de cumplir el tiempo de reacción, el líquido sobrenadante (polímero en masa formado) se elimina de la mezcla de reacción; entonces al material sedimentado se le realizaron varios lavados (con THF, THF:agua, agua y diclorometano) y al mismo tiempo fue sometido a ultrasonido en combinación con los solventes.

La mezcla conteniendo polímero, monómero, acetato de etilo y THF fue colocada en una caja petri de vidrio y secada en una estufa a 50° C para obtener finalmente el copolímero en injerto. El polímero en masa formado con el iniciador de sacrificio se disolvió en THF, añadiéndosele algunos mililitros de metanol para provocar su reacción de terminación. (Ver equipo montado para la reacción de injerto de PMMA, figura 2.5).



Figura 2.5. Equipo para el suministro de gas inerte (N_2) y vacío.

b) Copolimerización en Injerto a partir de un macroiniciador realizada a temperatura ambiente.

El uso de este procedimiento alternativo para realizar la reacción de copolimerización en injerto se discutirá en el capítulo 3.

Al igual que en el inciso a) con ayuda de la ecuación 1 tomando como constante la cantidad de metilmetacrilato se calculan los volúmenes a utilizar de iniciador (2-bromoisobutirato de etilo) para grados de polimerización de 50, 100, 200 y 300.

El procedimiento para injertar el metilmetacrilato sobre la celulosa modificada se llevó a cabo sumergiendo el material modificado anteriormente dentro de un vial con la mezcla de reacción conteniendo: (dependiendo del grado de polimerización deseado), cantidades de metilmetacrilato (monómero), Cu(I)Br (catalizador), 2-bromoisobutirato de etilo (iniciador de sacrificio), 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriétilentetramina (ligando), y acetato de etilo (solvente de reacción). En el vial sellado con goma septum, se evacuó el oxígeno presente mediante vacío y se sometió a un flujo de N_2 , esta operación se repitió tres veces, la polimerización comienza después de esto. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente; por espacio de 36 horas. Después de cumplir el tiempo de reacción, el líquido sobrenadante

(polímero en masa formado) se elimina de la mezcla de reacción; entonces al material sedimentado se le realizaron varios lavados (con THF, THF:agua, agua y diclorometano) y al mismo tiempo fue sometido a ultrasonido en combinación con los solventes.

La mezcla conteniendo polímero, monómero, acetato de etilo y THF fue colocada en una caja petri de vidrio y secada en una estufa a 50° C para obtener finalmente el copolímero en injerto. El polímero en masa formado con el iniciador de sacrificio se disolvió en THF, añadiéndosele algunos mililitros de metanol para provocar su reacción de terminación. (Ver equipo montado para la reacción de injerto de PMMA, figura 2.5).

La tabla 2.1 muestra las relaciones de los reactivos químicos que tomaron parte en la polimerización de MMA sobre la celulosa o carboximetilcelulosa modificadas. Los valores aplican para los dos procedimientos mencionados.

Tabla 2.1 Relaciones molares de los reactivos químicos utilizados

HMTETA	Relación 1:1000 respecto a MMA
Cu(1)Br	Relación 1:1000 respecto a MMA
Acetato de etilo	33% en peso del total de la solución de reacción

La tabla 2.2 resume el total de variables en la copolimerización en injerto de Polimetilmetacrilato sobre las superficies de celulosa y carboximetilcelulosa modificadas: el catalizador utilizado en la etapa de modificación de las superficies y el grado de polimerización de las cadenas de PMMA injertadas sobre estas.

Tabla 2.2. Variables para la reacción de copolimerización en injerto.

Substrato a modificar	Catalizador en la etapa de modificación	Injerto de PMMA
Carboximetilcelulosa	2-dimetil aminopiridina	DP 50
		DP 100
		DP 200
		DP 300
	N,N-dimetilacetamida	DP 50
		DP 100
		DP 200
		DP 300
Celulosa	2-dimetil aminopiridina	DP 50
		DP 100
		DP 200
		DP 300
	N,N-dimetilacetamida	DP 50
		DP 100
		DP 200
		DP 300

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.7.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren en átomos, moléculas y otras especies químicas.

Esta absorción o emisión se encuentra asociada a los cambios de estado de energía de las especies químicas interactuantes y, puesto que cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, la espectroscopia puede utilizarse con fines de identificación.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta a región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm , o en número de onda, entre 14 000 y 20 cm^{-1} . La región espectral más utilizada es la del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} . La espectroscopia de infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es esencialmente la superposición de bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, aunque las interacciones débiles con los átomos circundantes de la molécula le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto.

Para el análisis cualitativo, uno de los mejores aspectos de un espectro de infrarrojo es que la absorción, o la no absorción, en regiones específicas de frecuencia pueden correlacionarse con movimientos específicos de estiramiento o de flexión y, en algunos casos, con la relación de estos grupos y el resto de la molécula. Entonces, cuando se interpreta un espectro, es posible establecer que ciertos grupos funcionales se encuentran presentes en el material en tanto que otros están ausentes. A veces, con sólo estos datos las diferentes posibilidades de identidad para un problema pueden disminuir tanto que la comparación del espectro con una biblioteca de espectros de compuestos puros permite su identificación.

Antes de correr un espectro de infrarrojo puede obtenerse mucha información sobre un compuesto o una mezcla: tal información debe incluir su estado físico, apariencia, solubilidad y punto de fusión, las pruebas a la flama y, especialmente, la historia de la muestra.

Ayuda tener la certeza, de ser posible, si se trata de compuestos puros o de una mezcla. Después de que se ha corrido el espectro de infrarrojo, generalmente se estudia primero la

región de estiramiento del hidrógeno –si el compuesto es orgánico– para determinar si la muestra es alifática, aromática o ambas; se hace un examen posterior de la región de frecuencias de grupo para tratar de establecer los grupos funcionales que se encuentran presentes o ausentes.

En muchas ocasiones la interpretación del espectro infrarrojo con base en frecuencias características no basta para identificar positivamente el total del problema, pero es posible deducir el tipo de compuesto que se tiene. Una vez alcanzada esta etapa, se compara el espectro del problema con espectros de compuestos apropiados hasta encontrar un espectro de referencia exacto, las variaciones estructurales particulares dentro de una familia pueden ayudar a sugerir posibles respuestas, eliminando otras posibilidades.

Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro IR por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One (figura 2.6), mediante la técnica de pastilla de KBr, usando 200 mg de KBr y 2 mg de muestra. La resolución fue de 2 cm^{-1} y 100 barridos.

Utilizando esta técnica se evaluó la presencia de grupos funcionales cualitativamente del copolímero en injerto sintetizado.



Figura 2.6. Espectrofotómetro IR por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum One

2.7.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Hace algo más de un siglo, en 1895, Wilhelm Konrad Röntgen, científico alemán de la Universidad de Würzburg (Alemania), descubrió una radiación (entonces desconocida y de ahí su nombre de rayos X) que tenía la propiedad de penetrar los cuerpos opacos.

Los rayos X son invisibles a nuestros ojos, pero producen imágenes visibles cuando usamos placas fotográficas o detectores especiales para ello.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, y lo único que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su llamada longitud de onda, que es del orden de 10^{-10} m (equivalente a la unidad de longitud que conocemos como Angstrom).

Tradicionalmente, el estudio de la estructura de sólidos suele llevarse a cabo mediante las técnicas de rayos X, que determina parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas. Los rayos X comprenden la radiación electromagnética cuya longitud de onda λ es tal que $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$). Se producen cuando electrones que se mueven rápidamente golpean un blanco sólido y su energía cinética se transforma en radiación. La longitud de onda de la radiación emitida depende de la energía de los electrones.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de anchura comparable a la longitud de onda de la radiación.

Muchos materiales son cristalinos y por lo tanto muestran alguna simetría y regularidad. Esto puede ser visualizado por difracción de rayos X. Cuando se irradia una muestra policristalina, sólida o de polvo, con rayos X monocromático colimado, los granos apropiadamente orientados difractan los rayos X en un detector. Al cambiar el ángulo de incidencia y detección, se produce un espectro de picos de difracción correspondientes a los espacios interplanares de la red cristalina. La medida de los espacios interplanares e intensidades de los

picos son comparadas con las de compuestos conocidos, lo que permite identificar el compuesto presente en la muestra y fase cristalina.

La posición y la intensidad de los picos de difracción se usan en el análisis de la estructura cristalina (por ejemplo: posiciones atómicas, movimiento térmico, sitio ocupacional), mediante un refinamiento de los parámetros de unidad de celda. La temperatura produce expansión térmica de la red cristalina, reacciones, transformación de fase y cristalización, los que son estudiados por métodos de difracción de alta temperatura.

La radiocristalografía se fundamenta en la ley de Bragg la cual tiene una mayor aplicación en la interpretación de diagramas de difracción de rayos X de cristales completamente pulverizados (diagramas de polvo). A partir del método de difracción del polvo se determinan los parámetros de la red y en algunos casos las estructuras cristalinas a partir de las intensidades de difracción, mediante la siguiente ecuación:

$$2dhkl \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots \text{ecuación 2.2}$$

donde:

$dhkl$ = Distancia periodica interplanar de la estructura del material (en Å)

θ = Ángulo de incidencia entre el plano y el rayo.

λ = Longitud de onda (en Å)

$n = 1, 2, 3, \dots\dots\dots$ (es un entero)

La técnica de rayos X puede ser aplicada tanto al análisis cualitativo como al cualitativo de muestras. A través de ésta es posible identificar los compuestos químicos que constituyen a un material, además de evaluar la proporción presente de estos compuestos en una muestra. Para el análisis de una muestra generalmente en la técnica de Difracción de rayos X se utiliza el método de polvos, dicho método consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de una muestra previamente depositada en un portamuestras con un espesor homogéneo. El desarrollo de la técnica de polvos es la siguiente, a partir de una fuente de excitación de rayos X de $\text{Cu K}\alpha 1$ (1.5406 Å) de una radiación de 35 kV y 25 miliamperes, se hace incidir este haz sobre la

muestra (aproximadamente un gramo) para medir su dispersión en un intervalo de tiempo de 1 segundo y una velocidad de barrido de 1° a 2° por minuto.

Mediante esta técnica se determinó la presencia de estructuras cristalinas en los copolímeros en injerto sintetizados y el equipo utilizado para este análisis fue un difractómetro de rayos X marca Broker AXS modelo D8 Advance (figura 2.7), equipado con un cátodo de rayos X de $\text{Cu K}\alpha 1$. Se investigó el rango de 2θ desde 5° a 90° usando una velocidad de barrido de $60^\circ/\text{hr}$.



Figura 2.7. Difractómetro de rayos X marca Broker AXS modelo D8 Advance

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y

CONCLUSIONES

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1 NOMENCLATURA PARA LOS COPOLÍMEROS INJERTO SINTETIZADOS

En la tabla 3.1 se presenta la nomenclatura utilizada en la síntesis de los copolímeros injerto.

Tabla 3.1. Nomenclatura utilizada para los copolímeros en injerto sintetizados

Cadena principal	Ramificaciones	DP	Clave
Celulosa modificada 1			Cell modificada 1
Celulosa modificada 2			Cell modificada 2
Celulosa	PMMA	50	Cell-g-PMMA DP 50
Celulosa	PMMA	100	Cell-g-PMMA DP 100
Celulosa	PMMA	200	Cell-g-PMMA DP 200
Celulosa	PMMA	300	Cell-g-PMMA DP 300
Carboximetilcelulosa modificada 1			CMC modificada 1
Carboximetilcelulosa modificada 2			CMC modificada 2
Carboximetilcelulosa	PMMA	50	CMC-g-PMMA DP 50
Carboximetilcelulosa	PMMA	100	CMC-g-PMMA DP 100
Carboximetilcelulosa	PMMA	200	CMC-g-PMMA DP 200
Carboximetilcelulosa	PMMA	300	CMC-g-PMMA DP 300

3.2 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS INJERTO DE PMMA SOBRE CELULOSA Y CARBOXIMETILCELULOSA MODIFICADAS.

Los copolímeros de Celulosa-g-PMMA se obtuvieron en la forma de polvos finos con una tonalidad azul. (Ver figura 3.1) No se observaron diferencias físicas significativas entre las muestras sintetizadas para los diferentes grados de polimerización propuestos para el PMMA.

Los copolímeros de carboximetilcelulosa-g-PMMA resultaron en forma de películas transparentes con una ligera tonalidad azul (Ver figura 3.2). La característica física más importante fue que a medida que se incrementaba el grado de polimerización para las cadenas

de PMMA injertado, las películas resultaban más rígidas y quebradizas, esto se atribuye a la mayor presencia de PMMA sobre las superficies de los sustratos modificados.

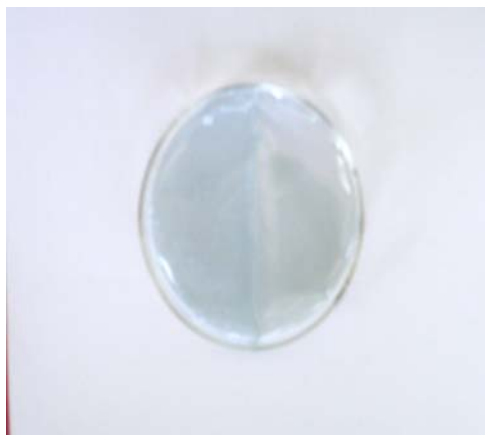


Figura 3.1. Copolímero de CMC-g-PMMA



Figura 3.2. Copolímero de Cell-g-PMMA

3.3 DETERMINACIÓN DE PMMA RESULTADO DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA

En primer término a la solución que contenía el polímero en masa e iniciador de sacrificio (líquido sobrenadante en la mezcla reactiva) se le agregaron unas gotas de metanol, el cual actuó como agente de transferencia, provocando la reacción de terminación para el PMMA. Esta se logró observar físicamente con la aparición de un sólido viscoso algo transparente con una ligera tonalidad blanca (PMMA) el cual después de un tiempo sedimenta en el vial.

Cabe mencionar que la aparición del polímero en masa de PMMA solo se observó en tres de todas las síntesis realizadas: Cell-g-PMMA DP 100, CMC-g-PMMA DP 200 y CMC-g-PMMA DP 300.

El peso de estos polímeros cuantificados fue del orden de 0.1 a 0.2 gramos, una muy pequeña cantidad comparada con el total de 8.3 gramos de MMA que se pretendía injertar.

Con todo esto se concluyó que el PMMA se injerto en buena medida sobre los sustratos de celulosa y carboximetilcelulosa por lo que el porcentaje de cadenas de PMMA injertadas sobre celulosa o carboximetilcelulosa fue en todos los casos elevado.

3.4 COMPORTAMIENTO HIDROFÍLICO/HIDROFÓBICO EN LOS COPOLÍMEROS CMC-g-PMMA

La síntesis de los copolímeros carboximetilcelulosa-g-PMMA consiste en un macromonómero hidrófilico y una matriz de un monómero hidrofóbico (PMMA), el sistema resultante exhibirá ambas propiedades. Al igual que **Carlmark y Malmström (2003)** se realizaron pruebas de solubilidad para observar los cambios producidos por el injerto de PMMA sobre la carboximetilcelulosa. Se eligió como solvente agua, la tabla 3.2 resume los resultados obtenidos y en la figura 3.3 se muestran la carboximetilcelulosa modificada y copolímeros con diferentes grados de polimerización disueltos.

Tabla 3.2. Resultados de las pruebas de solubilidad en agua de los copolímeros CMC-g-PMMA.

Muestra	Solubilidad en agua
CMC modificada 1	Soluble
CMC-g-PMMA DP 50	Soluble
CMC-g-PMMA DP 100	Soluble
CMC-g-PMMA DP 200	Parcialmente soluble
CMC-g-PMMA DP 300	Parcialmente soluble



Figura 3.3. De izquierda a derecha , CMC modificada 1, CMC-g-PMMA DP 200 y CMC-g-PMMA DP 300

Con lo anterior se comprobó que mediante la síntesis de copolímeros en injerto es posible modificar algunas características, en este caso la solubilidad de los componentes del copolímero.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Utilizando esta técnica se evaluó la presencia de grupos funcionales cualitativamente del copolímero en injerto sintetizado. En las siguientes figuras se muestran los espectros de infrarrojo de los copolímeros Cell-g-PMMA y CMC-g-PMMA con variaciones en sus grados de polimerización.

3.5.1 CELULOSA MODIFICADA

Mediante este análisis se identificaron los grupos funcionales característicos de los componentes del copolímero en injerto, la celulosa como el macroiniciador y el MMA de las cadenas injertadas sobre la macromolécula.

A continuación se muestran las figuras 3.4 y 3.5 correspondientes a los espectros IR de muestras de celulosa modificadas con los catalizadores 2-dimetil aminopiridina y N,N-dimetilacetamida respectivamente previa copolimerización. Algunos de los extremos hidroxilos de la celulosa han sido ya desplazados, formándose grupos bromoéster listos para actuar como iniciadores de la polimerización del MMA.

Ambos espectros IR son muy parecidos, se puede decir que son idénticos, el macromonómero modificado que se obtiene, presenta las mismas asignaciones, siendo las más importantes: picos bien definidos alrededor de los 3500 cm^{-1} debido al estiramiento OH y entre 1350 y 1300 cm^{-1} por la flexión del mismo grupo, el pico a 2900 y 1317 cm^{-1} atribuibles al estiramiento y flexión del grupo $\text{CH}(\text{R}_3)$, los picos entre 1125 y 1090 cm^{-1} debido al enlace $(\text{R}_2)\text{CH-OH}$ y el pico cerca de los 1060 cm^{-1} correspondiente al enlace C-O-C de la unidad de anhidroglucosa típica de la celulosa.

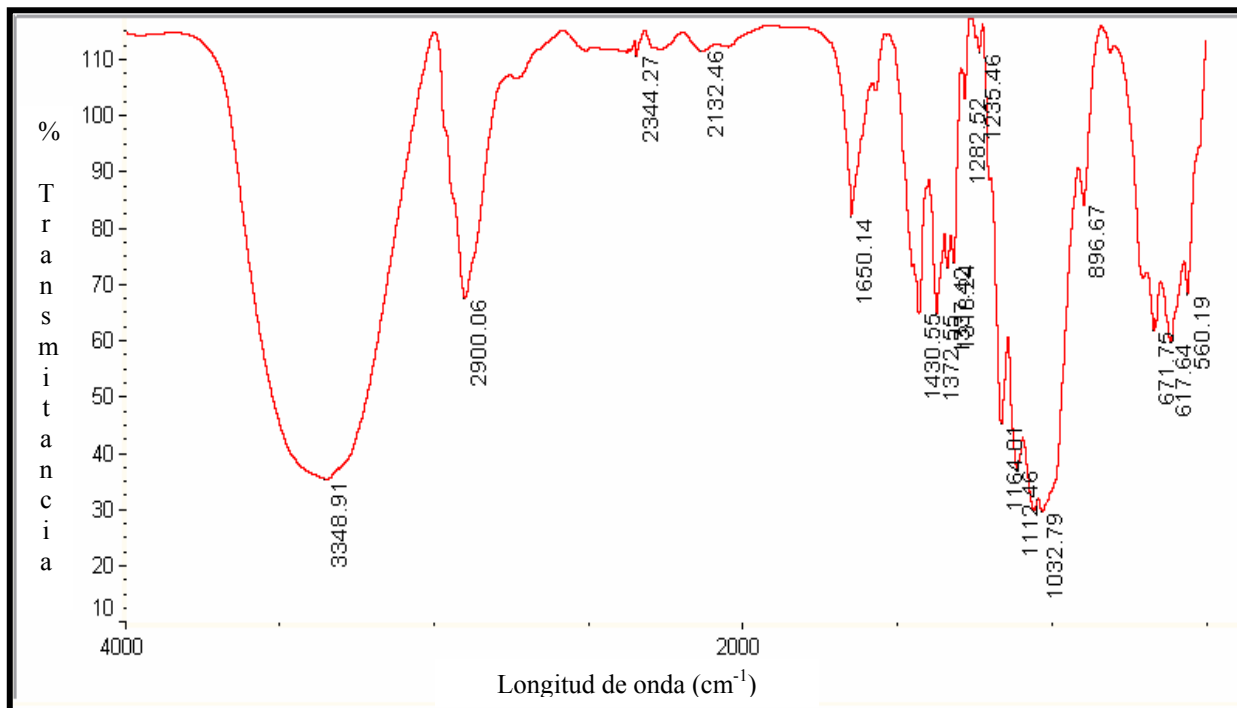


Figura 3.4. Espectro IR de Cell modificada con 2-dimetil aminopiridina

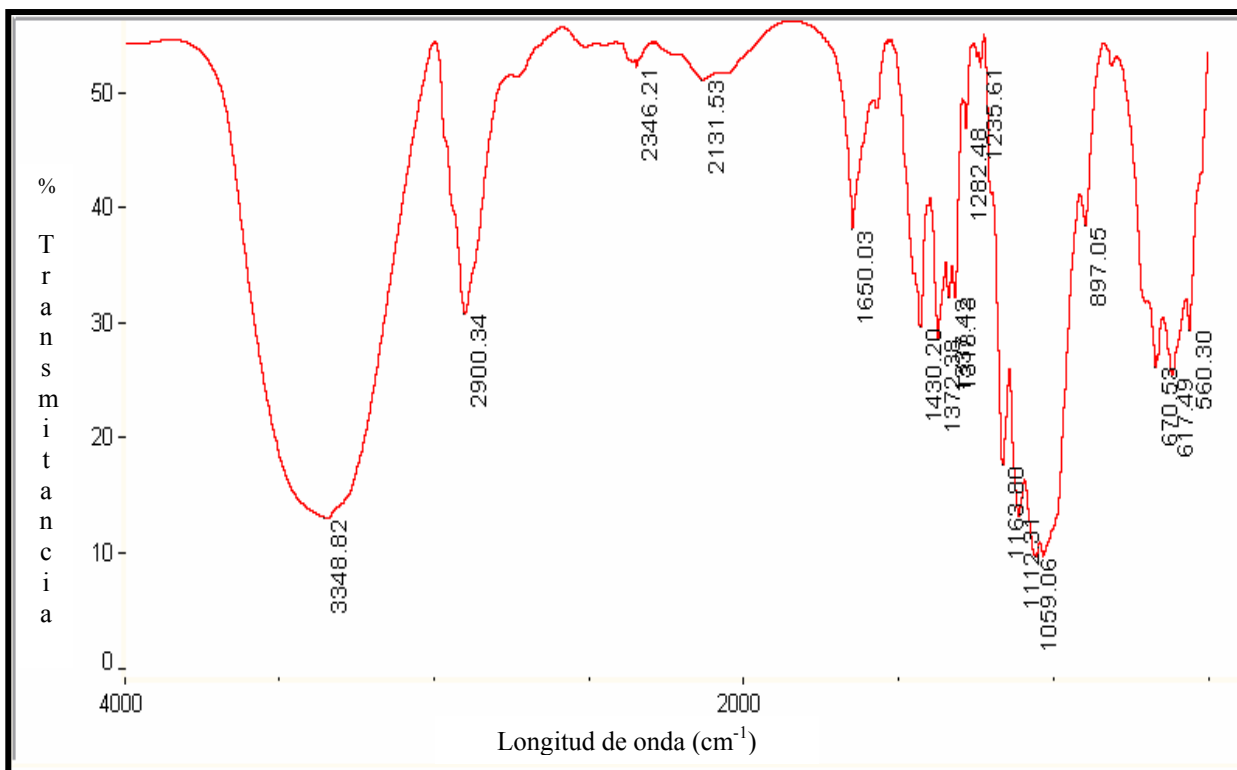


Figura 3.5. Espectro IR de Cell modificada con N,N-dimetilacetamida

Además de los picos mencionados se observa el pico bien definido cerca de los 1650 cm^{-1} el cual se atribuye al grupo C=O del bromoéster insertado en el extremo de la celulosa. También es importante señalar los picos entre 600 y 500 cm^{-1} , que es la zona del espectro IR donde aparecen los enlaces C-Br presentes en el extremo de la celulosa modificada.

Carlmark y Malmström (2003) propusieron utilizar el catalizador 2-dimetil aminopiridina para modificar la superficie de celulosa para posteriormente injertar capas de monómeros acrilatos mediante ATRP.

Con los espectros IR presentados se demuestra que además del 2-dimetil aminopiridina también es posible utilizar N,N-dimetilacetamida como catalizador en la reacción de modificación de la celulosa. Con ambos catalizadores se obtienen superficies modificadas, las cuales pueden ser injertadas vía ATRP.

3.5.2 COPOLÍMEROS CELULOSA-g-PMMA VÍA ATRP MEDIANTE RADIACIONES DE UV

El método utilizado por algunos autores como **Carlmark y Malmström (2003)** y **Q. Zhou y col. (2005)** para asumir si la copolimerización en injerto sobre superficies modificadas se lleva a cabo de buena manera se basa en la comparación de los espectros IR de los macromonómeros antes y después de la reacción de copolimerización. En los espectros IR de los copolímeros sintetizados se esperarían encontrar los mismos picos que en los materiales modificados, pero además deben aparecer asignaciones características de los monómeros injertados (en este caso el grupo carbonilo del MMA).

Respecto al grado de polimerización de los copolímeros en injerto los investigadores mencionados correlacionan la intensidad de los picos en los espectros IR con la densidad de las cadenas de monómeros injertadas. A mayor intensidad, mayor es el grado de polimerización.

En los espectros IR de los copolímeros Celulosa-g-PMMA sintetizados con ayuda de radiaciones de luz UV para promover la formación de radicales, se observan las asignaciones mencionadas correspondientes a la presencia de la celulosa; pero también aparecen nuevos picos debidos principalmente a los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) alrededor de 2950 cm^{-1} y la banda

del grupo carbonilo C=O cerca de los 1730 cm^{-1} , esto debido a la incorporación del PMMA. Además, aparece una disminución en la intensidad de los picos entre $600\text{ y }500\text{ cm}^{-1}$, la zona correspondiente a los enlaces C-Br, lo que indica que los átomos de Br situados en los extremos de los materiales modificados han sido desplazados en buena medida, actuando como sitios activos de crecimiento para las cadenas injertadas de PMMA. Entonces es posible concluir que el injerto de PMMA sobre los sustratos orgánicos se realizó de manera exitosa.

En las figuras siguientes (3.6, 3.7, 3.8 y 3.9) se muestran los espectros correspondientes a los copolímeros Celulosa-g-PMMA con diferentes grados de polimerización desde un DP de 50 hasta 300. Básicamente todos ellos presentan las mismas bandas características citadas anteriormente, la diferencia entre estos únicamente se observa en la intensidad del pico debido al grupo carbonilo C=O perteneciente al MMA. Relacionando la altura máxima que alcanza este pico con el grado de polimerización, como se muestra en la tabla 3.3, se observa que a medida que aumenta el grado de polimerización el pico se hace más intenso, de 52% para un DP de 100 hasta 83% para el DP máximo de 300. Esto es una prueba de que el grado de polimerización es directamente proporcional a la densidad de cadenas injertadas de PMMA.

También es importante mencionar la presencia de la asignación del grupo OH de la celulosa en todos los copolímeros sintetizados al igual que en los materiales modificados ya que no fue posible desplazar el total de los grupos OH presentes en la celulosa. **Carlmark y Malmström (2003)** evaluaron sus materiales modificados mediante Espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA). Ellos encontraron que existía un valor máximo en la concentración de grupos bromuro y que sin importar el tiempo de reacción de modificación este valor permanecía constante. Los investigadores concluyeron que algunos grupos OH se encontraban en carbonos de la celulosa más impedidos históricamente por lo que era imposible su desplazamiento.

La presencia del grupo OH en los espectros IR anteriores se atribuye a lo mencionado por **Carlmark y Malmström**, y para descartar que esto era debido a humedad, las muestras fueron secadas previamente a 50° C por 36 horas.

Además se concluyó con la ayuda de la tabla 3.3 que al haber un valor máximo de grupos bromuros capaces de iniciar la polimerización de las cadenas de MMA injertar, habrá un valor máximo en la altura del pico C=O del PMMA, es decir un límite para las cadenas de PMMA injertadas.

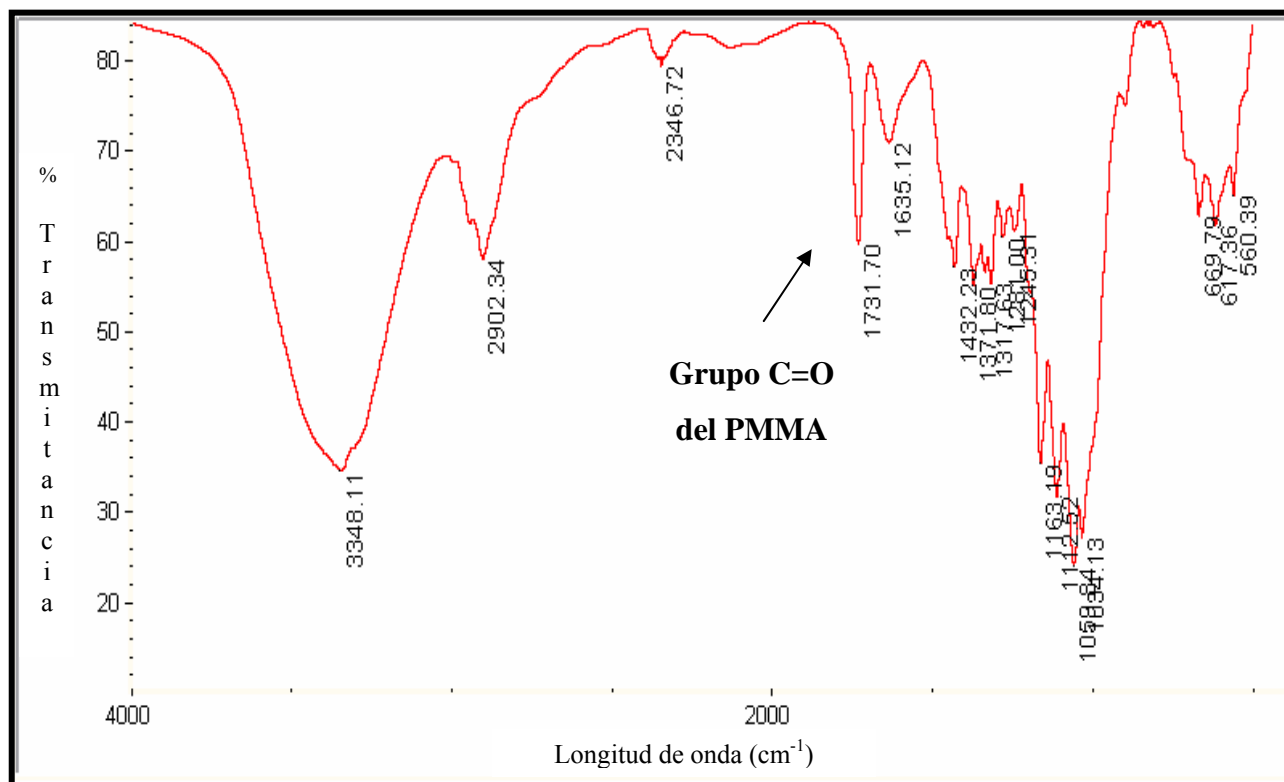


Figura 3.6. Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 50

Tabla 3.3. Altura máxima corregida del pico C=O perteneciente al MMA en los copolímeros celulosa-g-PMMA, obtenida mediante el software IR Mentor Pro 2.0

Altura máxima del pico C=O	DP del copolímero	% de aumento en la altura del pico
4.398	50	-
6.845	100	55
8.005	200	82
8.046	300	83

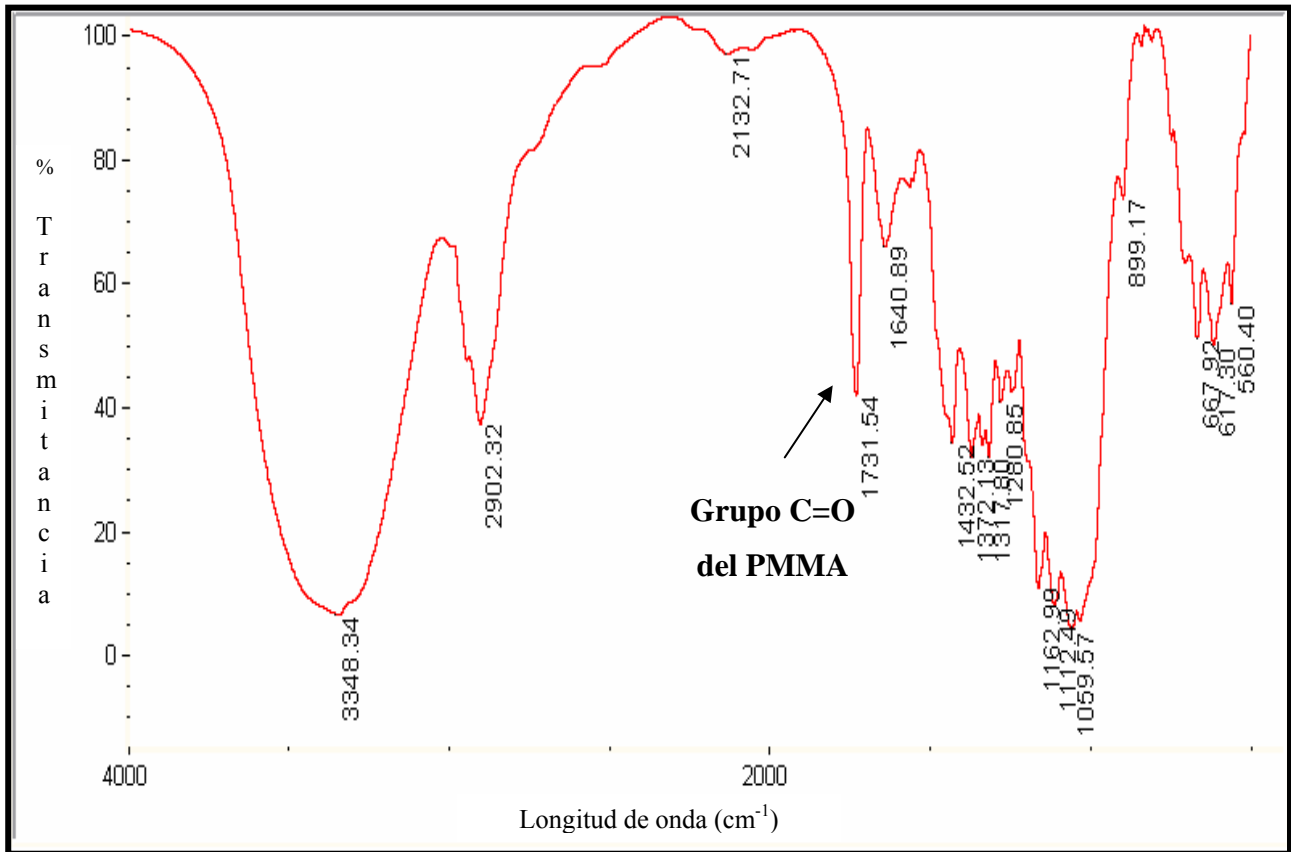


Figura 3.7. Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 100

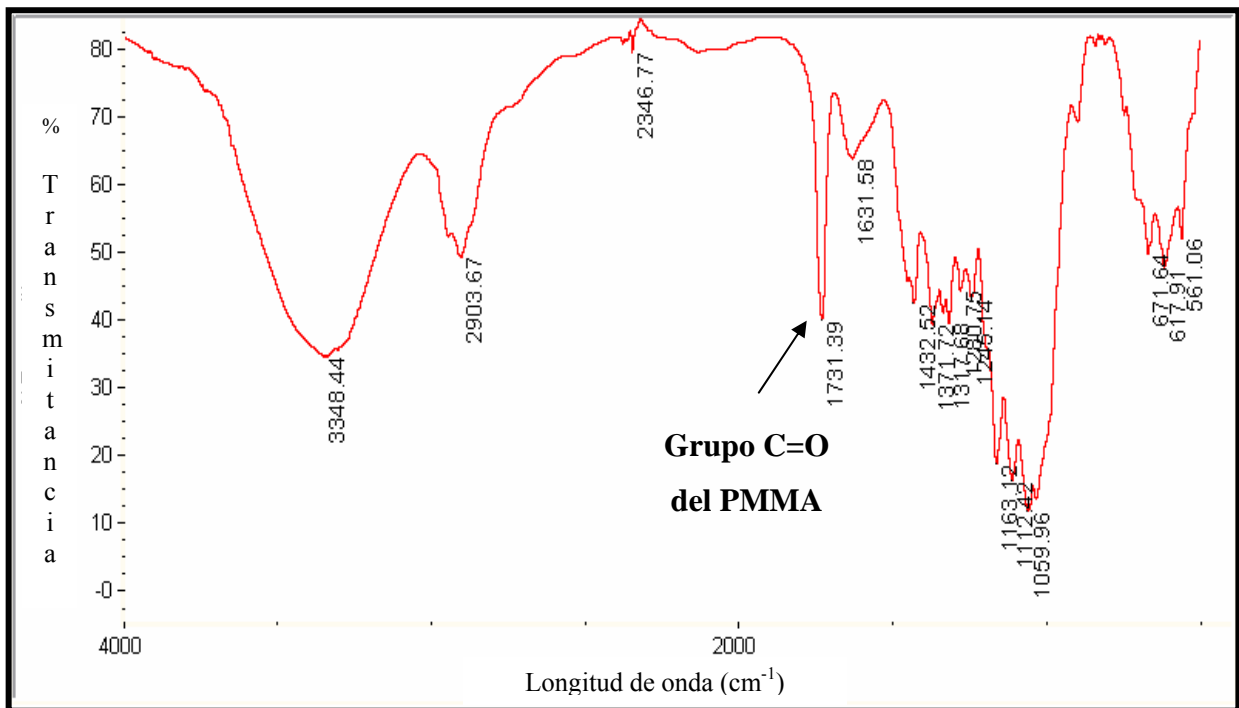


Figura 3.8. Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 200

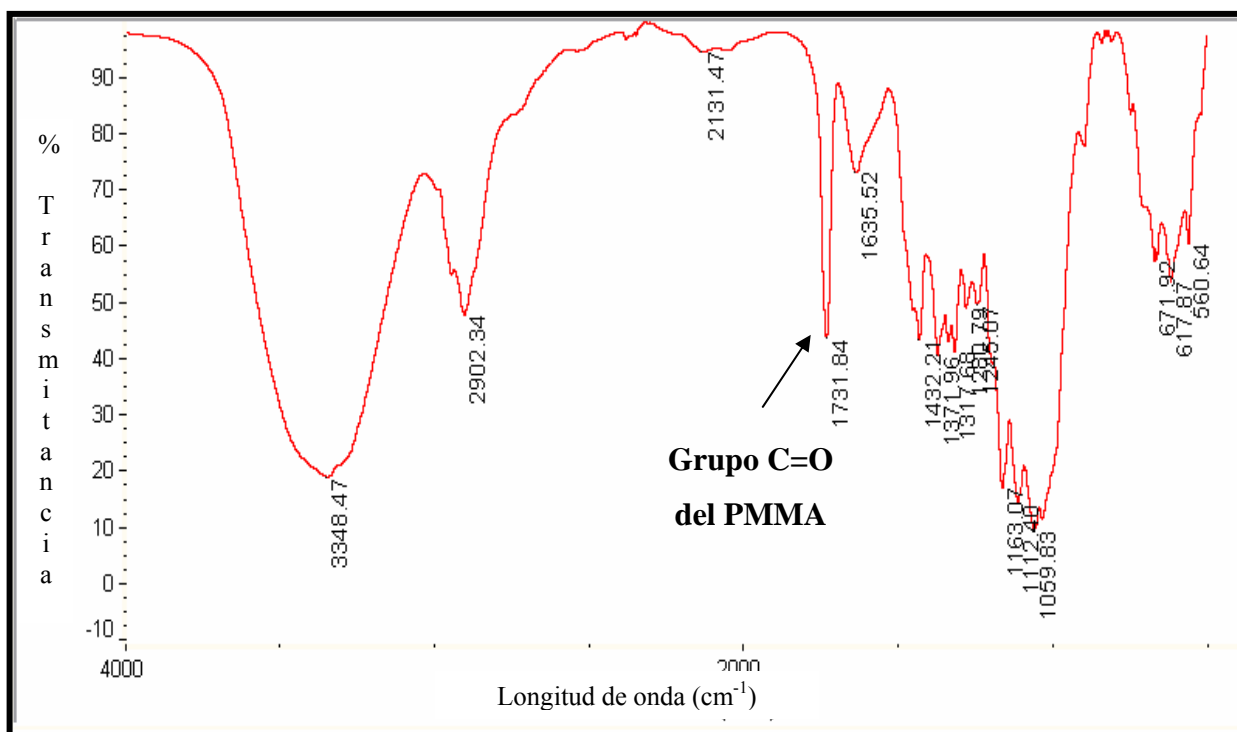


Figura 3.9. Espectro IR de Cell-g-PMMA DP 300

3.5.3 CARBOXIMETILCELULOSA MODIFICADA

De igual manera como se realizó con la celulosa modificada, primeramente se analizaron los espectros IR de las muestras de carboximetilcelulosa modificadas con los catalizadores 2-dimetil aminopiridina y N,N-dimetilacetamida respectivamente previa copolimerización, en donde varios de sus extremos hidroxilos han sido ya desplazados, formándose grupos bromoéster listos para actuar como iniciadores de la polimerización del MMA. A continuación se muestran estos espectros en las figuras 3.10 y 3.11.

Con los espectros IR presentados se demuestra que ambos catalizadores: 2-dimetil aminopiridina y N,N-dimetilacetamida pueden utilizarse en la reacción de modificación de la carboximetilcelulosa. Con los dos catalizadores se obtienen superficies modificadas, las cuales pueden ser injertadas vía ATRP.

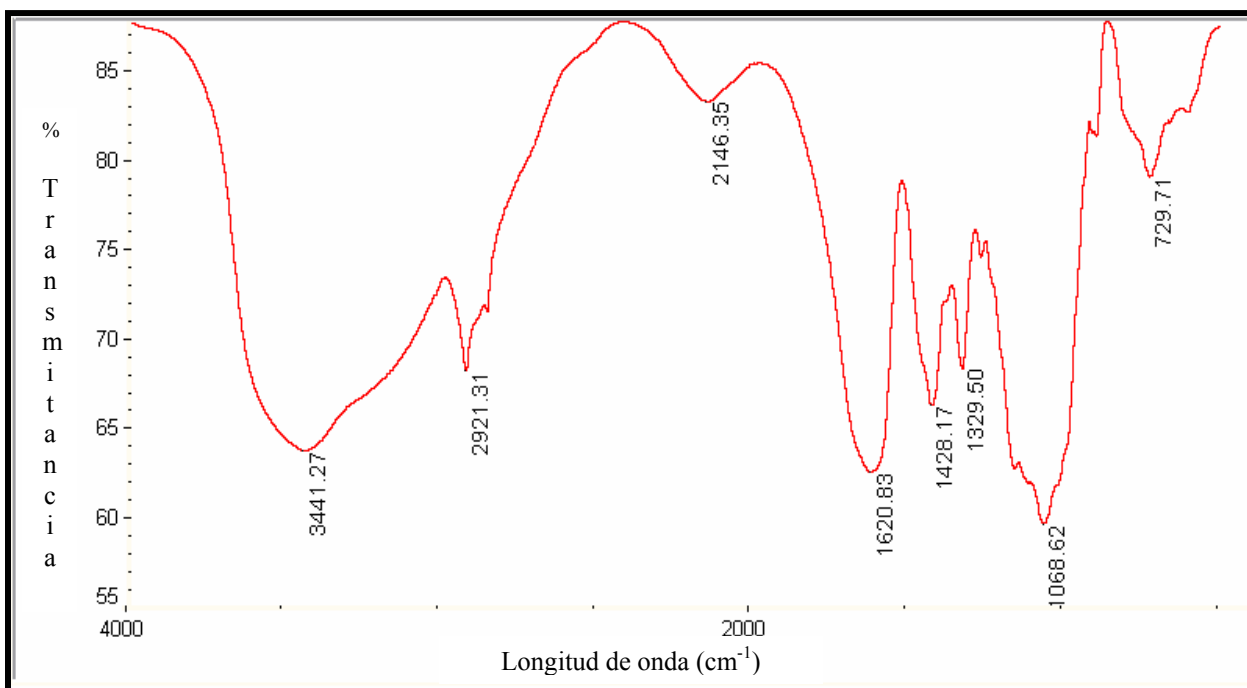


Figura 3.10. Espectro IR de CMC modificada con 2-dimetil aminopiridina.

Ambos espectros IR son muy parecidos, se puede decir que son idénticos, el macromonomero modificado que se obtiene, presenta las mismas asignaciones, siendo las más importantes: picos bien definidos alrededor de los 3440 cm^{-1} debido al estiramiento OH y entre 1350 y 1300 cm^{-1} por la flexión del mismo grupo, el pico cerca de los 2920 cm^{-1} atribuible al estiramiento del grupo $\text{CH}(\text{R}_3)$, además se observan claramente los picos atribuibles a los grupos $\text{C}=\text{O}$ y COONa de la carboximetilcelulosa que deben aparecer en la región de 1620 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} , y por último se nota un pico cerca de los 1050 cm^{-1} que puede ser debido a la presencia de los enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de la unidad de anhidroglucosa típica de la celulosa.

Además de los picos mencionados se observa el pico bien definido cerca de los 1630 cm^{-1} el cual se atribuye al grupo $\text{C}=\text{O}$ del bromoéster insertado en el extremo de la carboximetilcelulosa. También es importante señalar los picos entre 600 y 500 cm^{-1} , que es la zona del espectro IR donde aparecen los enlaces $\text{C}-\text{Br}$ presentes en el extremo de la carboximetilcelulosa modificada.

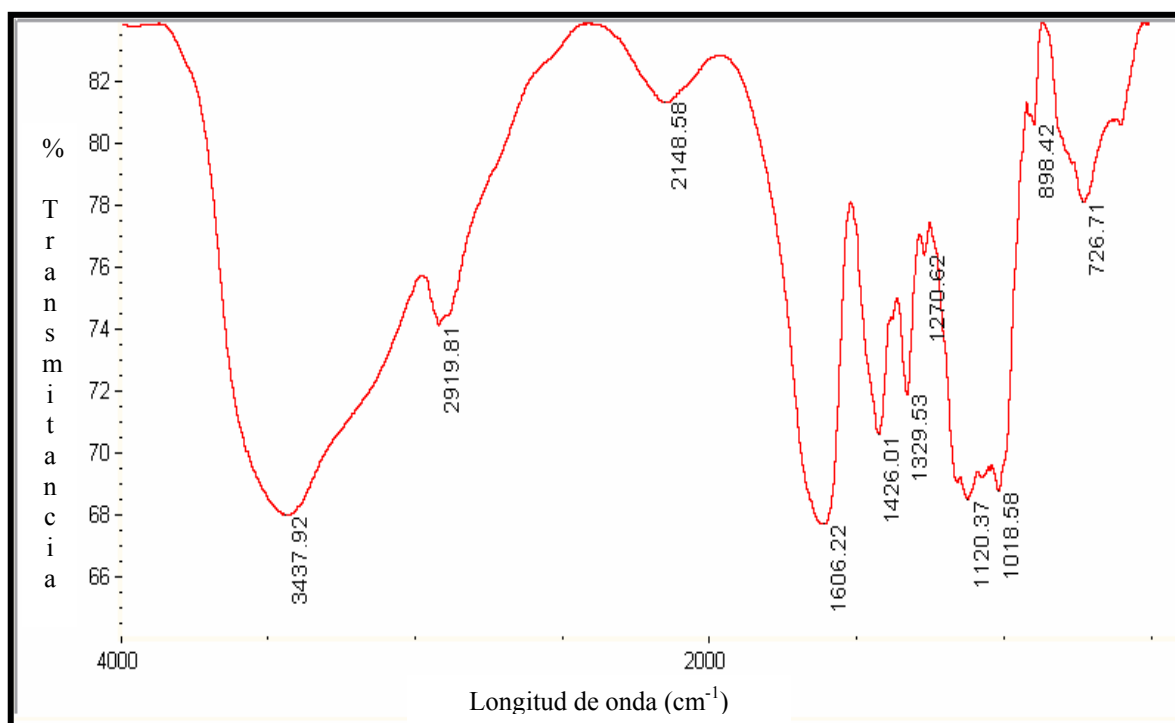


Figura 3.11. Espectro IR de CMC modificada con N,N-dimetilacetamida.

3.5.4 COPOLÍMEROS CARBOXIMETILCELULOSA-g-PMMA VÍA ATRP MEDIANTE RADIACIONES DE LUZ UV

A continuación se presentan los espectros IR de los copolímeros de carboximetilcelulosa-g-PMMA sintetizados bajo exposición de luz UV al igual que los copolímeros de celulosa-g-PMMA (figuras 3.12 y 3.13). En estos espectros se observan las asignaciones mencionadas para la carboximetilcelulosa modificada, pero también aparecen nuevos picos, los cuales corresponden a los grupos metilos ($-\text{CH}_3$) alrededor de 2940 cm^{-1} y la banda del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ cerca de los 1730 cm^{-1} , aunque esta última de intensidad muy débil. Esto debido a la poca incorporación del PMMA. Los espectros IR mostrados corresponden a los copolímeros de carboximetilcelulosa-g-PMMA con grados de polimerización 50 y 100 respectivamente. En ambos casos se observa una muy poca densidad de injerto de las cadenas de PMMA, por lo que se buscó otra alternativa para la síntesis de estos copolímeros.

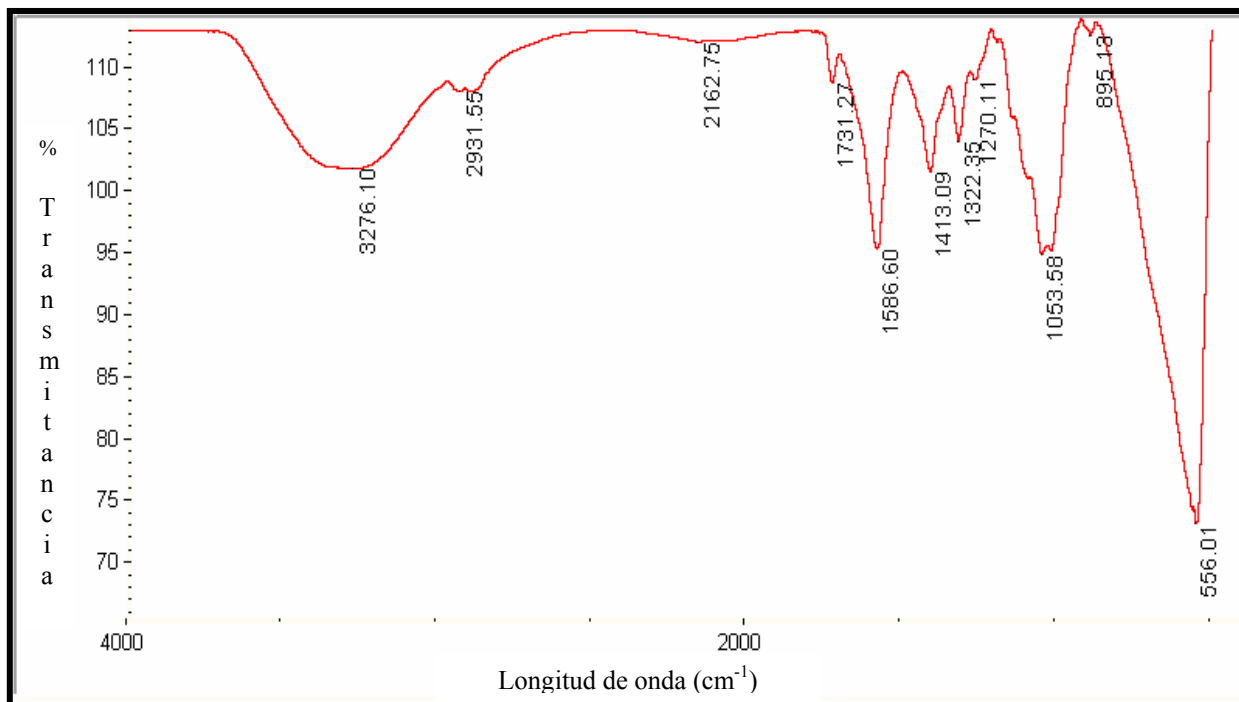


Figura 3.12. Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 50

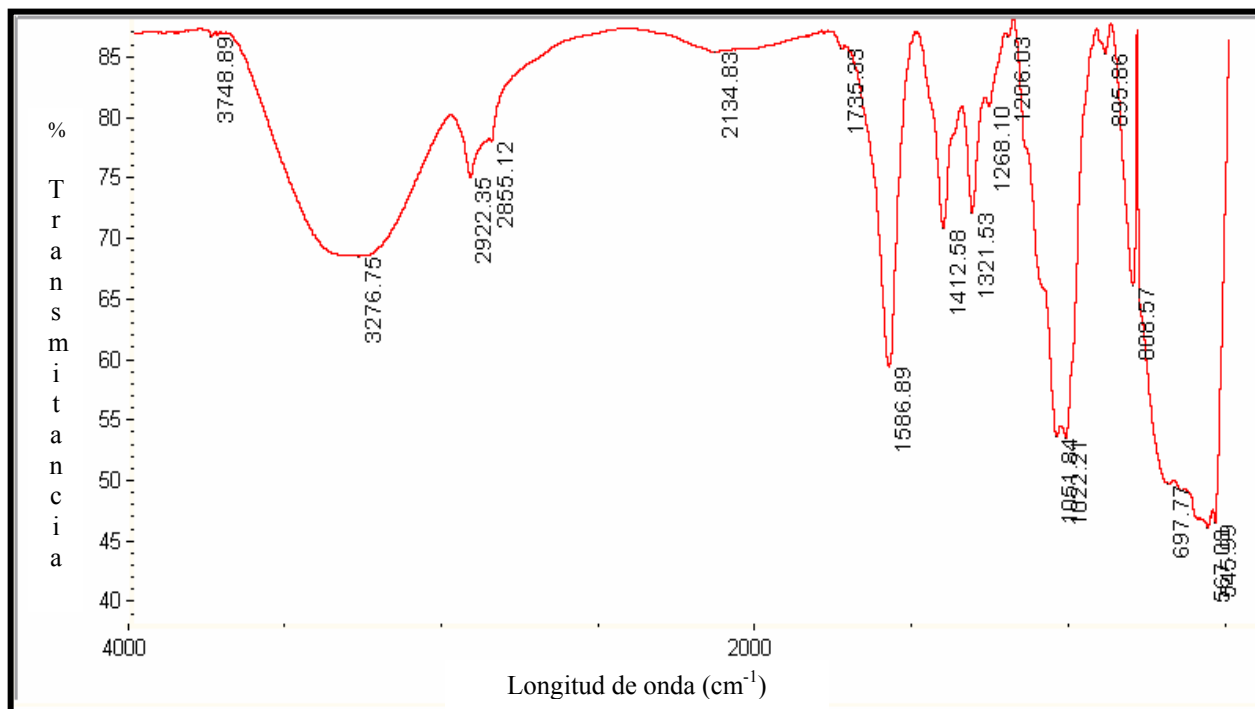


Figura 3.13. Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 100

3.5.5 COPOLÍMEROS CARBOXIMETILCELULOSA-g-PMMA VÍA ATRP

A TEMPERATURA AMBIENTE

Al analizar los espectros IR de las muestras de CMC-g-PMMA sintetizadas mediante radiaciones de luz UV y observar la nula densidad de injerto de cadenas de PMMA se decidió realizar la reacción de copolimerización de PMMA sobre carboximetilcelulosa a temperatura ambiente, tomando en cuenta que la homopolimerización de PMMA es posible llevarla a cabo de esta manera.

En los espectros IR de los copolímeros de carboximetilcelulosa-g-PMMA sintetizados a temperatura ambiente se observan las asignaciones correspondientes a la presencia de la carboximetilcelulosa modificada; pero también aparecen nuevos picos debidos principalmente a los grupos metilos (-CH₃) alrededor de 2940 cm⁻¹ y la banda del grupo carbonilo C=O cerca de los 1730 cm⁻¹, esto debido a la incorporación del PMMA. Además, aparece una disminución en la intensidad de los picos entre 600 y 500 cm⁻¹, zona correspondiente a los enlaces C-Br, lo que indica que los átomos de Br situados en los extremos de los materiales modificados han sido desplazados en buena medida, actuando como sitios activos de crecimiento para las cadenas injertadas de PMMA. Entonces es posible concluir que el injerto de PMMA sobre los substratos orgánicos se realizó de manera exitosa.

Siguiendo el método basado en la comparación de espectros IR para asumir la presencia de las cadenas de PMMA sobre la celulosa, en las figuras siguientes (3.14, 3.15, 3.16 y 3.17) se muestran los espectros correspondientes a los copolímeros carboximetilcelulosa-g-PMMA con diferentes grados de polimerización desde un DP de 50 hasta 300. Básicamente todos ellos presentan las mismas bandas características citadas anteriormente, la diferencia más significativa se observa en la intensidad del pico debido al grupo carbonilo C=O perteneciente al PMMA. Relacionando la altura máxima que alcanza este pico con el grado de polimerización, como se muestra en la tabla 3.4, se observa que a medida que aumenta el grado de polimerización el pico se hace más intenso, de 24% para un DP de 100 hasta 76% para el DP máximo de 300. Esto es un prueba de que el grado de polimerización es directamente proporcional a la densidad de cadenas injertadas de PMMA.

Podemos mencionar la presencia de la asignación del grupo OH de la carboximetilcelulosa en todos los copolímeros CMC-g-PMMA sintetizados al igual que en los materiales modificados ya que no fue posible desplazar el total de los grupos OH presentes en la carboximetilcelulosa.

La presencia del grupo OH en los espectros IR anteriores se atribuye a que algunos grupos OH se encuentran en algunos carbonos impedidos históricamente y al impedimento provocado por el sustituyente carboximetil propio de la carboximetilcelulosa. Para descartar que los grupos OH eran debido a humedad, las muestras fueron secadas previamente a 50° C por 36 horas.

También se concluyó con la ayuda de la tabla 3.4 que al haber un valor máximo de grupos bromuros capaces de iniciar la polimerización de las cadenas de MMA sobre la superficie modificada de la carboximetilcelulosa, habrá un valor máximo en la altura del pico C=O del PMMA, es decir un límite para las cadenas de PMMA injertadas.

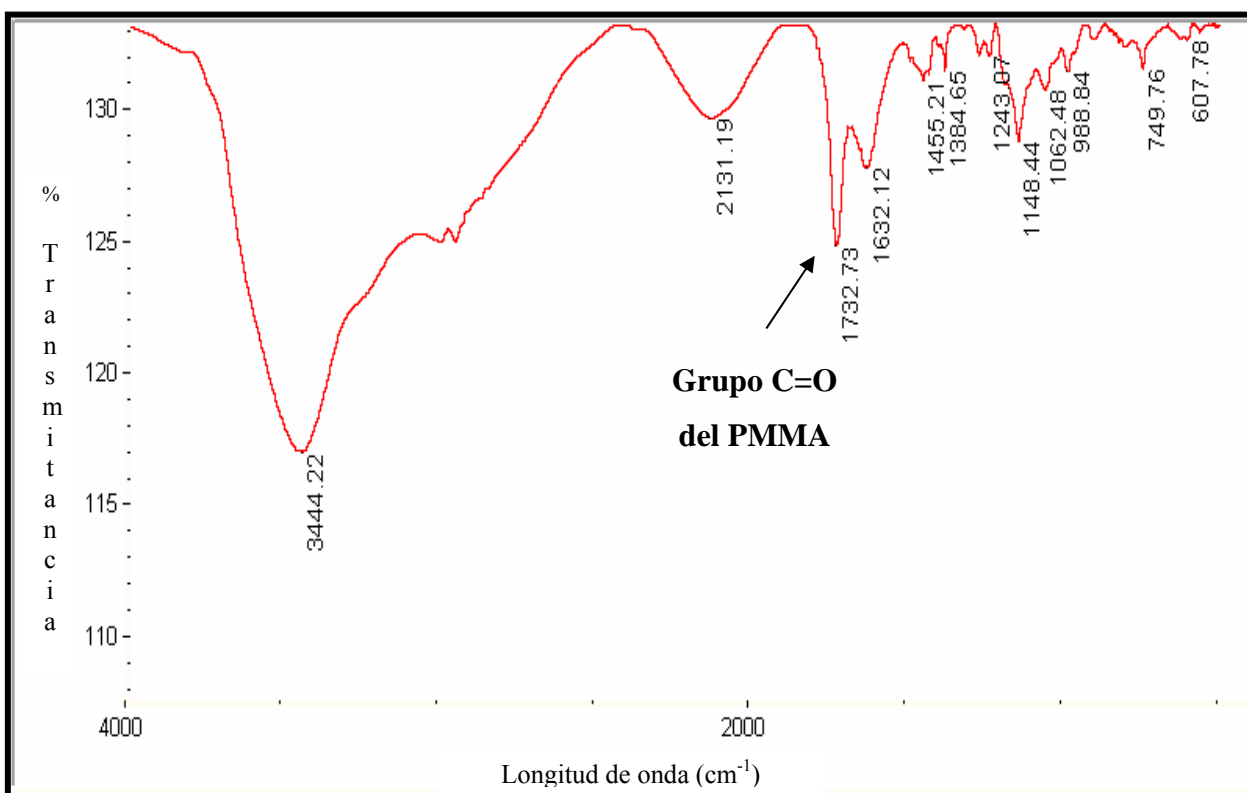


Figura 3.14. Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 50

Tabla 3.4. Altura máxima corregida del pico C=O perteneciente al PMMA en los copolímeros CMC-g-PMMA, obtenida mediante el software IR Mentor Pro 2.0

Altura máxima del pico C=O	DP del copolímero	% de aumento de altura en el pico
0.0142	50	-
0.0176	100	24
0.0227	200	60
0.0250	300	76

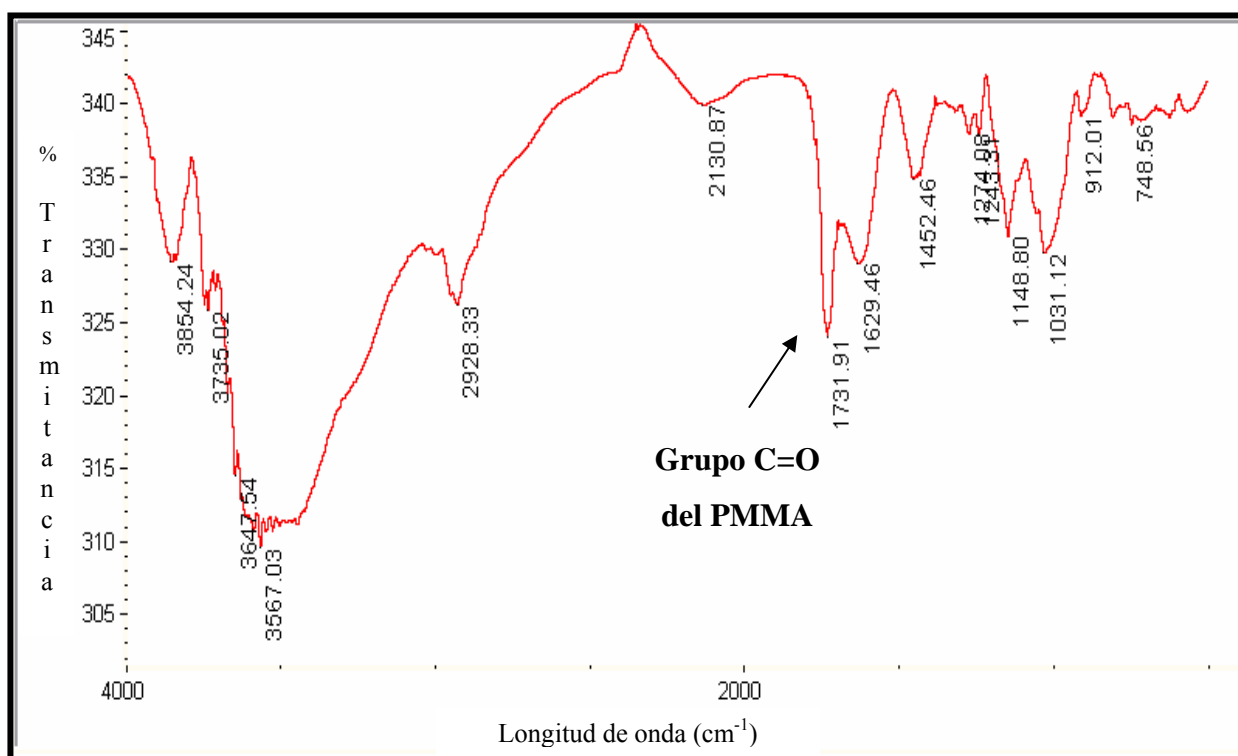


Figura 3.15. Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 100

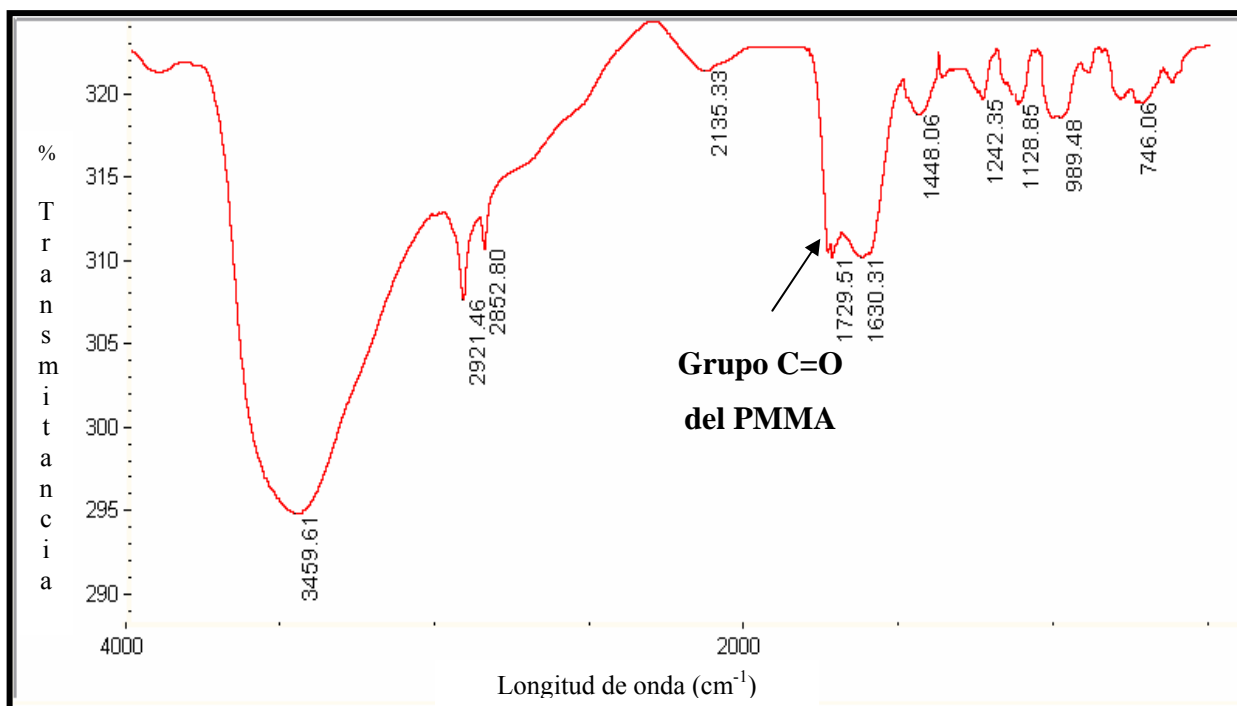


Figura 3.16. Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 200

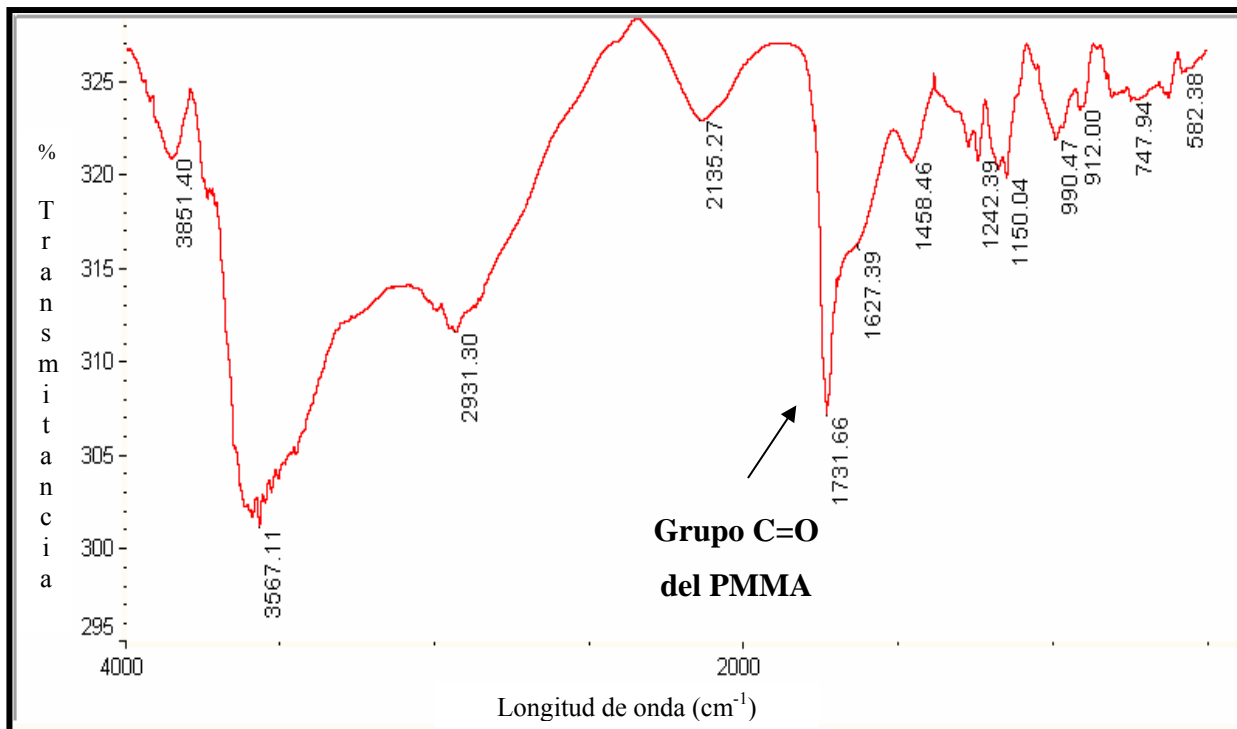


Figura 3.17. Espectro IR de CMC-g-PMMA DP 300

3.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Este método es de importancia fundamental para el estudio de muestras cristalinas ya que proporciona información concerniente tanto al contenido de cristales como detalles acerca del tamaño y forma de los mismos.

El fundamento de esta técnica radica en que cuando una muestra de material cristalino es irradiada con un haz de rayos X el arreglo tridimensional cristalino dispersa la radiación electromagnética de tal forma que las ondas dispersas se refuerzan en ciertas direcciones mientras que en otras ocurren interferencias destructivas. Las direcciones en las cuales ocurren interacciones reforzantes son características de la orientación del cristal y de las distancias interatómicas, dentro de los cristales.

Estos análisis tuvieron la finalidad de estudiar la organización estructural de los copolímeros en injerto sintetizados, así esta caracterización puede relevar que porción de celulosa o carboximetilcelulosa está arreglada en micelas cristalinas o pequeños cristales, con ciertas intercepciones de regiones amorfas de bajo grado. Algunos autores han reportado las diferencias de grados de cristalinidad entre materiales naturales no injertadas e injertadas, indicando de esta manera la intensidad de penetración en las zonas cristalinas de estos.

Consultando el trabajo de **Antonio y col. (1999)** se encontró que la celulosa está formada por regiones amorfas y cristalinas, las asignaciones de las cuales (picos) aparecen en un patrón de difracción de rayos X como se muestra en la figura 3.18, aproximadamente en los intervalos de 15-20° y 20-25° respectivamente, en el eje X que corresponde a los valores para 2θ .

Antonio y col. (1999), calcularon el grado de cristalinidad correspondiente a las fases amorfas y cristalinas de la célula. Este cálculo fue mediante una relación de área de la fase cristalina (área sobre la integración de los picos) y el área total de las dos fases existentes (cristalina y amorfa). El grado de cristalinidad lo determinaron mediante la siguiente fórmula (**Singh y Ray, 1997**):

$$\% \text{ de Cristalinidad} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \dots\dots\dots \text{ecuación 3.1}$$

Donde A_c es el área cristalina y A_a es el área amorfa. La cristalinidad de la celulosa y carboximetilcelulosa presentes en los copolímeros en injerto fue encontrada mediante difracción de rayos X (DRX), evaluando su grado de cristalinidad mediante la fórmula mencionada.

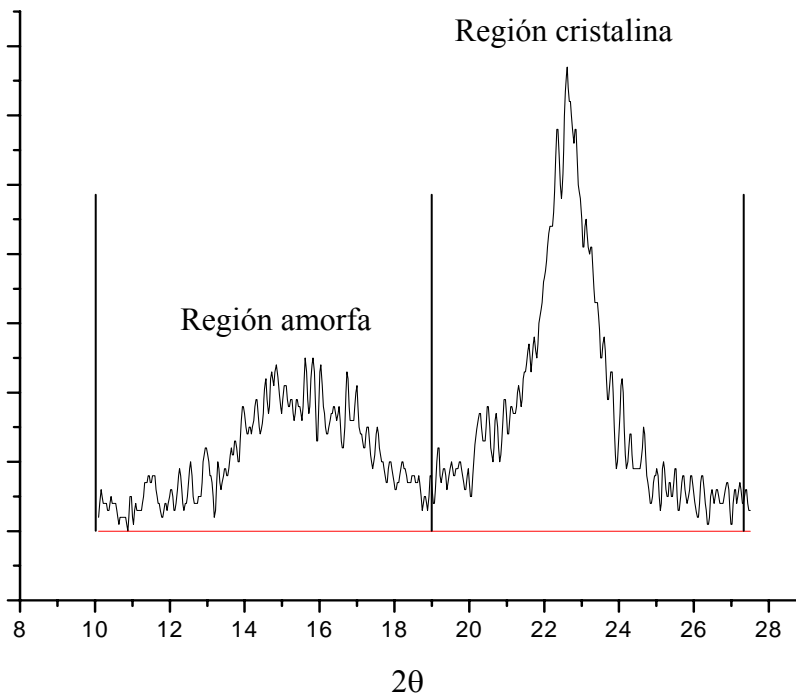


Figura 3.18. Patrón de Difracción de Rayos-X para la celulosa

3.6.1 CELULOSA MODIFICADA

En figura 3.19 se muestra el difractograma para la celulosa modificada, resultado de la reacción de la celulosa pura con 2-bromoisobutirato de etilo y 2-dimetilamino piridina como catalizador. En esta figura se observan claramente las regiones amorfa y cristalina del material, en los intervalos de 10-20° y 20-30° respectivamente, de estas la región cristalina es la que se encuentra en mayor porcentaje.

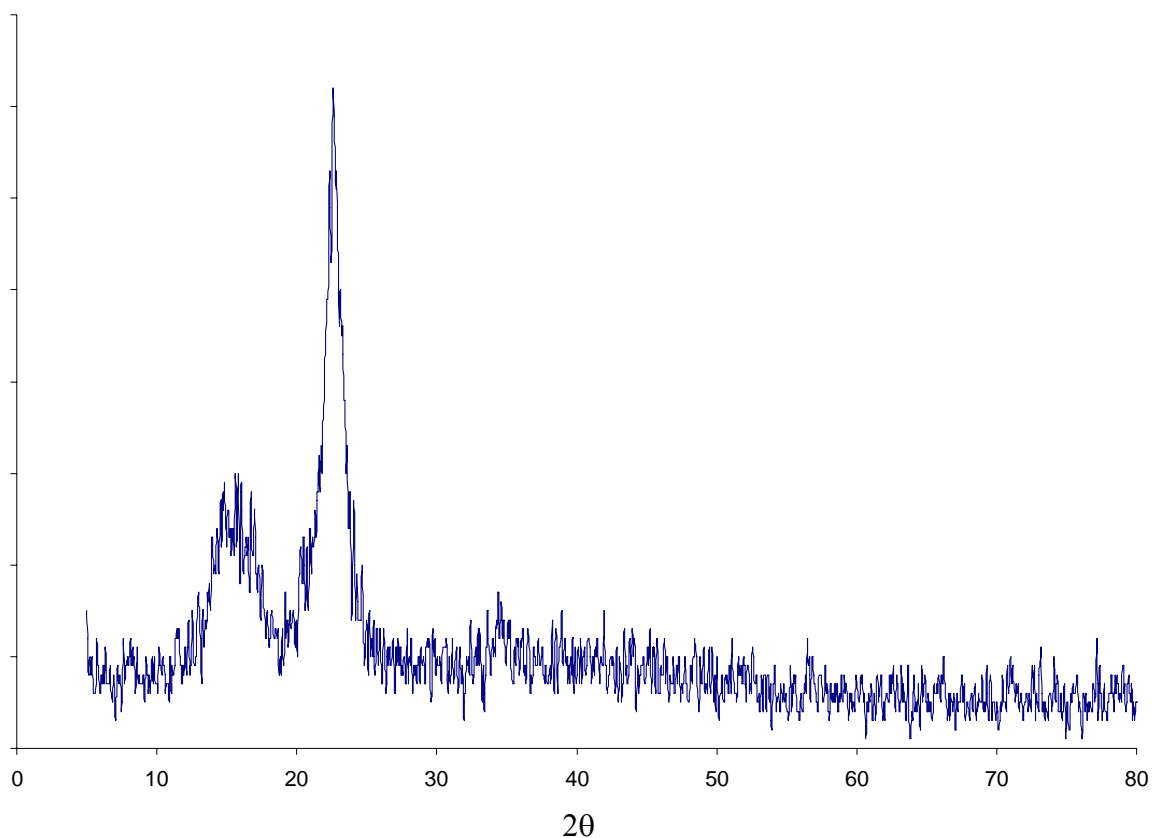


Figura 3.19. Diffractograma de la celulosa modificada

Para obtener el porcentaje de cristalinidad, mediante la ecuación 4, se calcularon las áreas correspondientes a las regiones amorfa y cristalina, las cuales se presentan en la figura 3.20 y se resumen en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de la celulosa modificada

Área región amorfa	95.575
Área región cristalina	161.89
Porcentaje de cristalinidad	62.87

El porcentaje de cristalinidad obtenido para la celulosa modificada es aproximadamente 63%, similar al valor de 60% reportado para la celulosa por **Antonio y col. (1999)**.

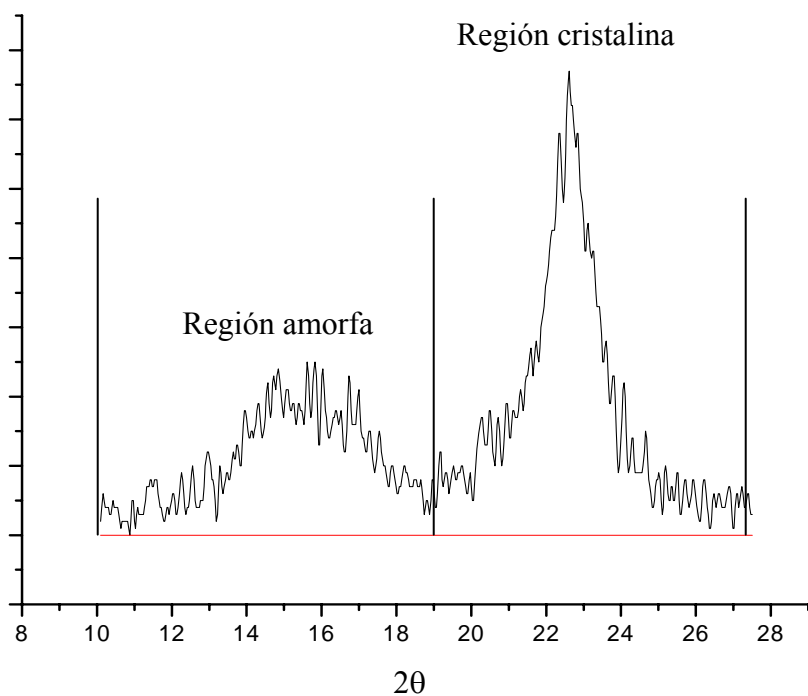


Figura 3.20. Regiones amorfa y cristalina de la celulosa modificada

3.6.2 COPOLÍMEROS CELULOSA-g-PMMA

En la figura 3.21 se muestra el difractograma para la muestra Cell-g-PMMA DP 50, se observa las regiones amorfa y cristalina en los intervalos de $10-20^\circ$ y $20-30^\circ$ respectivamente, al igual que en la celulosa modificada. La región cristalina se observa en mayor porcentaje, pero en relación al difractograma de la celulosa modificada, el área de la región amorfa aumenta y el de la región cristalina ha disminuido, esto debido a la incorporación del polimetilmetacrilato que es un material amorfo y a que el polimetilmetacrilato injertado encuentra su localización en las regiones amorfas de la celulosa.

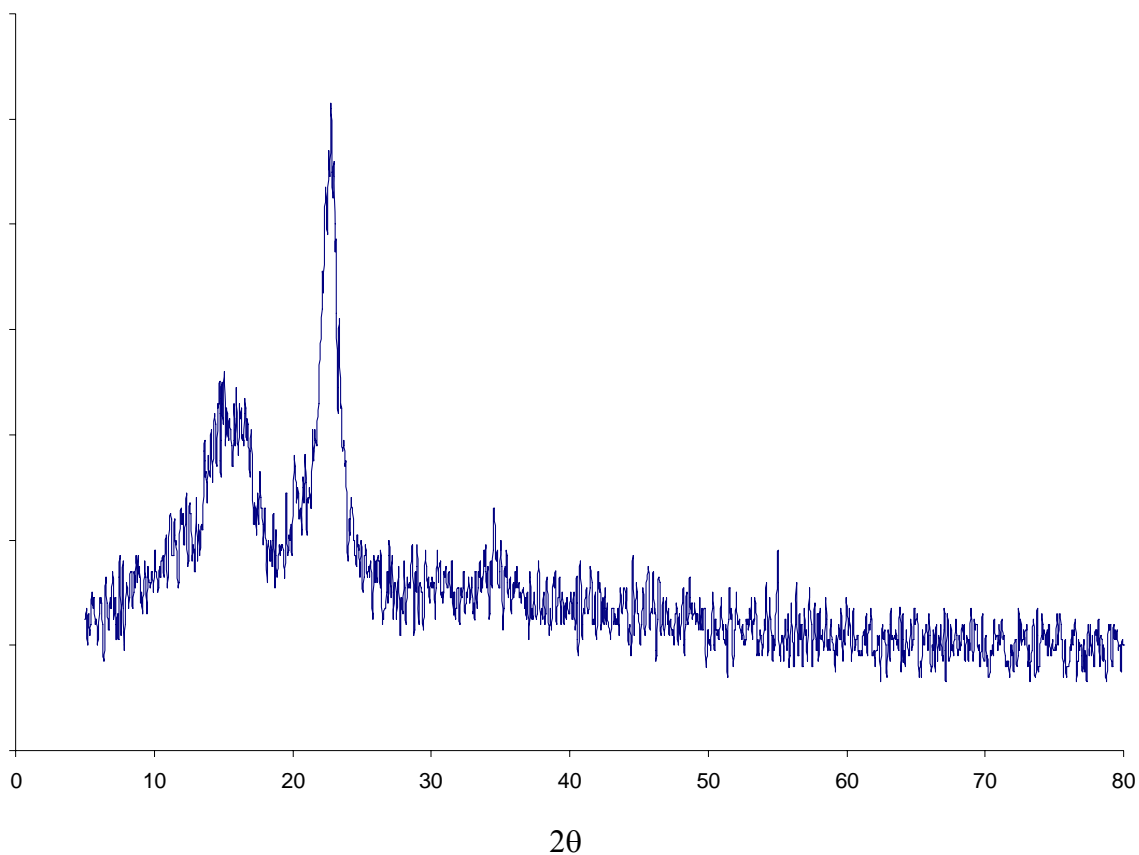


Figura 3.21. Diffractograma de Cell-g-PMMA DP 50

Para corroborar lo anterior se calculó el porcentaje de cristalinidad en función de las áreas de las regiones amorfa y cristalina, que se presentan en la figura 3.22 y se resumen en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 50.

Área región amorfa	211.45
Área región cristalina	226.89
Porcentaje de cristalinidad	51.76

El porcentaje de cristalinidad disminuye alrededor del 11% comparando el copolímero Cell-g-PMMA DP 50 con la celulosa modificada.

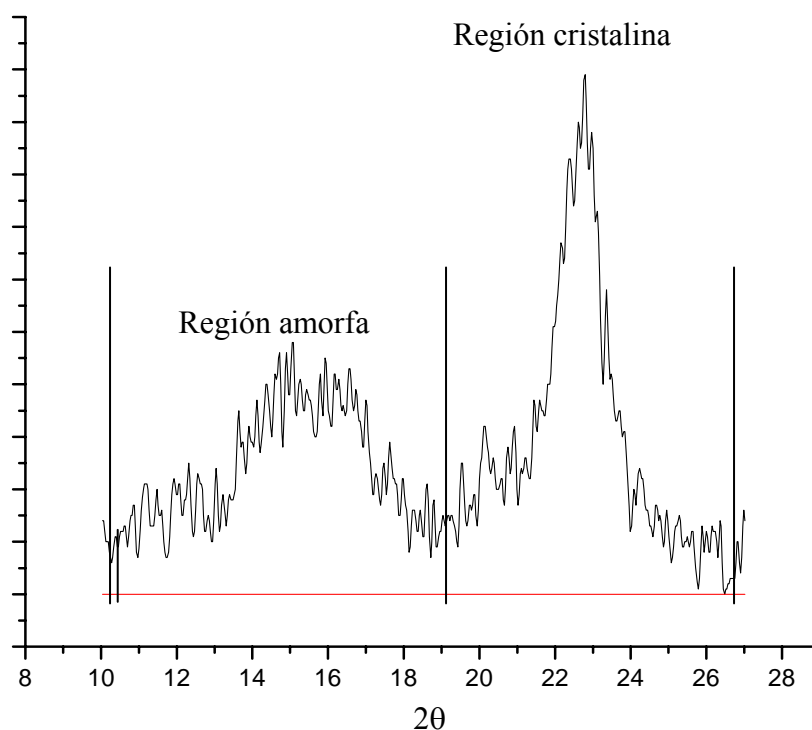


Figura 3.22. Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 50.

Los análisis de rayos X indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa, de esta manera la estructura de la fibra se ve alterada por el polimetilmetacrilato injertado.

En la figura 3.23 se muestra el difractograma para la muestra Cell-g-PMMA DP 100, se observa las regiones amorfa y cristalina en los intervalos de $10-20^\circ$ y $20-30^\circ$ respectivamente, La región cristalina se observa en mayor porcentaje, pero en relación al difractograma de la muestra Cell-g-PMMA DP 50, el área de la región amorfa aumenta y el de la región cristalina ha disminuido, esto debido al aumento en la densidad de injerto de las cadenas de polimetilmetacrilato que encuentran su localización en las regiones amorfas de la celulosa.

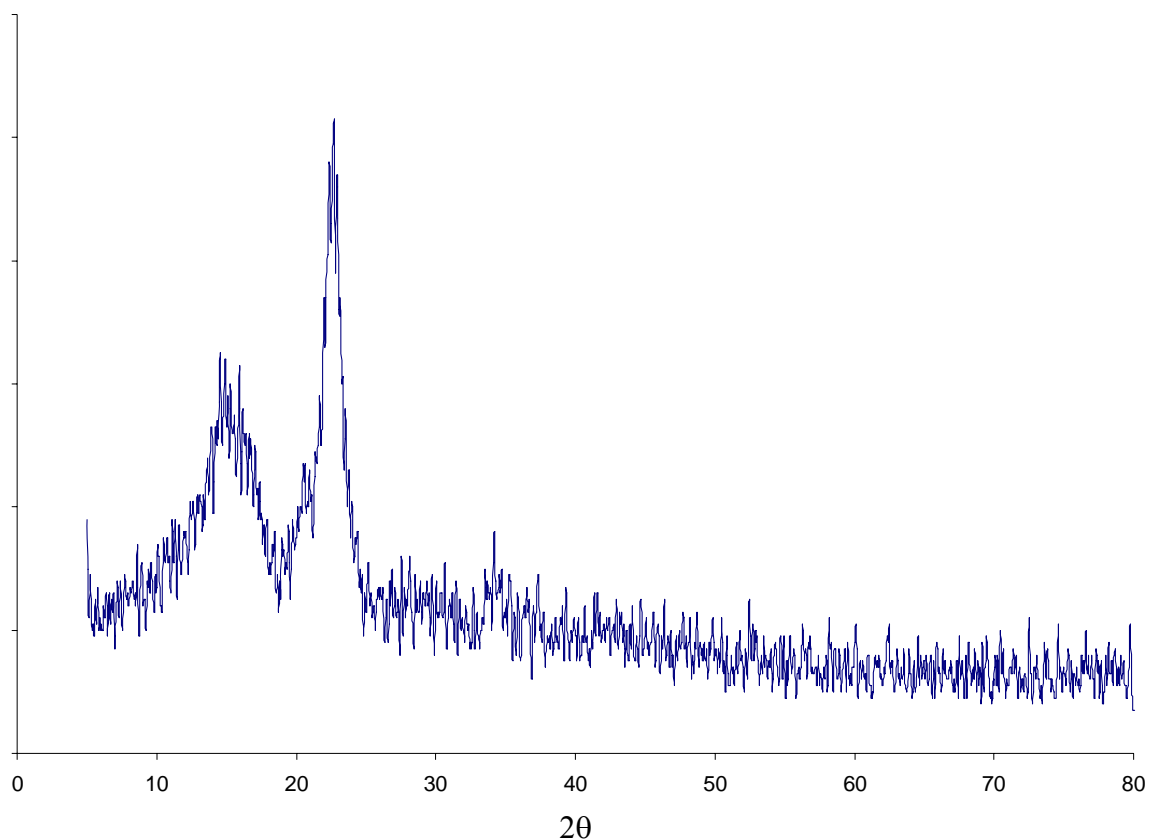


Figura 3.23. Diffractograma de Cell-g-PMMA DP 100

Para corroborar lo anterior se calculo el porcentaje de cristalinidad en función de las áreas de las regiones amorfa y cristalina, que se presentan en la figura 3.24 y se resumen en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 100.

Área región amorfa	224.055
Área región cristalina	216.405
Porcentaje de cristalinidad	49.13

El porcentaje de cristalinidad disminuye alrededor del 23% comparando el copolímero Cell-g-PMMA DP 100 con la celulosa modificada.

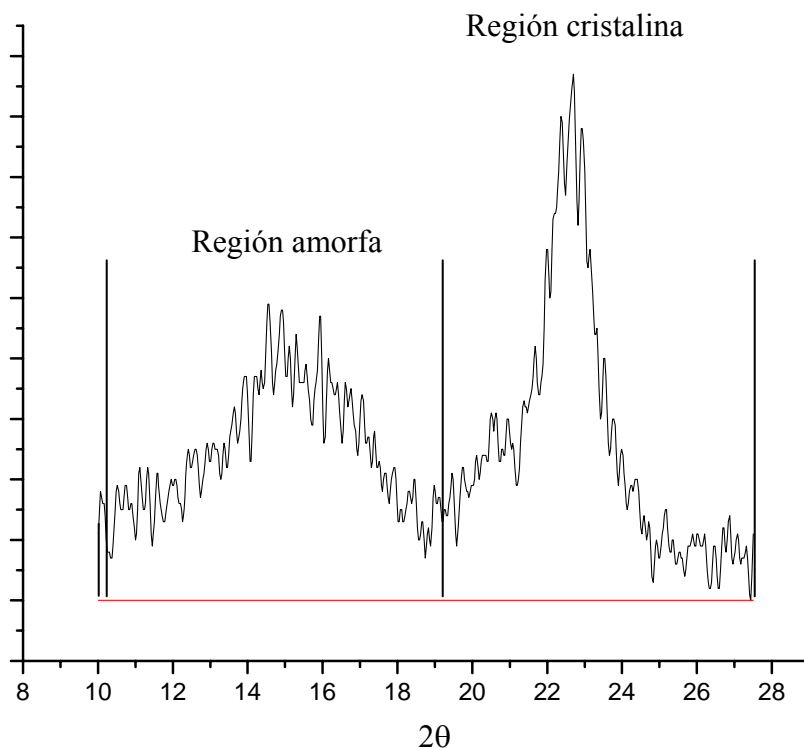


Figura 3.24. Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 100.

Los análisis de rayos X indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa, el grado de cristalinidad de la celulosa disminuye al aumentar el grado de polimerización del polimetilmetacrilato injertado.

En la figura 3.25 se muestra el difractograma para la muestra Cell-g-PMMA DP 200, se observa las regiones amorfa y cristalina en los intervalos de $10-20^\circ$ y $20-30^\circ$ respectivamente, La región cristalina se observa en mayor porcentaje, pero en relación al difractograma de la muestra Cell-g-PMMA DP 100, el área de la región amorfa aumenta y el de la región cristalina ha disminuido, esto debido al aumento en la densidad de injerto de las cadenas de polimetilmetacrilato que encuentran su localización en las regiones amorfas de la celulosa.

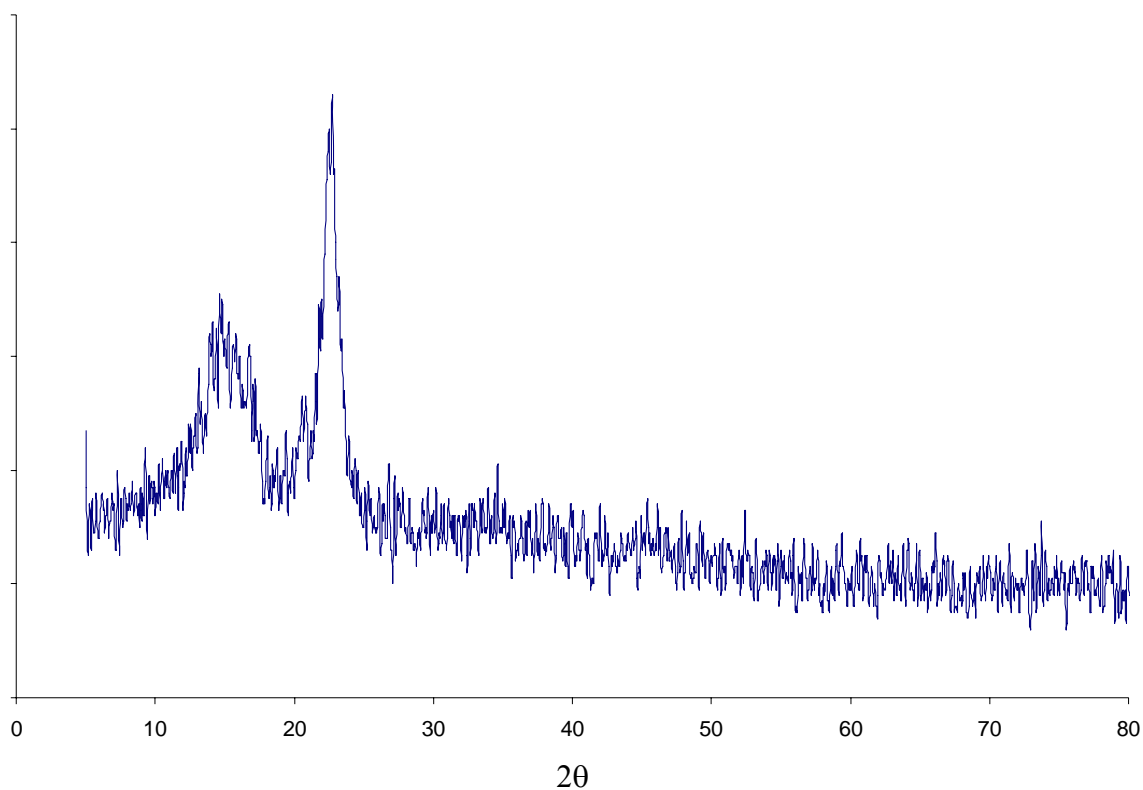


Figura 3.25. Diffractograma de Cell-g-PMMA DP 200

Para corroborar lo anterior se calculo el porcentaje de cristalinidad en función de las áreas de las regiones amorfa y cristalina, que se presentan en la figura 3.26 y se resumen en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 200.

Área región amorfa	249.525
Área región cristalina	226.44
Porcentaje de cristalinidad	47.57

El porcentaje de cristalinidad disminuye alrededor del 25% comparando el copolímero Cell-g-PMMA DP 200 con la celulosa modificada.

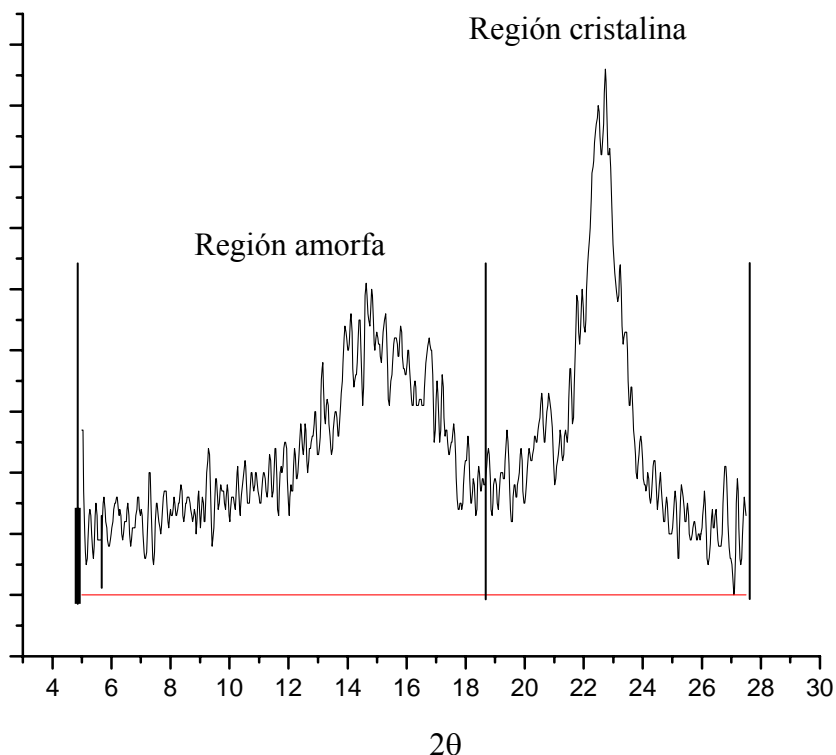


Figura 3.26. Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 200.

Los análisis de rayos X indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa, el grado de cristalinidad de la celulosa disminuye al aumentar el grado de polimerización del polimetilmetacrilato injertado.

En la figura 3.27 se muestra el difractograma para la muestra Cell-g-PMMA DP 300, se observa las regiones amorfa y cristalina en los intervalos de 10-20° y 20-30° respectivamente, La región cristalina se observa en mayor porcentaje, pero en relación al difractograma de la muestra Cell-g-PMMA DP 200, el área de la región amorfa aumenta y el de la región cristalina ha disminuido, esto debido al aumento en la densidad de injerto de las cadenas de polimetilmetacrilato que encuentran su localización en las regiones amorfas de la celulosa.

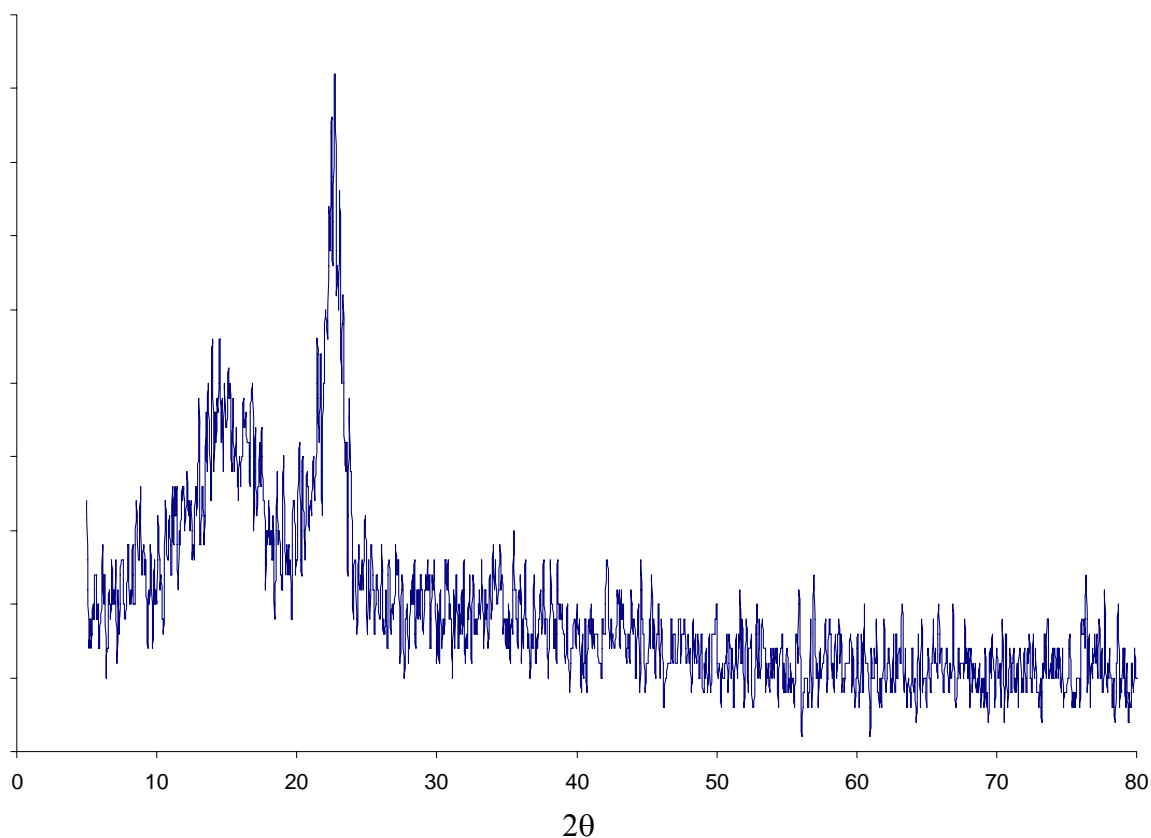


Figura 3.27. Diffractograma de Cell-g-PMMA DP 300

Para corroborar lo anterior se calculo el porcentaje de cristalinidad en función de las áreas de las regiones amorfa y cristalina, que se presentan en la figura 3.28 y se resumen en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Porcentaje de cristalinidad en función de las áreas amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 300.

Área región amorfa	258.65
Área región cristalina	229.64
Porcentaje de cristalinidad	46.95

El porcentaje de cristalinidad disminuye alrededor del 26% comparando el copolímero Cell-g-PMMA DP 300 con la celulosa modificada. Este valor es muy similar al del copolímero con DP de 200, con lo que la densidad de cadenas injertadas permanece casi constante.

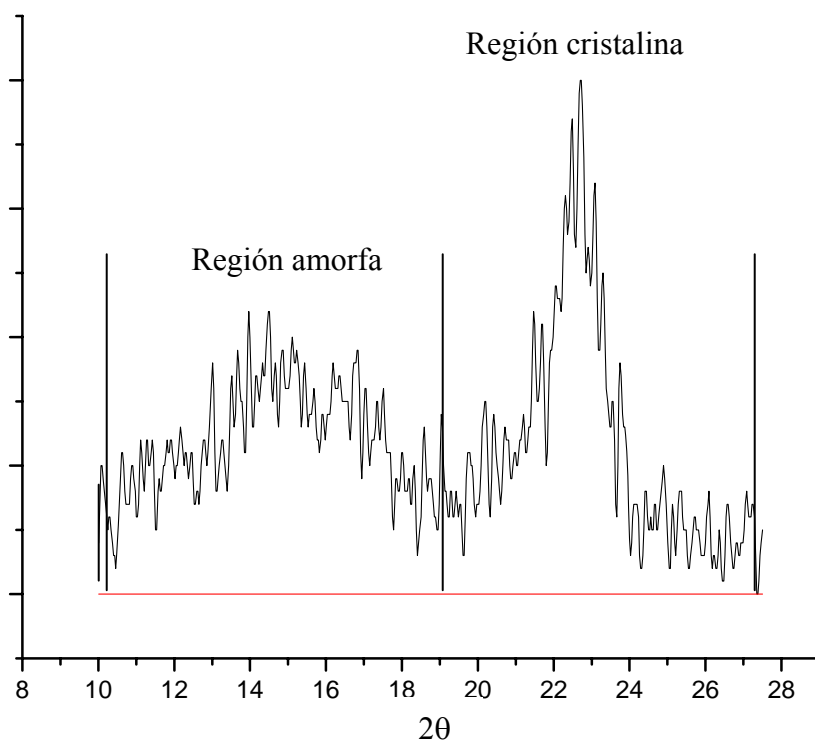


Figura 3.28. Regiones amorfa y cristalina de Cell-g-PMMA DP 300.

Los análisis de rayos X indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa, el grado de cristalinidad de la celulosa disminuye al aumentar el grado de polimerización del polimetilmetacrilato injertado.

Antonio y col. (1999) reportaron resultados similares: un injerto máximo de entre 15 y 25% de material sobre la celulosa.

Es posible comparar los resultados obtenidos por análisis de Espectroscopia de Infrarrojo y Rayos-X, a medida que el grado de polimerización se incrementaba en los copolímeros, la altura del pico del C=O del PMMA y el carácter amorfo aumentaban de igual manera. Los cambios más significativos se presentan al comparar el material modificado con los copolímeros de DP's de 50 y 100. Los copolímeros con DP's de 200 y 300 presentan valores muy similares, concluyéndose que existe un límite máximo para la densidad de las cadenas de PMMA.

3.7 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN PROPUESTO PARA SINTETIZAR COPOLÍMEROS EN INJERTO DE PMMA SOBRE CELULOSA Y DERIVADOS.

En la deposición del iniciador sobre la superficie de celulosa o su derivado, los grupos hidroxilo de la celulosa o su derivado, mediante la reacción con 2-bromoisobutirato de etilo, son convertidos a grupos bromo éster terciarios; los cuales son iniciadores eficientes para la polimerización radicalica por transferencia de átomo de acrilatos (Matyjaszewski y Davis, 2002).

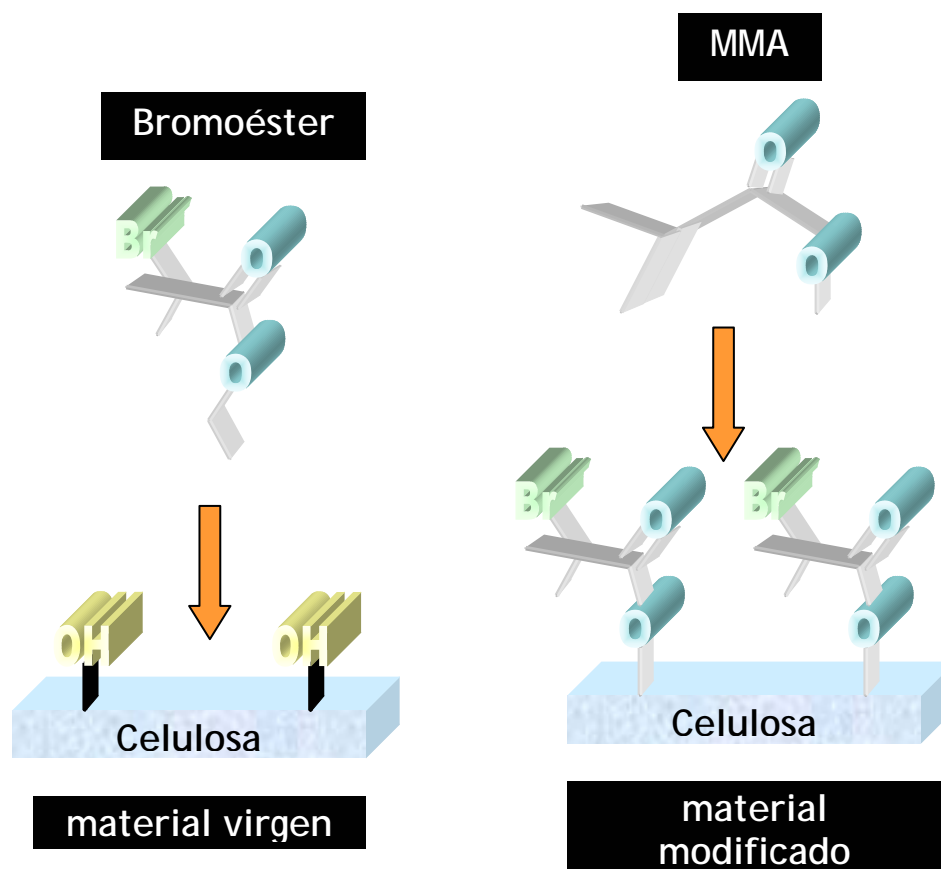


Figura 3.29. Modificación de la superficie celulósica

Figura 3.30. Reacción de Injerto

Tras la modificación en la superficie de la celulosa o su derivado (figura 3.29), se inicia la polimerización radicalica por transferencia de átomo reaccionando los materiales con el monómero, solvente, catalizador y ligando (figura 3.30). Un iniciador de sacrificio también es agregado para poder controlar la longitud de las cadenas injertadas a través del grado de polimerización, función de la relación de concentraciones molares de monómero e iniciador.

Este iniciador de sacrificio también induce la polimerización de polimetilmetacrilato en masa, que se forma de manera simultánea a las cadenas de injerto sobre la celulosa modificada o carboximetilcelulosa (figura 3.31). Sin embargo debido a que la cantidad de iniciador de sacrificio es mucho mayor que la cantidad de iniciador depositado sobre la superficie, la cantidad de iniciador depositado sobre la superficie es despreciable, y el peso molecular del polímero en masa así como del copolímero en injerto es sólo función de la relación monómero e iniciador de sacrificio. Este método es comúnmente usado para el control de la longitud de las cadenas de injerto con polimerizaciones a base de iniciadores depositados sobre superficies modificadas. No obstante la cinética de la polimerización en masa difiere de algún modo con la copolimerización en injerto. Por ejemplo, la difusión y adsorción del monómero y radicales formados en solución pueden influenciar el curso de las polimerizaciones. Por tanto, el polímero en masa diferirá comúnmente del obtenido sobre la superficie modificada, pero como ya ha sido mostrado con anterioridad en investigaciones realizadas, se analiza el peso del polímero en masa formado, resultando insignificante.

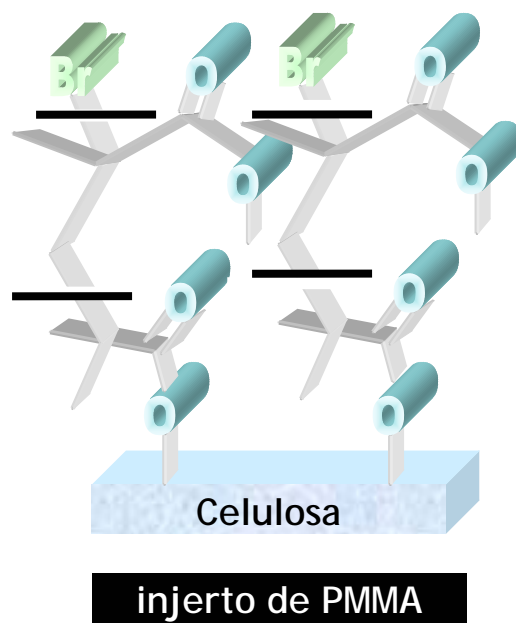


Figura 3.31. Copolímero en injerto.

Por razones prácticas, sería deseable llevar a cabo la inserción de cadenas poliméricas sobre superficies modificadas sin la formación simultánea de algún polímero en masa, para así

incrementar la densidad de injerto. Existe una alternativa posible para correr ATRP desde superficies sin la adición de un iniciador de sacrificio donde el control se asegura por la incorporación de un desactivador, la única desventaja que se presenta es que en la mayoría de las copolimerizaciones en injerto, la relación de injerto no se incrementa linealmente cuando se usa este método. Es por esto que el procedimiento descrito primeramente es usado principalmente.

3.8 CONCLUSIONES

- ❖ ATRP ha demostrado ser una técnica versátil para sintetizar copolímeros bien definidos en su arquitectura, materiales híbridos con componentes de distinta naturaleza.
- ❖ La modificación de superficies orgánicas (celulosa y carboximetilcelulosa) con pequeñas películas a base de un polímero sintético (PMMA) fue utilizada para mejorar las propiedades de dichas superficies tales como compatibilidad y solubilidad.
- ❖ La síntesis de los copolímeros Carboximetilcelulosa-g-PMMA consiste en un macromonómero hidrófilico y una matriz de un monómero hidrofóbico (PMMA), el sistema resultante exhibió ambas propiedades. La solubilidad en agua de la carboximetilcelulosa puede ser modificada desde un carácter completamente soluble a uno parcialmente soluble mediante el injerto de PMMA sobre su superficie, previa modificación de ésta.
- ❖ Mediante FTIR se comprobó la presencia del grupo C=O característico del MMA en los copolímeros en injerto sintetizados.
- ❖ En los copolímeros Carboximetilcelulosa-g-PMMA sintetizados mediante radiaciones de luz UV el pico del grupo C=O del MMA es de muy baja intensidad, indicando que la cadena injertada es muy pequeña, esto puede ser debido al impedimento producido por el grupo CH₂-COONa de la CMC, provocando que el MMA no alcance todos los grupos bromuro disponibles, o también que el tiempo de reacción no sea el suficiente como para obtener una mayor densidad de injerto.
- ❖ Como una alternativa se propuso la síntesis de copolímeros de Carboximetilcelulosa-g-PMMA a temperatura ambiente y a un tiempo mayor de reacción observándose el pico del grupo C=O del MMA es intenso, aumentando directamente con el grado de polimerización, indicando un incremento en la densidad de injerto de la cadena de PMMA.

- ❖ En los copolímeros Celulosa-g-PMMA el pico del grupo C=O es intenso, aumentando directamente con el grado de polimerización, indicando un incremento en la densidad de injerto de la cadena de PMMA.
- ❖ Los análisis de rayos X indican una penetración en las zonas amorfas de la celulosa, el grado de cristalinidad de la celulosa disminuye al aumentar el grado de polimerización del polimetilmetacrilato injertado.
- ❖ Es posible comparar los resultados obtenidos por análisis de Espectroscopia de Infrarrojo y Rayos-X, a medida que el grado de polimerización se incrementaba en los copolímeros, la altura del pico del C=O del PMMA y el carácter amorfo aumentaban de igual manera. Los cambios más significativos se presentan al comparar el material modificado con los copolímeros de DP's de 50 y 100. Los copolímeros con DP's de 200 y 300 presentan valores muy similares, concluyéndose que existe un límite máximo para la densidad de las cadenas de PMMA.
- ❖ La funcionalización de sustratos orgánicos o más específicamente el injerto de capas densas poliméricas empacadas sobre estos es ya la base para la síntesis de materiales de un gran número de aplicaciones tecnológicas. Por lo que la síntesis de las superficies modificadas de celulosa y carboximetilcelulosa con PMMA tienen aplicaciones potenciales en el diseño de bactericidas y agentes compatibilizantes o interfaciales, en donde se pretende adherir un material plástico hidrofóbico a materiales celulósicos como una alternativa para desarrollo de compositos.
- ❖ Los copolímeros sintetizados sobre las superficies de celulosa y CMC presentan en su estructura un átomo haluro en sus extremos, el cual les proporciona un carácter "viviente", por lo que es posible la adición de una segunda capa de algún otro monómero.

BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Albertsson A. C., Edlund U., Kallrot M.. “Surface modification of degradable polymers” *Polymer Preprints* Vol. 46. 1301-1302 (2005).
- ❖ Angot Stephanie, Ayres Nell, Bon Stefan A. F., Haddleton David M. “Living Radical Polymerization immobilized on wang resins: Synthesis and harvest of narrow polidispersity poly(methacrylate)s” *Macromolecules* Vol. 34. 768-771 (2001).
- ❖ Antonio Cruz Rocío del Carmen. “Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química” Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. (1999).
- ❖ Beam Lee Sang, Koepsel Richard R., Morely Scott W., Matyjaszewski Krzysztof, Sun Yujie, Russell Alan J. “Permanent nonleaching antibacterial surfaces: Synthesis by ATRP” *Biomacromolecules* Vol. 5 877-882 (2004).
- ❖ Berchtold Bernd, Prucker Oswald, Rühle Jürgen. “Surface-attached polymer networks: versatile substrates for the control of protein adsorption and cell adhesion” *Polymer Preprints* Vol. 46. 1305-1306 (2005).
- ❖ Bergbreiter D. E. y Zhou J., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*(1992).
- ❖ Bikales N. M., Segal L. “Cellulose and cellulose derivatives” New York: Willey Interscience, Part V, 790 (1971).
- ❖ Bombalski Lindsay, Cusick Brian, Ye Pingping, Kowalewski Tomasz, Gellman Andrew, Matyjaszewski Krzysztof. “Variable density ATRP-Polymer grafts form silicon” *Polymer Preprints* Vol. 46. 488-489 (2005).
- ❖ Brandt L., Gerhartz W., Yamamoto Y. S., Campbell F. T. Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry; pp 461-488 (1986)
- ❖ Burgiere Carine, Pascual Sagrario, Bui Choung, Vairon Jean Pierre, Charleux Bernadette “Block copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) of various molar masses, topologies and compositions prepared via controlled/living radical polymerization; Application as stabilizier in emulsion polymerization” *Macromolecules* Vol. 34. 4430-4450 (2001).
- ❖ Butun V., Armes S.P., Bilingham N.C. “Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers” *Polymer* Vol. 42. 5993-6008 (2001).

-
- ❖ Carlmark Anna y Malmström Eva E. “ATRP from cellulose fibers at ambient temperature” *JACS Communications* Vol. 124. 900-901 (2001).
 - ❖ Carlmark Anna y Malmström Eva E. “ATRP grafting from cellulose fibers to create block-copolymer grafts” *Biomacromolecules* Vol. 4 1740-1745 (2003).
 - ❖ Carlmark Anna. *JACS Communications* (2004).
 - ❖ Cen, L, Neoh K. G., Kang E. T. “Surface Functionalization Technique for conferring antibacterial properties to polymeric and cellulosic surfaces” *Langmuir* Vol. 10 1092 (2003).
 - ❖ Cheng Guanglou, Böker Alexander, Zhang Mingfu, Krausch Goerg, Müller Axel R. “Amphiphilic cylindrical core-shell brushes via a grafting from process using ATRP” *Macromolecules* Vol. 34. 6883-6888 (2001).
 - ❖ Cheng Zhenping, Zhu Xinlin, Shi Z., Neoh K. G., Kang E. T. “Polymer microspheres with permanent antibacterial surface from surface-initiated ATRP” *American Chemical Society* Vol. 44. 7098-7104 (2005).
 - ❖ Ebewere Roberto O. “Polymer Science and Technology”. Editorial CRC Press-Chapman & Hall. (2000).
 - ❖ Feddersen R. L., Thorp S. N. *Industrial Gums, “Polysaccharides and thier derivatives”* BeMiller J. N., San Diego Academic Press, Harcourt Javanovich 3era edición, 537-573 (1993).
 - ❖ Feng Wei, Zhu Shiping, Brash John L. “Preparation of biocompatible surfaces by ATRP grafting and evaluation of protein adsorption” *Polymer Preprints* Vol. 46. 1278-1279 (2005).
 - ❖ Gupta K. C. “Atom Transfer Radical Graft Copolymerization of binary mixture of monomers onto cellulose” *Polymer Preprints* Vol. 46. 152-153 (2005).
 - ❖ Hadjiyannakou Stella C., Yamasaki Edna N., Patrickios Costas S. “Randomly cross-linked homopolymer networks: synthesis by group transfer polymerization in solution and characterization of the aqueous degree of swelling” *Polymer* Vol. 42. 9205-9209 (2001).
 - ❖ Harris Bradley y Metters Andrew. “Controlled surface modification using functional monomers to create bioactive surfaces exhibiting precisely controlled gradients in ligand density” *Polymer Preprints* Vol. 46. 1231-1232 (2005).

-
- ❖ Huck Wilhelm. “Polymer brushes for responsive biocompatible surfaces” *Polymer Preprints* Vol. 46. 1276 (2005).
 - ❖ Iwasaki Yasuhiko y Akiyoshi Kazunari “Design of biodegradable amphiphilic polymers: Well-defined amphiphilic polyphosphates with hydrophilic graft chains via ATRP” *JACS Communications* published on web (2004).
 - ❖ Jakubowski Wojciech y Matyjaszewski Krzysztof. “Application of AGET ATRP in synthesis of block copolymers” *Polymer Preprints* Vol. 46. 142-143 (2005).
 - ❖ Jenkins David W. y Hudson Samuel M. “Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions” *JACS Communications* Vol. 101 3245-3273 (2001).
 - ❖ Just K. K. y Majewicz T. G. “Encyclopedia of Polymer Science and Technology” Segunda edición Vol. 3. Editorial Wiley VCH, New York. 226-269 (1989).
 - ❖ Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze V., Wagenknecht “Cellulose chemistry” Wiley-VCH (2001).
 - ❖ Klemm D., Philipp B., Heinze U., Wagenknecht W “Comprehensive cellulose chemistry” Wiley VCH (1998).
 - ❖ Klok Harm-Anton, Tugulu Stefano, Arnold Anke, Sielaff India, Johnsson Kai. “Protein-functionalized polymer brushes” *Polymer Preprints* Vol. 46. 1287-1288 (2005).
 - ❖ Kötzt J., Philipp B., Wehls I., Heinze T., Klemm D. “Acta Polymerica” Vol. 41. 333-338 (1990).
 - ❖ Kowalewski Tomasz, Tsarevsky Nicolay, Matyjaszewski Krzysztof “Nanostructured carbon arrays from block copolymers of polyacrylonitrile” *JACS Communications* Vol. 124. 10632-10633 (2002).
 - ❖ Krupers Maarten J. y Moller Martin. “Synthesis and characterization of semifluorinated polymers via group transfer polymerization” *Journal of Fluorine Chemistry* Vol. 82. 119-124 (1997).
 - ❖ Lin J., Tiller J. C., Lee S. B., Lewis K., Klivanov A. M. “Insights into bactericidal action of surface-attached poly(vinyl-N hexylpyridinium) chains” *Biotechnology* Vol. 21, 801 (2002).

-
- ❖ López Ramírez S., Sáenz Galindo A., Torres Lubián J. R. “Catalizadores a base de rutenio en la polimerización radicalica por transferencia de átomo” Primera jornada de trabajo sobre polimerización radicalica viviente 5 (2004).
 - ❖ Maeda Isabelle, Davis Kelly A. y Bui Chuong “Block copolymers of poly(styrene) and poly(methylmethacrylate) prepared via controlled/living radical polymerization” *Macromolecules* Vol. 34. 4730-4744 (2001).
 - ❖ Matyjaszewski K., *Controlled Radical Polymerization*, ACS Symposium Series 685, 1998
 - ❖ Matyjaszewski Krzysztof y Davis Thomas P. “*Handbook of Radical Polymerization*” Wiley Interscience (2002).
 - ❖ Morales Cepeda Ana, Beginn Uwe, Moller Martin “Synthesis of polydimethylsiloxane macroinitiator and block copolymerization with MMA by ATRP” Primera jornada de trabajo sobre polimerización radicalica viviente 7 (2004).
 - ❖ Mukkaram Mir y Stöver Harald D. “Polymeric capsules prepared by in situ synthesis and cross-linking of amphiphilic copolymer by ATRP” *Macromolecules* Vol. 36. 1793-1801 (2003).
 - ❖ Munk Petr, Aminabhavi Tejraj M. “Introduction to Macromolecular Science”. Segunda Edición. Editorial John Wiley & Sons Inc. (2002).
 - ❖ Narayan R., Biermann C., Hunt M., O. Horn. “Adhesives from Renewable Resources” *American Chemical Society Symposium series* Vol. 385. 337-354 (1989).
 - ❖ Odian George. “Principles of Polymerization” Tercera Edición. Editorial John Wiley & Sons Inc. (1991).
 - ❖ Park J. S., Park J. W., Ruckenstein E.; “Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of PVA/MC Blend Hydrogels”; *J. Appl Polymer Sci*; Vol. 42, 4271 – 4280; (2000).
 - ❖ Phan Trang, Beaudoin Emmanuel, Bertin Denis. “Amphiphilic block copolymers PS-b-PEO-b-PS: Synthesis by ATRP and Thermal behavior characterization” *Polymer Preprints* Vol. 46. 138-139 (2005).
 - ❖ Pietrasik Joanna, Cusick Brian, Kowalewski Tomasz, Matyjaszewski Krzysztof. “Polymer brushes prepared by surface initiated ATRP” *Polymer Preprints* Vol. 46. 335-336 (2005).

-
- ❖ Plackett David, Jankova Katja, Egsgaard Heige, Hvilsted Seren “Modification of jute fibers with polystyrene via ATRP” *Macromolecules* Vol. 6 2474-2484 (2005).
 - ❖ Rahane Santosh B., Kilbey S. Michael II, Metters Andrew T. “Kinetics of surface-initiated photoiniferter-mediated photopolymerization” *Macromolecules* Vol. 38 8202-8210 (2005).
 - ❖ Rempp P. Merrill E., *Polymer Synthesis*, second edition, Editorial Huthig & Wepf, Basel: Heidelberg: New York, Chapter 4, 5 and 10 (1991).
 - ❖ Rivas Orta Valeria. “Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química” Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. (2003).
 - ❖ Rivera Armenta José Luis. “Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química” Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. (2002).
 - ❖ Rodríguez Ferdinand. “Principles of Polymer Systems”. Editorial Hemisphere Publishing Corporation. (1989).
 - ❖ Roy Debashish, Guthrie James T., Perrier Sébastien. “Graft polymerization: Grafting Poly(styrene) from cellulose via Reversible addition –fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization” *Macromolecules* Vol. 38. 10363-10372 (2005).
 - ❖ S. Zhihua Lu, Lee S.Y., Goh S.H. “Group transfer copolymerization of vinyl methacrylate and methyl methacrylate” *Polymer* Vol. 38. 5893-5895 (1997).
 - ❖ Sáenz Galindo Aidé, Reyes Castañeda Claudia V., Maldonado Textle Hortensia, Torres Lubián J. Román “Polimerización radicalica por transferencia de átomo de estireno mediada por $Cp^*RuCl(\mu_2-CH_2CHCN)(PPh_3)$ en presencia de aminas alquílicas como aditivo” Primera jornada de trabajo sobre polimerización radicalica viviente 8 (2004).
 - ❖ Shinoda Hosel y Matyjaszewski Krzysztof “Structural control of poly(methylmethacrylate)-g-poly(dimethylsiloxane) copolymers using controlled radical polymerization: Effect of the molecule structure on morphology and mechanical properties” *Macromolecules* Vol. 36 4772-4778 (2003).
 - ❖ Spinelli Harry J. “Group-transfer polymerization and its use in water based pigment dispersants and emulsion stabilizers.” *Progress in Organic Coatings* Vol. 27. 255-260 (1996).
 - ❖ Sroková I., Talába P., Hadul P., Balázova A. “Tensile Surf Det.” 35 (1998).

-
- ❖ Stevens Malcolm P. "Polymer Chemistry An Introduction". Editorial Oxford University Press, (1990).
 - ❖ Szwarc M. Nature Vol. 178. 1168 (1956).
 - ❖ Tang L., Huang M, Jiang Y, Chin J. Journal of Polymer Science, 14, 199-205(1996).
 - ❖ Teare D. O., Barwick D. C., Schofield W. C. E., Garrod R. P., Ward L. J., Badyal J. P. S. "Substrate independent approach for polymer brush growth by surface ATRP" JACS Communications published on web (2005).
 - ❖ Tezuka Y., Tsuchiya Y., Shiomi T. "Carbohydrate Research" Vol. 291. 99-108 (1996).
 - ❖ Triftaridou Aggeliki I., Vamvakaki Maria, Patrickios Costas S. "Amphiphilic diblock and ABC triblock methacrylate copolymers: synthesis and aqueous solution characterization" Polymer Vol. 43. 2921-2926 (2002).
 - ❖ Tsubokawa N. y Takayama T. Polymer Science Vol. 75. 515-522 (2000).
 - ❖ Ute. Koichi, Tarao Toshiyuki, Nakao Satoru, Kitayama Tatsuki. "Preparation and properties of disyndiotactic poly(alkyl crotonates)s" Polymer Vol. 44. 7869-7874 (2003).
 - ❖ Vamvakaki N., Billingham C., Armes S.P. "Synthesis of novel block and statistical methacrylate-based ionomers containing acidic, basic or betaine residues" Polymer Vol. 39. 2331-2337 (1998).
 - ❖ Weiping Shen, Hongmeni Jin, Zhijian Shi, Bing Yun Li. "Group transfer polymerization of ethyl acrylate with triphenylphospine and trimethylcholosilane as initiator" Shangai University (2000).
 - ❖ Willard Hobart H., Meritt Lynne L., Doan John A., Settle Frank A. "Métodos Instrumentales de Análisis". Grupo Editorial Iberoamérica. (1991).
 - ❖ Yousi Zou, Donghai Lin, Lizong Dai, Jinghui Zhang. "Statistical group transfer copolymerization of acrylates with methacrylates" Polymer Vol. 38. 3947-3950 (1997).
 - ❖ Yousi Zou, Donghai Lin, Lizong Dai, Jinghui Zhang. "Synthesis of graft copolymer by coupling reaction of living poly(methyl methacrylate) with bromomethylated polystyrene" Polymer Vol. 39. 2665-2668 (1998).
 - ❖ Yousi Zou, Tao Lan, Lizhong Dai, Guoliang, Ronghua Pan. "Group-transfer copolymerization" Polymer Vol. 37. 875-877 (1996).
 - ❖ Zhou Qi, Greffe Lionel, Baumann Martin J., Malmström Eva, Teeri Tuula T., Brumer Harry III "Use of xyloglucan as a molecular anchor for the elaboration of polymers from

cellulose surfaces: A general route for the design of biocomposites” *Macromolecules* Vol. 38 3547-3549 (2005).

Páginas web consultadas:

- ❖ <http://cimewww.epfl.ch/>
- ❖ www.zeiss.com.mx
- ❖ <http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html>
- ❖ <http://www.mos.org/sln/SEM/>
- ❖ <http://polymer.chem.cmu.edu/Center/ATRP.html>
- ❖ <http://www.chem.joensuu.fi/research/material/atrp.html>
- ❖ <http://www.stormingmedia.us/48/4879/A487903.html>
- ❖ <http://www-llb.cea.fr/activ03-04/p102-103.pdf>
- ❖ <http://www.ingentaconnect.com/content/jws/pi/2005/00000054/00000002/art00015>
- ❖ <http://www.kth.se/forskning/pocket/project.asp?id=15566>
- ❖ <http://macro.lsu.edu/corecourses/MSweb7/PDF/Poly%207010%20Lecture%205.pdf>
- ❖ <http://www.polymerprocessing.com/polymers/PMMA.html>
- ❖ <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/plasticrawmaterial/pvc/pmhma.htm>
- ❖ http://en.wikipedia.org/wiki/Polymethyl_methacrylate
- ❖ <http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/pmhma.htm>
- ❖ <http://www.ndted.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/composite.htm>