

## NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS MEDIANTE LA POLIMERIZACIÓN RADICAL CONTROLADA POR TRASFERENCIA DE ATOMO (ATRP)

**Alberto Jorge Dávila Mendoza\*, Aidé Sáenz Galindo, Catalina Pérez Berumen**

Maestría en Ciencia y Tecnología Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza esq. José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Tel. (844)4169213. Saltillo, Coah., México. Correo electrónico: aidesaenz@uadec.edu.mx, albertodavila@uadec.edu.mx

*Recibido: Diciembre 2012; Aceptado: Marzo 2013*

### RESUMEN

Los nanocompuestos presentan características idóneas en muchas áreas de la ciencia y la industria, estas pueden ser modificadas utilizando polímeros sintéticos, en los Estados Unidos se producen cada año por encima de 100 millones de libras de polímeros sintéticos, por lo que es de gran interés lograr obtener polímeros controlados que puedan ser incorporados a nanocompuestos, se presenta en este trabajo la técnica de polimerización radical controlada por transferencia de átomo ATRP, la cual sirve para la obtención de polímeros bien definidos, además nos sirve para la incorporación de nanopartículas como los nanotubos de carbono, ha surgido gran interés por el estudio de estos nanocompuestos por sus aplicaciones en varias ramas de la ciencia como la medicina, la electrónica y los biomateriales.

**Palabras clave:** Nanomateriales, ATRP, nanotubos de carbono.

### ABSTRACT

The nanocomposites exhibit ideal characteristics in many areas of science and industry, these can be modified using synthetic polymers, in the United States are produced each year over 100 billion pounds of synthetic polymers, therefore it is of great interest to achieve obtain controlled polymer can be incorporated into nanocomposites, in this work is presented the technique of atom transfer controlled radical polymerization ATRP, which serves for obtaining well-defined polymers also serves to incorporating nanoparticles as carbon nanotubes, has raised great interest in the study of these nanocomposites for their applications in various branches of science such as medicine, electronics and biomaterials.

**Key words:** Nanomaterials, ATRP, carbon nanotubes.

### INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tienen una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. Los nanocompuestos a base de polímero han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros [1]

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de varias moléculas más pequeñas llamadas monómeros, estos desde su descubrimiento han estado presentes en nuestra vida diaria así como en la industria y la ciencia, en los últimos años se han buscado formas de obtener polímeros bien definidos, controlando su peso molecular, tamaño y funcionalidad, entre otras cosas, esto debido al interés que ha surgido en la creación de nanocompuestos poliméricos con usos específicos [2], por lo cual se han generado nuevas técnicas que permiten la síntesis de este tipo de materiales.

Uno de los métodos más novedosos de polimerización es la radical controlada, la cual permite

tener distribución de peso molecular y una variedad de arquitecturas complejas. De estas técnicas la más estudiada es la polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP), debido a que es tolerante a la presencia de grupos funcionales y a una gran variedad de monómeros vinílicos [3].

Los polímeros preparados por ATRP se han producido comercialmente en USA, Japón y Europa [4], desde 2002. Estos polímeros con poseen un gran número de aplicaciones y se utilizan en áreas tales como: medicina, electrónica, materiales, farmacéutica, etc.

Los sistemas catalíticos en ATRP están conformados por un centro metálico y un ligante, son un aspecto crítico debido a que juegan el papel más importante ya que determinan el desplazamiento del equilibrio en la transferencia de átomo y la velocidad de polimerización, por lo tanto siempre se buscan nuevas formas de hacer más eficiente la polimerización variando el tipo de centro metálico y ligante para poder obtener un polímero controlado en menos tiempo [5].

Las nanoestructuras basadas en el carbono, como los nanotubos NTC's y las láminas de grafeno, se prefieren en el desarrollo de materiales compuestos controlados [6].

Los NTC's poseen propiedades mecánicas únicas, como excelente rigidez y resistencia, así mismo poseen una elevada conductividad térmica y eléctrica. Por lo tanto el objetivo de este documento es mostrar la importancia de ATRP en la incorporación de NTC's para la obtención de nanomateriales empleando matrices poliméricas controladas, de una forma sencilla y minimizando el impacto ambiental.

## ANTECEDENTES

La nanotecnología es una área de la ciencia dedicada al estudio de materiales de dimensiones nanométricas ( $10^{-9}$  m). Debido a las dimensiones de estos materiales se obtienen ciertas propiedades diferentes o inexistentes en su forma macroscópica. El control de la forma y tamaño de estas estructuras y por ende de sus propiedades, ha dado origen al desarrollo de esta ciencia, lo cual se refleja en la creación de nanocompuestos con nuevas y/o mejores propiedades. En nanotecnología existen diferentes nanopartículas como nanofibras, nanoesferas, nanoalambres, NTC's [7], siendo estos últimos los de interés en el presente documento

**Nanotubos de carbono (NTC's).** Desde su descubrimiento por *Lijima* [8], en 1991 los NTC's han atraído un gran interés tanto en la ciencia, como la industria por sus aplicaciones en áreas tales como la electrónica, biomateriales, almacenamiento de energía, etc., debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, físicas, químicas y las propiedades estructurales. Por lo que un polímero puede mejorar sus propiedades mecánicas así como también su conductividad eléctrica y térmica, mediante la introducción de pequeñas cantidades de NTC's [9].

Los NTC's son una forma alotrópica de carbono como el grafito o el diamante con una estructura cilíndrica que puede variar su diámetro y la geometría interna; Los NTC de pared múltiple NTCPM se componen de 2 a 30 capas concéntricas de grafito, las cuales van desde 10 a 50 nm de diámetro y la longitud de más de 10 m [10].

**Nanocompuestos.** Los nanocompuestos de NTC's han sido de gran interés en la investigación debido al alcance de su aplicabilidad, ya que se consideran materiales ideales en la optoelectrónica como cables moleculares, nano sensores, pantallas de emisión, en fibras textiles como disipadores de cargas, en las ciencia médica como biosensores y como almacenamiento de hidrógeno y otros compuestos, debido a la buena conductividad además de ser materiales ligeros y resistentes [11].

En los últimos años los nanocompuestos a base de polímeros han atraído un interés considerable en la investigación, con el objetivo de obtener materiales de alto rendimiento. La incorporación de nanopartículas en la matriz polimérica, tales como nanotubos de carbono o nanoláminas de arcilla, ha mejorado satisfactoriamente tanto las propiedades mecánicas como térmicas de los nanocompuestos resultantes [12]

Existen diferentes caminos para obtener este tipo de nanocompuestos sin embargo, el crecimiento directo de cadenas de polímero en las nanopartículas, se ha vuelto mas popular ya que se pueden obtener recubrimientos de cadenas con estructuras, espesores y densidades específicas, utilizando este método de injerto [13]

En particular podemos hablar de ATRP la cual ha sido ampliamente adaptado a la preparación de polímeros recubiertos con nanopartículas. Esto se debe a su tolerancia de grupos funcionales, las condiciones de reacción suaves y la preservación de los grupos terminales activos. Además de la capacidad de llevar a cabo ATRP en un entorno acuoso, lo que abre aún más las oportunidades de la incorporación directa de polímeros hidrófilos a superficies sólidas [14]

En la literatura se ha encontrado que los nanocompuestos deben tener una buena dispersión de los NTC's en el polímero para lograr el rendimiento requerido de los materiales nanocompuestos resultantes [15].

Un método popular es la polimerización por apertura de anillo que también ha sido utilizada para recubrir nanopartículas magnéticas con capas de ciertos poliésteres biodegradables los cuales presentan aplicaciones en la resonancia magnética como agentes de contraste, medicamentos que se orientan por magnetismo y tratamientos contra el cáncer [16].

La ATRP ha sido utilizada para polimerizar monómeros de vinilquinolina sobre NTC's modificados, para obtener cadenas ópticamente activas, lo que permite la obtención de materiales

híbridos, logrando combinar las propiedades electrónicas de los NTC's con las de los polímeros y por otro lado examinar sus eficiencias en diversas aplicaciones optoelectrónicas [17].

Además, se ha reportado la fabricación de NTC's magnéticos al hacer crecer cadenas de poli(metacrilato 2–dietilaminoetilo) en la superficie de los NTC's por vía ATRP, que posteriormente se ensamblan con partículas magnéticas de óxido de hierro, dando lugar a nanoobjetos magnéticos que tienen aplicaciones de la tecnología y bionanociencia [18].

**Polímeros.** La síntesis de polímeros con composiciones, arquitecturas y funcionalidades bien definidas ha sido de gran interés en la industria química, desde los 50's se ha buscado la manera de desarrollar un proceso de polimerización controlada/viviente para crear polímeros bien definidos de una manera sencilla y de bajo costo. A mediados de la década de 90's, diversos laboratorios en el mundo pudieron lograr esta meta desarrollando los primeros métodos de polimerización radical controlada [12].

Cuando se introdujo el concepto de equilibrio dinámico a la polimerización por radicales, se dio acceso a polímeros con peso molecular controlado, una gama de arquitecturas, estrecha polidispersidad y diversas funcionalidades.

La formación de este equilibrio dinámico, se puede llevar a cabo con un método que emplea la desactivación reversible de la propagación de radicales para formar especies latentes que pueden ser reactivados intermitentemente de forma catalítica [13].

Las técnicas de polimerización radical controlada (PRC) [14] más usadas son: polimerización mediada por nitroxidos (NMP), polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP), polimerización controlada por la reacción reversible de adición–fragmentación con transferencia de cadena (RAFT) y la polimerización por transferencia con yodo de modo inverso (RITP) [15].

**Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP).** Desde el desarrollo de ATRP en el año de 1995 ha sido una de las técnicas más exitosas en los últimos años [16].

En la Figura 1, se muestra el mecanismo de ATRP el cual involucra la generación de radicales a partir de un haluro orgánico ( $R-Br/Cl$ ) que se activa como iniciador promoviendo un proceso reversible redox, a partir de un compuesto metálico ( $CuBr$ ) unido a un ligante. La activación implica que el centro metálico experimente una transferencia de electrones junto con el halógeno dejando un radical ( $R^*$ ) que iniciara la polimerización. Posteriormente a este nuevo radical se le unirá un monómero y la reacción se repetirá hasta que se obtenga la longitud del polímero deseado [17].

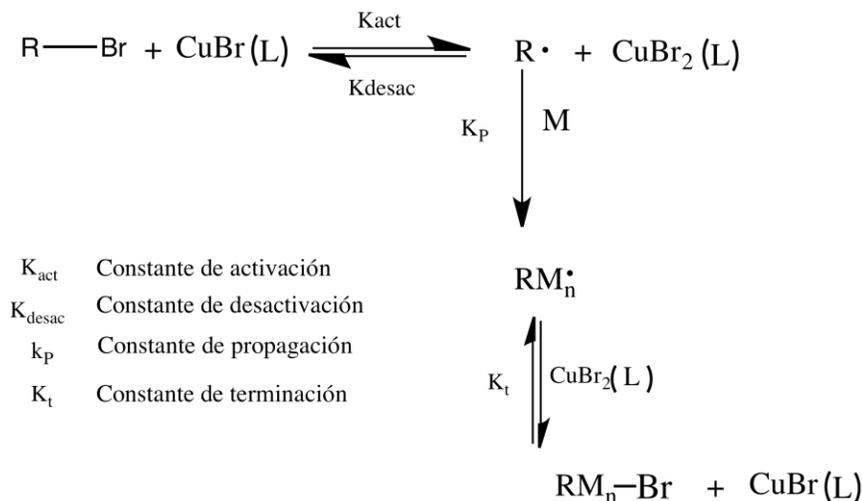


Figura 1. Mecanismo de reacción ATRP propuesto por *Matyjaszewski et al* [18].

El sistema de ATRP está conformado por el monómero, un iniciador con un halógeno transferible y un catalizador (compuesto por metales de transición unidos a un ligante), incluso puede añadirse un aditivo [19].

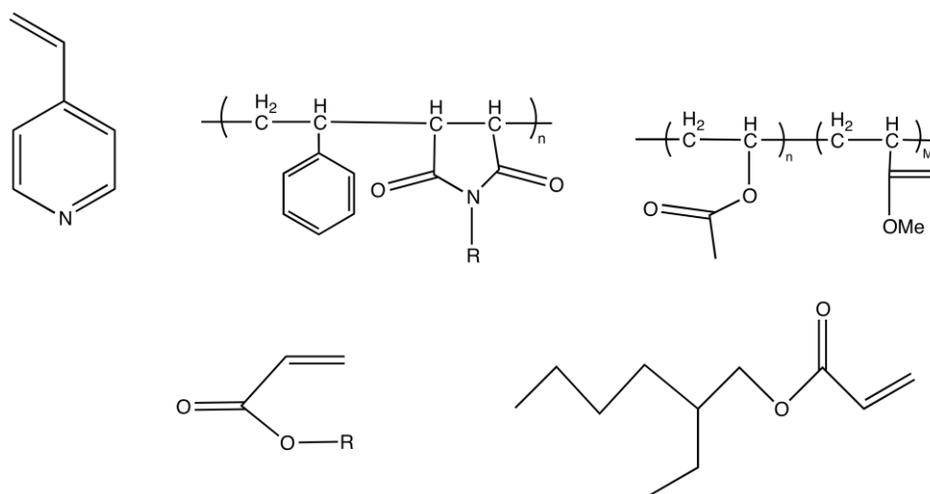


Figura 2. Estructura de monómeros vinílicos, acrilatos y copolímeros obtenidos mediante ATRP.

Para una exitosa ATRP, otros factores importantes son el disolvente y la temperatura [20]. Las temperaturas de polimerización en ATRP por lo general van en función del monómero a utilizar y pueden ir desde los 60 a 120°C, por ejemplo el estireno polimeriza aproximadamente a 100°C y el acrilato a 80°C, ya que la constante de equilibrio incrementa con la temperatura, debido a que obedece a un proceso endotérmico [21].

**Monómeros.** Una variedad de monómeros han sido utilizados en ATRP, principalmente

estirenos, metilacrilatos, metilacrilamidas y acrilonitrilos entre otros, en la figura 2 se muestran algunos monómeros vinílicos que han sido polimerizados exitosamente por ATRP [20].

Uno de los monómeros más importantes es el metacrilato de metilo (MMA), dentro de los plásticos de ingeniería podemos encontrarlo como polimetilmetacrilato (PMMA), el cual puede obtenerse mediante polimerización por solución, suspensión y emulsión. El PMMA es completamente amorfo, pero tiene una alta resistencia y una estabilidad dimensional excelente debido a las cadenas poliméricas rígidas. Tiene excepcional claridad óptica, buena resistencia a la intemperie, es resistente al impacto y a muchos productos químicos, aunque es atacado por disolventes orgánicos [17]. Los monómeros de tipo acrilato tienen diferentes aplicaciones [21], tales como sustituto de vidrio en los lentes de seguridad, en artículos escolares y del hogar, en ventanas, puertas, también es utilizado extensivamente en una variedad de productos médicos y odontológicos, como cemento óseo, implantes de rodilla, implantes intraoculares, entre otros

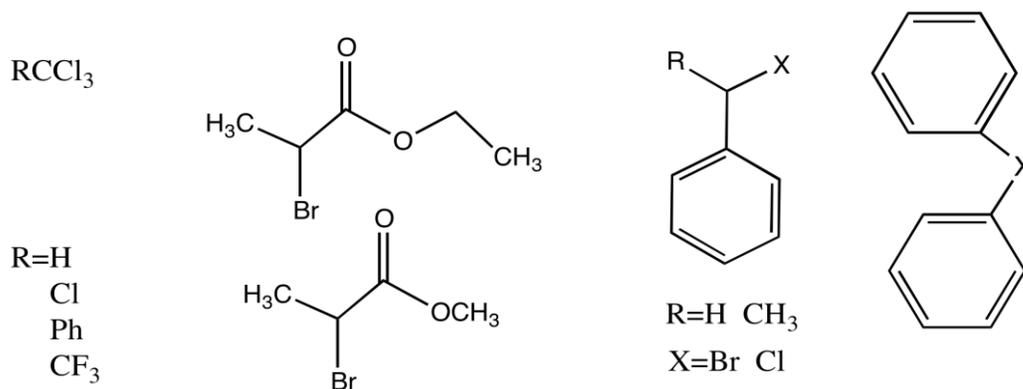


Figura 3. Algunos haluros bencílicos, alcanos halogenados y halo ésteres usados como iniciador en ATRP.

**Iniciadores.** El iniciador en ATRP juega un papel importante en la determinación del peso molecular final del polímero a una conversión total del monómero, una iniciación rápida es crucial para obtener polímeros bien definidos con polidispersidades bajas, en la Figura 3, se muestran algunos de los iniciadores más utilizados en ATRP (haluros de alquilo y muchos otros compuestos halogenados [22]).

Esta es una de las etapas más importantes ya que se inicia la generación de radicales libres, esto puede ser llevado a cabo utilizando métodos de calentamiento convencional.

Dentro de los métodos para iniciar la polimerización vía ATRP está el calentamiento convencional, esta técnica gasta una gran cantidad de energía, por lo que se han desarrollado diferentes métodos para evitar el gasto energético, uno de ellos es utilizar ultrasonido, en el cual se suministra energía ultrasónica, la cual agita las partículas de la muestra, esta energía generará

millones de burbujas microscópicas, las cuales sufren rapidísimos procesos de expansión y colapso que pueden transmitir esa energía y formar sitios activos en las moléculas, dando lugar al inicio diferentes reacciones, con lo que se disminuye el gasto energético en la polimerización.

**Catalizadores.** Los complejos de metales de transición son quizás los elementos más importantes de la ATRP. Es posible que algunos sistemas catalíticos reportados, conduzcan no sólo al proceso de radicales libres, sino también a la polimerización iónica y/o de coordinación [23].

El catalizador ideal para ATRP debe ser altamente selectivo para la transferencia de átomo y no debe participar en otras reacciones secundarias, como la propagación y la terminación. Se debe desactivar extremadamente rápido con constantes de velocidad controlada y debe tener constantes de velocidad de activación fácilmente ajustables para cumplir con el requisito particular para monómeros específicos [24].

La ATRP puede realizarse en diferentes sistemas catalíticos (centro metálico y ligante) tales como Cu, Fe, Ni, Ru y Os, etc. Recientemente, el esfuerzo se ha centrado en el desarrollo de catalizadores más ecológicos y sistemas mas baratos [4].

Los catalizadores de cobre son superiores en ATRP en términos de versatilidad, costo y no tienen un impacto negativo en medio ambiente. Los monómeros de tipo acrilato, estirenos, ésteres, amidas y acilonitrilos se han polimerizado con éxito utilizando cobre mediante dicha técnica obteniendo una alta conversión con respecto al tiempo [25].

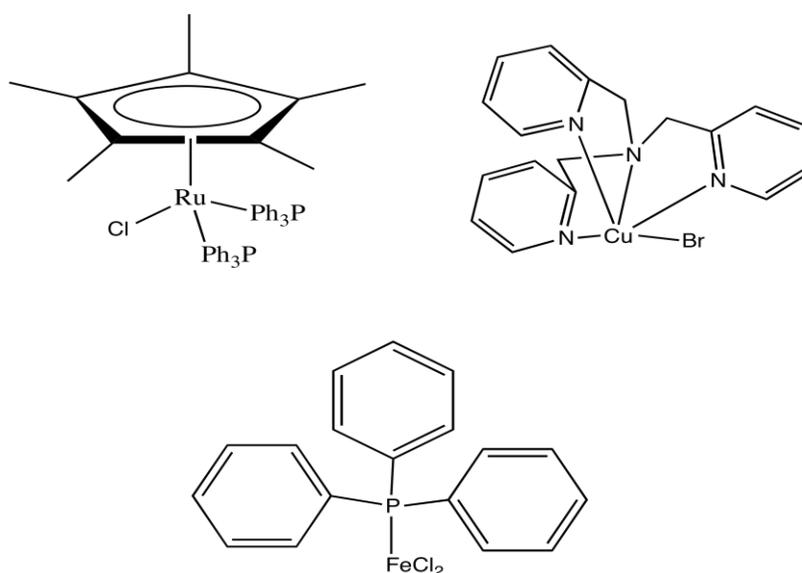


Figura 4. Algunos sistemas catalíticos usados en ATRP.

**Ligantes.** Por otro lado, el efecto del ligante es solubilizar la sal de metal de transición en el

medio orgánico y ajustar el potencial redox del centro metálico para una activación apropiada; para catalizadores de Cu, los ligantes bidentados, multidentados y los ligantes de nitrógeno son los que han presentado mejores resultados en velocidad de polimerización y control de peso molecular. Para monómeros de MA y MMA [4].

El control en ATRP depende en gran medida de un equilibrio adecuado entre el proceso de activación (generación de radicales,  $k_{act}$ ) y el proceso de desactivación (formación de haluros de alquilo,  $k_{deact}$ ). El equilibrio entre los dos procesos ( $K_{app} \cdot k_{act}/k_{deact}$ ) determina la concentración de radicales y, posteriormente, las velocidades de polimerización y terminación, así como las polidispersidades [24].

Los radicales deben ser desactivados rápidamente, el sistema catalítico ideal para ATRP es el que permita usar bajas concentraciones, tener un valor grande para  $k_{act}$  y de  $k_{deact}$ ; por lo tanto, es de gran importancia el tipo de ligante a utilizar ya que este nos determinara las constantes de equilibrio [20].

Unas de las aplicaciones de ATRP para la obtención de nanomateriales es lo reportado por *Xu GuoYong* en el 2008, donde se ha utilizado ATRP para injertar NTCPM modificados con ácidos carboxílicos en polímeros como poli(*n*-isopropil acrilamida) con el fin de disminuir la resistencia eléctrica del polímero.

**Nanocompuestos y el medio ambiente.** Recientemente ha ido en aumento el interés por la producción de nuevos materiales nanoestructurados con una gran variedad de aplicaciones, esto evitando el uso de sustancias toxicas para el ser humano.

Por lo que la química verde ha demostrado ser una alternativa viable para diversas metodologías científicas que pueden proteger la salud humana y el medio ambiente de una forma más económica. Avances significativos se están realizando en varias áreas de investigación, tales como, el diseño de productos químicos más seguros, solventes respetuosos del medio ambiente, entre otras cosas [34].

Por otro lado la nanotecnología promete extender los límites del desarrollo sostenible a través de la fabricación "verde" y de la remediación ambiental. Sin embargo, nanoestructuras y nanosistemas pueden presentar propiedades muy diferentes de las de los materiales a granel correspondientes. Tales propiedades incluyen una reactividad mejorada y una mayor capacidad para penetrar en los tejidos y las membranas celulares. Esto significa que los productos químicos que se consideran seguros en grandes cantidades, tendrán que ser examinados sus efectos cuando forman nanoestructuras [35].

Pueden existir varios riesgos de salud importantes debido a las nanopartículas reactivas y nonbiocompatibles en los tejidos humanos, tales como daños en el pulmón, el hígado, los riñones y el sistema nervioso, estos se producen a través de la inhalación de aerosoles nanométricos, ponerse en contacto con superficies nanoestructuradas, o el consumo de alimentos con partículas coloidales de tamaño nanométrico [36].

Importantes avances se están dando en el conocimiento sobre los riesgos ambientales de la nanotecnología, en las primeras etapas de su desarrollo como una tecnología emergente. Se busca Continuar, fortalecer y sistematizar estos esfuerzos, lo que permitirá a esta área revolucionaria desarrollarse de manera sostenible y responsable [37].

## CONCLUSIONES

La ATRP es una técnica de polimerización que engloba muchas ramas de la ciencia y es de gran ayuda para la obtención de nanomateriales, nos permite obtener las características deseadas y/o específicas, empleando una matriz polimérica controlada de una forma simple.

Estos materiales son de gran importancia ya que son la base de los compuestos del mañana los cuales nos facilitarán la vida, mejorarán la calidad de salud y serán materiales amigables con el medio ambiente.

ATRP es una técnica que ha ido mejorando con los años, hoy en día se ha ido desarrollando distintas variaciones o mejoras con el fin de superar las limitaciones intrínsecas de la ATRP tradicional, y por ende lograr obtener nanocompuestos, con matrices poliméricas de una forma bien definida, así como también amigable al medio ambiente.

En estos días existe una gran investigación con lo que respecta a la nanotecnología, buscando comprender todas sus ventajas y desventajas para el hombre y el medioambiente lo que nos evitara impactos ambientales y costos asociados con la salud después de que esta tecnología se difunda ampliamente.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Charles P, Poole jr. F, Owens J “*Introducción a la Nanotecnología*”. Editorial Reverte S.A Barcelona España 2003
- [2] Mark E *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Londres 1998.
- [3] Matyjaszewski K, Coca S, Scott G, Gaynor, Mingli W, y Brian EW, *Macromolecules* **30** 7348 (1997)
- [4] Matyjaszewski K, *Macromolecules*, **45** (10), 4015 (2012)
- [5] Wang , Yu, Yaozhong Z, Parker B, *Macromolecules*, **44** (11), 4022 (2011)
- [6] Sui , Xiaomeng , Wagner HD, *Nano letters*, **9** (4), 1423 (2009)
- [7] Xia Y “*The Chemistry of Nanomaterials.*” Edited by CNR Rao, A Müller, AK Cheetham, *Chem. Phys. Chem.*, **5**, 1913 (2004)

- [8] Iijima S, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [9] Yoon, Seok Ho, Hyoung-Joon Jin, Moo-Chang Kook, Yu Ryang Pyun, *Biomacromolecules*, **7**, 1280 (2006)
- [10] Rahman M “*Nanomaterials*”. Editorial *InTech Croatia*, 2011
- [11] Tarte Woo, Seong Ihl, Liqiang Cui, Naresh H. *J. Appl. Polymer Science*, **110(2)**,784 (2008).
- [12] Soo-Young Park, Hun Wook Ha, Arup Choudhury, Tahseen Kamal, Dong-Hun Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**,4623 (2012).
- [13] Xinhui Lou, Cuiying Wang, Lin He, *Biomacromolecules*, **8**, 1385 (2007)
- [14] Yong Gao, Li Guifeng, Fan Jinda, Jiang Rong,. *Chem. Mater.* **16**, 1835 (2004).
- [15] Hatton T, Alan, y marco Lattuada. *Langmuir*, **23**, 2158 (2007).
- [16] Stefopoulos, Andreas A, Christos L. Chochos Chochos, Stéphane Campidelli, Maurizio Prato, y Vasilis G Gregoriou. *Macromolecules*, **41**, 1825 (2008).
- [17] Gao, Chao, Wenwen Li, Hisao Morimoto, y Yutaka Nagaoka. *J. Phys. Chem*, **110**, 7213 (2006).
- [18] Kwon Oh Jung Min, Ke, Matyjaszewski Krzysztof, *Macromolecules*, **39**, 3161 (2006).
- [19] Di Lena, Fabio, Ludvine Fetzter, Valerie Toniazzo, y David Ruch. *Isr. J. Chem.* **52**, 221 (2012).
- [20] Zaremski, M, D Yu, V Kalugin, y B Golubev. *Polymer science*, **51**, 103 (2009).
- [21] Chen, Zhenzhen, et al. *Langmuir*, **26 (6)**, 3803 (2010).
- [22] Zhenping, Cheng, Zhu Xiulin, Zhu Gaohua, y Zhang Lifen. *Macromolecules*, **44**, 3233 (2011).
- [23] Odian G. “*Principles of Polymerization*”. Editorial John Wiley & Sons, New York, (2004).
- [24] Matyjaszewski Krzysztof , Wang Jin-Shan. *Macromolecules*, **17 (20)**, 5614 (1995).
- [25] Sawamoto Mitsuo, Higashimura Toshinobu, Kato Mitsuru, Kamigaito Masami. *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- [26] Matyjaszewski K, Xia Jian hui, *Macromolecules*, **101 (9)**, 2921 (2001)
- [27] Bally F, Esmá I, Cyril Brochon, Christophe A Serra, Hadziioannou G, *Macromolecules*, **44**, 7124 (2011).
- [28] Henry A.C, McCarley RL, Das SS, Khan Malek CG J, *Electrochem. Soc.*, **146**, 2631 (1999)
- [29] Peng, Chi-How , Jing Kong, Florian Seeliger, y Krzysztof Matyjaszewski. *Macromolecules*, **44**, 7546 (2011).
- [30] Sawamoto Mitsuo, Ouchi Makoto, Ishio Muneki, Terashima Takaya. *Macromolecules*, **43 (2)**, 920 (2010).
- [31] Simion C, Matyjaszewski K, Scott GG, Mingli W, Woodworth BE, *Macromolecules*, **30**, 7348 (1997)
- [32] Plichta A, Li W, Matyjaszewski K, *Macromolecules*, **42**, 2330 (2009)
- [33] Tasis D, Prato M, Nikos Tagmatarchis, Bianco A, *Chem. Rev*, **106**, 1105 (2006)
- [34] Matus KJM, Zimmerzan J, *Environ. Sci. Technol*, **44**, 6022 (2010)
- [35] Roco Mih a Il,. *Environ. Sci. Technol*, **39 (5)**, 106A (2005)
- [36] Dunphy Guzman Katherine A, Taylor Margaretr, Banfield Jillianf,. *Environ. Sci. Technol*, **40 (5)**, 1401 (2006)
- [37] Hutchison James E. *ACS Nano*, **2 (3)**, 395 (2008)