

## SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO ANFIFILO DE POLI(ESTIRENO-BLOQUE-ESTIRENO SULFONATO DE SODIO) Y SU COMPORTAMIENTO DE MICELACIÓN

Carlos D. Grande<sup>1,2</sup>, Guoqian Jiang<sup>1</sup>, Fabio Zuluaga<sup>2</sup>, Rigoberto Advincula<sup>1\*</sup>

1) Department of Chemistry and Department of Chemical Engineering, University of Houston, TX, USA.

2) Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia. Correo electrónico: fazulu@univalle.edu.co

Enviado: Febrero 2009; Aceptado: Mayo de 2009

### RESUMEN

Se llevo a cabo la síntesis de un copolímero anfifílico de poli(estireno-*bloque*-estireno sulfonato de sodio) mediante la técnica "pseudo-viviente" radical RAFT, usando un agente de transferencia de poliestireno (macro CTA). La caracterización del copolímero se llevo a cabo mediante el análisis con técnicas espectroscópicas (FT-IR y RMN <sup>1</sup>H) y el estudio de las propiedades térmicas (TGA, DSC). Por último, el comportamiento de micelacion fue estudiado usando las técnicas espectroscópicas ultravioleta-visible (Uv/Vis) y fluorescencia, que sirvieron para determinar la concentración micelar critica (CMC). La morfología del polímero en solución acuosa fue estudiada mediante la aplicación de la técnica AFM en el modo MAC, la cual dio apariencia de micela esférica.

**Palabras claves:** Micela, RAFT, anfifílico, fluorescencia, CMC.

### ABSTRACT

The synthesis of poly(styrene-*block*-sodium sulfonate styrene) amphiphilic block copolymer was carried out by RAFT polymerization, a pseudo-living radical technique, using polystyrene as a macroCTA. The characterization of the block copolymer was performed using FT-IR, NMR <sup>1</sup>H, with serious difficulties for the solubilization of the sample. The thermal properties of the copolymer were determined by TGA and DSC studies. Finally, the micellization behavior was studied by UV-Vis and fluorescence spectroscopy, which was useful to determine the CMC. The polymer morphology in aqueous solution was studied using AFM, which showed spherical micelle morphology.

**Key words:** Micelle, RAFT, fluorescent, amphiphilic, CMC.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los copolímeros tipo bloque con un bloque hidrófobo y uno hidrófilo se han vuelto muy populares en los últimos años, por su gran utilidad en la liberación de fármacos, como emulsificantes, así como otras aplicaciones [1,2]. La principal razón de la utilidad de estas estructuras es su capacidad de auto-ensamblaje para formar estructuras tipo micelar, ya que estas tienden a evitar las interacciones desfavorables con el medio que las rodea, al tiempo que se maximizan interacciones más favorables de tal forma que se generan morfologías muy interesantes [3]. El comportamiento de micelación reversible en agua es comparable a sus análogos surfactantes de bajo peso molecular, aunque con unas características especiales, muy atractivas, como es una concentración critica micelar mucho más baja (CMCs) [1,4] haciéndolos muy estables bajo

condiciones de dilución.

Con el advenimiento de las técnicas de polimerización radical controladas (CLRPs), la síntesis de los copolímeros anfífilos tipo bloque se volvió muy popular y relativamente más sencilla, en comparación con la síntesis por técnicas vivientes iónicas, debido a que éstas sufren de serias restricciones con respecto al uso de soluciones acuosas y de grupos funcionales polares, limitando el uso directo de monómeros hidrófilos, los cuales debían someterse a una serie de transformaciones para obtener el producto deseado.

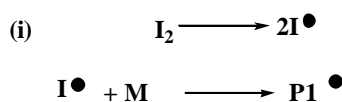
Las polimerizaciones radicales controladas, CLRPs, han sido muy útiles para la preparación de copolímeros anfífilos bien definidos, controlando el peso molecular, la distribución de peso molecular y arquitecturas moleculares prediseñadas. Basados en el mecanismo y la formación de los radicales, las técnicas de polimerización pueden ser clasificadas como polimerización mediada por nitróxidos, NMP [5,6], por sus siglas en inglés, polimerización por transferencia atómica catalizada por metales, ATRP [7,8], y el método de transferencia por adición y fragmentación reversibles [9,10], RAFT.

La polimerización RAFT ha emergido en los últimos años como una técnica muy apropiada y versátil para la síntesis de polímeros con una estructura bien definida, pesos moleculares previamente establecidos y una amplia tolerancia a grupos funcionales. El mecanismo más aceptado actualmente para la polimerización RAFT (véase la Figura 1) incluye un proceso de transferencia degenerativo que envuelve un agente de transferencia (CTA), típicamente un tiocarboniltiocompuesto  $S = C(Z) - SR$ , el cual tiene el papel fundamental de mediar para que el proceso de polimerización se lleve a cabo de manera controlada. Primero, se forman pequeñas cadenas poliméricas luego de activar una molécula de monómero con un iniciador radical común (i), que luego encontrará una molécula de CTA (ii), a la cual se adicionará y permitirá que el buen grupo saliente R se desprenda para reiniciar la polimerización en el siguiente paso de reacción (iii), mientras la cadena polimérica con el CTA al final se ha “desactivado”. El proceso es reversible y es precisamente esta transferencia de los CTAs entre cadenas activadas y desactivadas (iv) lo que permite que el crecimiento de las cadenas poliméricas se lleve a cabo al mismo tiempo, cumpliendo el requisito para considerar esta polimerización controlada. Es importante también la modificación estratégica de los grupos R en el CTA, para obtener polímeros con grupos funcionales al final de la cadena, interesantes por su posible uso como los macromonómeros [11].

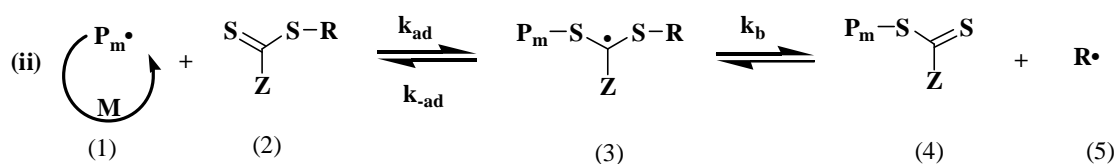
Recientemente, el método RAFT ha cobrado mucha importancia debido a su alta tolerancia a diferentes grupos funcionales, su capacidad de utilizar condiciones radicales para la polimerización como son: iniciadores, temperatura, presión, disolventes y la posibilidad de predecir el peso

molecular, así como la obtención directa de copolímeros anfífilos tipo bloque, e incluso de arquitecturas complejas. La polimerización vía RAFT ha permitido el empleo de diferentes monómeros hidrófilos [12-16].

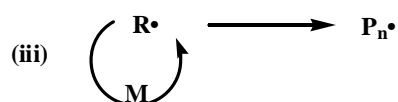
### 1. Iniciación



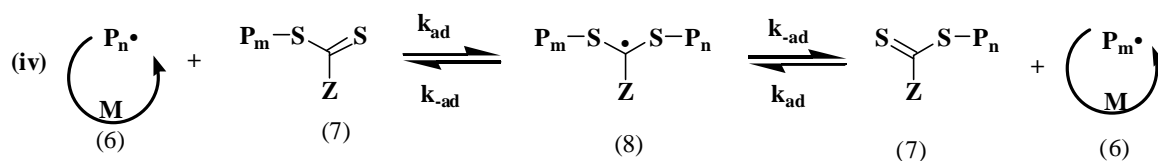
### 2. Transferencia de Cadena



### 3. Reiniciación y propagación



### 4. Equilibrio de cadena



### 5. Terminación

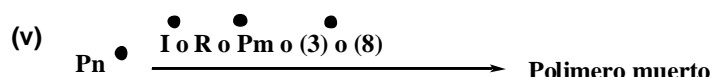


Figura 1. Mecanismo propuesto RAFT.

Los copolímeros anfífilos tienen una gran importancia debido a la capacidad de formación de micelas, que tienen potencial aplicación como estabilizadores [17], liberadores de fármacos [18], floculantes y emulsificadores [19], etc. Copolímeros anfífilos tipo bloque son también importantes ya que ofrecen una estabilización estérica a las partículas que rodean, creando un escudo hidrófilo que rodea a las partículas. Cuando el segmento hidrófilo es un polielectrolito, ellos proveen estabilización electrostática. Los copolímeros anfífilos bloque con grupos sulfonato iónicos, ofrecen mayores ventajas que sus análogos con grupos carboxilato u oxido de polietileno, ya que su habilidad estabilizadora es insensible a cambios de pH y temperatura. Charleaux et al. [20]

reportaron la síntesis de poli(estireno-*bloque*-estireno sulfonato de sodio) usando la técnica de polimerización viviente NMP mediada por (2,2,6,6-tetrametilpiperidiniIloxi) TEMPO, como una reacción directa, con una buena distribución de peso molecular; sin embargo, fueron necesarias altas temperaturas y medios de reacción heterogéneos para lograr la polimerización.

*Tsarevsky et al.* [21] reportaron la polimerización vía ATRP de estireno sulfonato de sodio, NaSS, con un peso molecular  $M_n$  de 10.900 g/mol con una distribución de peso molecular constante cercana a 1,05, en una mezcla de agua/piridina 1:1 en volumen a 30°C. *Choi et al.* [22] reportaron la polimerización acuosa ATRP de NaSS, en presencia del iniciador, 2-bromo-2-metil propionato, mediado por Cu(I)/bipiridina. *Iddon et al.* [23] describieron la homopolimerización de NaSS en agua y en una mezcla agua/metanol a 20°C, para producir un polímero con una distribución de peso molecular (PDI), de 1,26 a altas conversiones. *Chiefari et al.* [24] reportaron la primera síntesis RAFT de NaSS, en agua a 70°C, usando un iniciador radical soluble y un CTA solubles en agua, con un buen peso molecular y una distribución de peso molecular bastante controlada y constante.

*McCormick et al.* [25,26] reportaron la homopolimerización de NaSS vía RAFT bajo condiciones similares, llevando a conversiones semicuantitativas del monómero a 1.5 horas de reacción, con PDI bastantes bajos y constantes. Usando poli(estirenosulfonato) de sodio como un macro CTA, la síntesis de un copolímero bloque con 4-vinilbenzoato de sodio fue obtenida en solución acuosa, con una estructura sensible a estímulos externos, la cual sufrió micelización en solución acuosa reversible al modificar el pH de la solución. *Tong et al.* [27] describieron copolímeros tribloque de PSS-*bloque*-PEG-*b*-PSS con distribuciones de peso molecular estrechas y constantes y control sobre el peso molecular de las estructuras poliméricas bien definidas, usando un PEG con un ditiobenzoato ácido como macro CTA.

En este trabajo se reporta por primera vez, la síntesis directa de un copolímero anfifílico bloque de poli(estireno-*bloque*-estireno sulfonato de sodio) usando la técnica de polimerización viviente RAFT, así como el estudio de la micelización de este copolímero en solución acuosa.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** Los reactivos químicos son *Aldrich* y se usaron sin posterior purificación a menos que se diga lo contrario. Tetrahidrofurano (THF) empleado en la síntesis de poliestireno, se destiló con sodio metálico y benzofenona. El estireno se paso a través de una columna de alúmina básica activada para remover el inhibidor, destilado y almacenado a la temperatura de -20°C. 2,2-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) se recristalizó dos veces de una solución con etanol. *Nile Red* (0,10

mg) fue adicionado a una solución de PS-*bloque*-PSSNa y equilibrado por 3 horas.

**2.2. Síntesis del ácido ditiobenzoico, DTBA.** Se preparó bromuro de fenilmagnesio mezclando bromobenceno (6,0 g, 0,0382 mol) y magnesio (6,0 g, 0,0382 mol) en THF seco (100 mL). La solución fue calentada a 40°C, posteriormente, se adicionó disulfuro de carbono (2,91 g, 0,038 mol) gota a gota por 15 minutos mientras se mantenía la temperatura a 40°C. La reacción se agitó por 2 horas a 40°C y luego se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla fue diluida con 50 mL de dietil éter y adicionada sobre ácido clorhídrico enfriado con baño de hielo (50 mL). La capa orgánica fue separada y extraída con una solución de hidróxido de sodio al 10% fría (30 mL×3). La solución alcalina fue lavada con dietil éter tres veces y acidificada con ácido clorhídrico al 10% y finalmente extraída con éter dietílico. La solución etérea fue lavada con agua destilada tres veces. El disolvente fue eliminado a presión reducida para dar DTBA como un aceite purpura (3,98 g, 67,0%). RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8,05 (d, 2H, *o*-ArH), 7,59 (t, 1H, *p*-ArH), 7,40 (t, 2H, *m*-ArH).

**2.3. Síntesis del ditiobenzoato de cumilo, CTA.** 15,7 mmoles (2,85 g) de ácido ditiobenzoico (DTBA), 24,4 mmoles (2,05 g) de *a*-metilestireno y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico, fueron mezclados con CCl<sub>4</sub> y adicionados a un balón de tres bocas, acondicionado con un condensador, calentado a 70°C, durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno, tiempo después del cual, la muestra fue concentrada y purificada con cromatografía de columna usando como eluente *n*-hexano: acetato de etilo 9:1. Las fracciones purpuras fueron mezcladas y concentradas, para dar 2,29 g, (53% de rendimiento) como un aceite purpura. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, en CDCl<sub>3</sub>, d en ppm), d = 2,01 (s, -C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), para el anillo cumilo: 7,54 (*d*, 2H, *o*-ArH), 7,30 (*d*, 2H, *m*-ArH), 7,19 (1H, *p*-ArH), para el anillo del ditiobenzoato: 7,84 (*d*, 2H, *o*-ArH), 7,30 (*d*, 2H, *m*-ArH), 7,45 (s, 1H, *p*-ArH).

**2.4. Síntesis del homopolímero de poliestireno.** Una mezcla de 5 mL (4,5 g, 43,2 mmoles) de estireno, 2 mg de AIBN (2,43 mmoles), 22,35 mg (0,082 mmoles) del CTA y 8,64 mL de THF, fueron adicionados a un tubo *Schlenk* que fue degasificado con 5 ciclos de congelamiento-vacio-descongelamiento y luego se adicionó nitrógeno. La reacción se detuvo a las 24 horas, luego de abrir el tubo *Schlenk* y precipitar el polímero en *n*-hexano tres veces. El polímero fue secado en un horno al vacío por 24 horas a 40°C. El producto final fue un sólido rosa, con un peso molecular promedio en número de M<sub>n</sub> = 14.681 g/mol, y un PDI de 1,10, determinados por SEC. El producto final fue usado como un macro CTA para la síntesis del copolímero anfifilo descrito en la siguiente sección. NMR <sup>1</sup>H (300 MHz, en CDCl<sub>3</sub>, d en ppm), d = 7,94 (d, -CH- vinil), 7,08-7,29 (m, ArH), 4,10 (d, -CH- vinil), 3,47 (s, 6H, C (CH<sub>3</sub>)) (CDB).

### 2.5. Síntesis del copolímero dibloque poli(estireno-bloque-estireno sulfonato de sodio).

Una mezcla de 401 mg de poliestireno (14,681 g/mol), 3,512 g de estireno sulfonato de sodio, 30 mL de DMF y 2,2 mg de AIBN, se calentaron a 60°C, luego de degasificar el sistema con cinco ciclos de congelamiento-vacío-descongelamiento, durante 48 horas. El producto final es un sólido rosa pálido, obtenido después de lavar con n-hexano. NMR  $^1\text{H}$  (300 MHz, en DMSO- $d_6$  en ppm a 340 K),  $\delta$  = 7,46 (PSS 2H), 7,07 (PS 3H), 6,51 (PS 2H, PSS 2H).

**2.6. Instrumentación.** Los estudios de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron llevados a cabo en un espectrómetro *General Electric* QE-300 a 300 MHz para RMN  $^1\text{H}$  y a 75 MHz para RMN  $^{13}\text{C}$ . UV-Vis fue realizado en un espectrómetro *Hewlett Packard* 8452A. Los experimentos de fluorescencia fueron realizados en un espectrómetro *Aminco-Bowman*. La cromatografía de exclusión molecular, SEC, se llevó a cabo en un cromatógrafo *Viscotek* con un detector de arreglo triple (RALS, IV, RI, o UV) equipado con columnas mezcladas como Viscogel 2 GMHHR- M y 1 GMHHR-L (eluyente: THF; velocidad de flujo: 1 mL min $^{-1}$ ). Una bomba de solvente para GPC *Viscotek* VE 1122, un degasificador GPC *Viscotek* VE 7510 GPC y el software *Viscotek TriSEC* también fueron utilizados. Las imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) fueron llevadas a cabo bajo condiciones ambientales con un PicoSPM II (“*PicoPlus, Molecular Imaging*”) en el modo *Magnético Mac* (modo MAC). El modo MAC usa un campo magnético para conducir un *Cantilever* recubierto magnéticamente en la configuración “*top down*”. Todas las determinaciones de FTIR se llevaron a cabo usando un espectrómetro *Digilab* FTS 7000 de escaneo por pasos.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Síntesis del ditiobenzoato de cumilo, CTA.** La síntesis del CTA, se llevó a cabo aplicando el procedimiento reportado [28] en la literatura. El procedimiento se basa en la formación inicial de un reactivo *Grignard* a partir de magnesio metálico y bromobenceno, que luego, por adición de  $\text{CS}_2$ , genera otro reactivo *Grignard* para luego ser acidificado obteniéndose el ácido ditiobenzoico, el cual es usado inmediatamente por su inestabilidad. Se adicionan entonces ácido *p*-toluensulfónico como catalizador,  $\alpha$ -metilestireno y el DTBA, en  $\text{CCl}_4$  a 70°C, durante 24 horas, que luego de purificarse por cromatografía de columna se obtiene el CTA como un aceite viscoso de color púrpura, el cual fue empleado como CTA modelo, debido a su amplia utilización en RAFT y fácil solubilización en diversos disolventes orgánicos. Claramente, puede observarse de la Figura 2, a  $\delta$  = 2,01 ppm, la señal que integra para seis protones correspondiente a los grupos metilo marcados como d, a  $\delta$  = 7,20 ppm, se tiene una señal con desdoblamiento triplete que integra para un protón correspondiente al protón en posición *para* del anillo cumilo aromático marcado como a,

a d = 7,29 ppm, se encuentra un multiplete que integra para 4 protones correspondiente a los protones en posición *meta* marcados como f y b de los anillos cumilo y fenilo, a d = 7,44 ppm, se encuentra un triplete que integra para un protón correspondiente al protón en posición para del anillo fenilo, marcado como g, a d = 7,54 ppm, se encuentra un doblete que integra para dos protones, correspondiente a los protones *orto* del anillo cumilo, marcados como c, a d = 7,84 ppm se encuentra el otro doblete correspondiente a los protones en posición *orto* del anillo fenilo, marcados como e.

**3.2. Síntesis del homopolímero poliestireno.** La síntesis del homopolímero poliestireno (5 M) fue optimizada con el fin de obtener buen control sobre la polidispersidad y el peso molecular con el progreso de la reacción. Las condiciones óptimas para la síntesis que se encontraron fueron una razón monómero: CTA igual a 526:1 y una razón CTA: iniciador igual a 6.83: 1. Después de 24 horas, la mezcla de reacción fue detenida y el polímero se recuperó después de ser precipitado cinco veces con n-hexano frío.

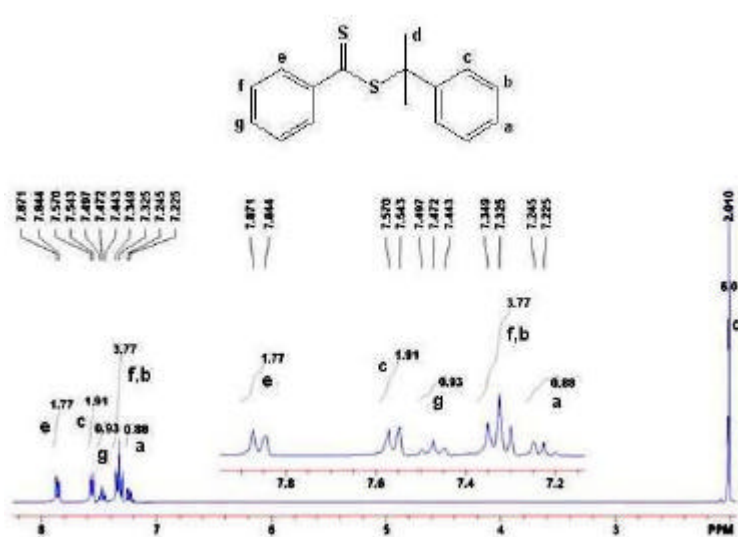


Figura 2. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del 2-fenilpropan-2-il benzoditioato, CTA.

El homopolímero fue caracterizado mediante la técnica SEC (Tabla 1), y técnicas espectroscópicas como RMN <sup>1</sup>H (véase la Figura 3) y FT-IR (Figura 4), de donde se pudo comprobar la retención del CTA al final de la cadena, así como la ausencia de señales de monómero residual, permitiendo también calcular el peso molecular del homopolímero, el cual estuvo muy cercano al valor teórico dada la conversión obtenida por gravimetría. El polímero también se sometió a un análisis termo gravimétrico, TGA (Figura 6) y a una calorimetría de barrido diferencial, DSC (Figura 8), con el fin de estudiar las propiedades térmicas del mismo y compararlas con las del copolímero dibloque anfifílico.

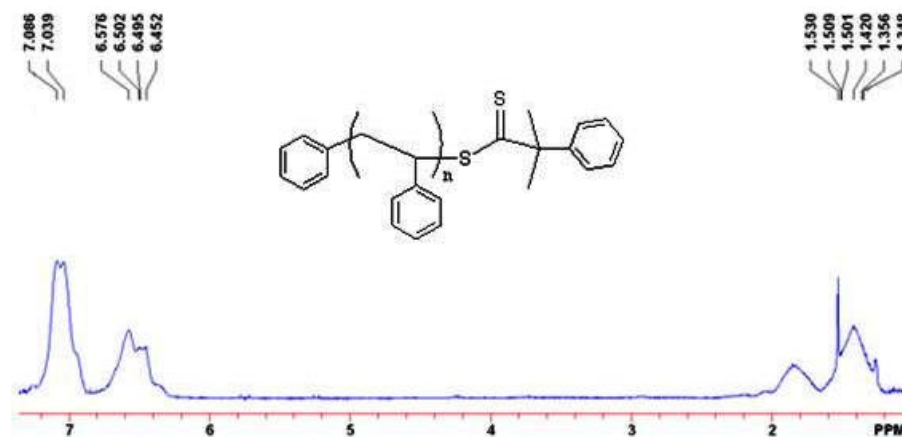


Figura 3. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del PS funcionalizado con el CTA al final de la cadena

Del espectro RMN <sup>1</sup>H se puede observar que las señales correspondientes a los protones metilénicos del polímero están presentes entre  $d = 1,34$  y  $1,92$  ppm. En esta región, se incluye la señal debida a los protones metílicos del CTA, aunque no se pueden observar claramente. En la región aromática se pueden observar las señales que se deben a los protones *orto*, *meta* y *para* del anillo estirenico entre  $d = 6,45$  y  $7,08$  ppm, incluyendo además en esta región, las señales debidas a los protones aromáticos del CTA tanto del anillo fenilico como del cumilo. Es importante observar, que en la región comprendida entre  $d = 5$  y  $6$  ppm, no hay señales lo cual permite asegurar que no hay monómero residual a la conversión dada.

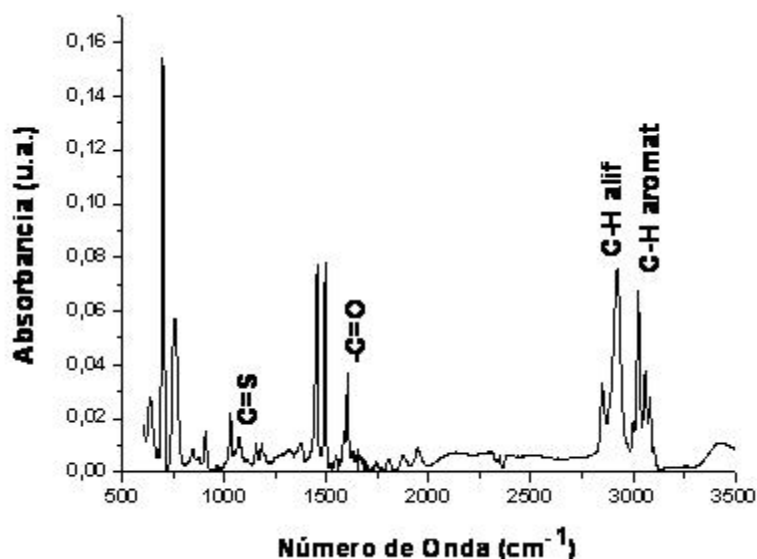


Figura 4. Espectro de FTIR del homopolímero de poliestireno.

En el espectro FTIR (véase la Figura 4), se observan las bandas debidas a la tensión de estiramiento de los C-H aromáticos aproximadamente entre  $3.000$  y  $3.100$   $\text{cm}^{-1}$ , la banda debida a la



tensión de elongación de los C-H alifáticos entre 2.920 y 2.930  $\text{cm}^{-1}$  y finalmente se observa la banda a 1.060  $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración del enlace C=S, confirmando la retención del CTA al final de la cadena polimérica. Además, al final de la polimerización el compuesto presento un color rosa intenso lo cual es una prueba adicional de la retención del CTA al final de las cadenas poliméricas ya que esta coloración es debida a las unidades ditioésteres que están covalentemente enlazados al polímero. que es un rosa intenso también es una prueba fidedigna de la retención del CTA.

Tabla 1. Resumen de la polimerización RAFT de estireno.

Tiempo (h)	Conv <sup>A</sup> (%)	$M_{n,teorico}^B$	$M_{n, SEC}^C$	PDI
4	4,59	2790	3213	1,09
6	7,89	4600	5125	1,08
12	11,91	6800	7689	1,09
18	16,84	9500	9456	1,10
21	19,58	11000	10567	1,09
24	26,88	15000	14681	1,10

<sup>A)</sup> Conversiones determinadas por la integración de RI para el monómero y para el polímero:  $\text{Conversión} = 1 - \frac{A(\text{MRI})}{A(\text{MRI}) + A(\text{PRI})}$ , donde A(MRI) y A(PRI) son las áreas bajo la respuesta RI del monómero y del polímero respectivamente. <sup>B)</sup> Determinado mediante  $M_{n,teo} = [M]_0 / [CTA] * \text{conv} * M_{wM} + M_{wCTA}$  <sup>C)</sup> Calculado usando el software *OmniSec* vs. estándares de poliestireno <sup>D)</sup> [Estireno]= 5M, [M]:[CTA], 526:1; [CTA]:[I], 6,83:1, 60°C.

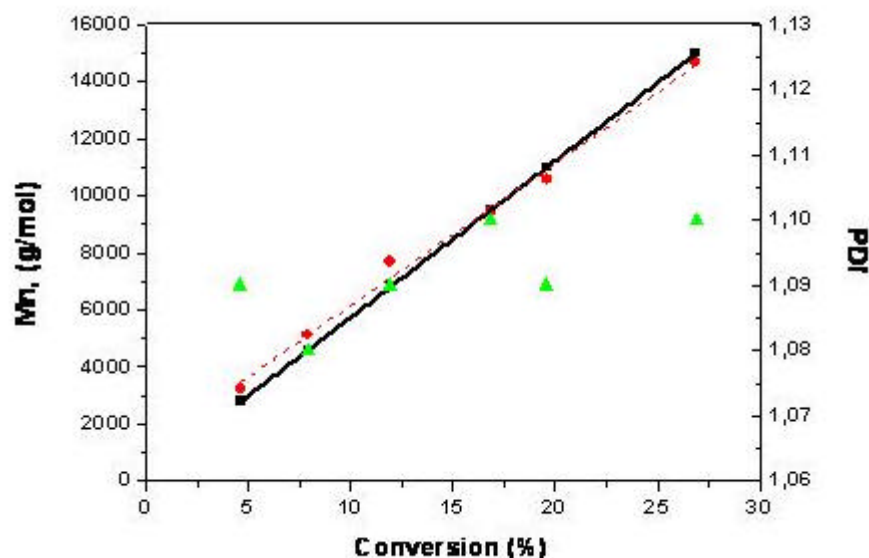


Figura 5. Evolución del peso molecular y del PDI con la conversión para la polimerización de poliestireno: (■)  $M_{n,teórico}$ , (●)  $M_{n,GPC}$ , (▲) PDI.

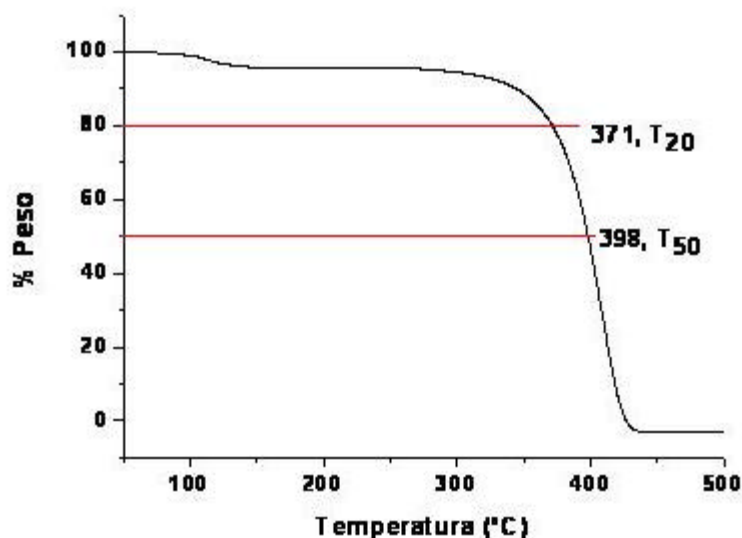


Figura 6. Análisis termogravimétrico, TGA del poliestireno.

En la Tabla 1 y en la Figura 5, se puede observar que la polimerización es de carácter controlado, con una evolución del peso molecular lineal frente a la conversión. La polimerización se llevó a cabo durante 24 horas y se tomaron diversas muestras a diferentes intervalos de tiempo: 4, 6, 12, 18, 21 y 24 horas, en donde se pudo observar la naturaleza controlada de la polimerización, demostrada por el incremento lineal del peso molecular promedio en número,  $M_n$ , en función de la conversión y de la cercanía a los valores teóricos representados por (1), incluso a una conversión de 26,9%, que es confirmada también porque el PDI se mantiene = 1,10. Estos resultados demuestran que se puede preparar macromonomeros funcionalizados usando agentes de transferencia de cadena y la técnica RAFT para preparar copolímeros anfífilos bloque.

Para la copolimerización del macro-CTA de PS, se utilizó NaSS, como segundo monómero, en una solución de DMF, calentando a 60°C, durante 48 horas, con el fin de obtener una conversión completa. El copolímero fue precipitado varias veces en n-hexano, obteniéndose un sólido de color rosa pálido. El peso molecular no pudo ser obtenido por SEC debido a la alta insolubilidad del copolímero en la mayoría de los disolventes orgánicos utilizados. Sin embargo, pese al inconveniente de la solubilidad, su espectro de RMN  $^1H$  pudo ser obtenido usando DMSO-*d* y calentando a 340 K.

Del estudio termogravimétrico para el macro-PS (Figura 6) se puede observar que la temperatura a la cual se ha perdido el 20% del peso original se encuentra ubicada a los 371°C, mientras que la del 50% es 398°C, demostrando que la degradación del polímero es muy

homogénea y constante (en un intervalo de temperatura muy pequeño), lo que indica que se trata de un material homogéneo, con una distribución de masa molecular muy baja y constante. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , obtenida del estudio de calorimetría de barrido diferencial, DSC, (véase la Figura 8) arrojó un valor de  $86^\circ\text{C}$ . Las propiedades térmicas demuestran que el poliestireno obtenido es homogéneo, térmicamente estable hasta casi  $370^\circ\text{C}$ , que lo hacen ideal para muchas aplicaciones en donde el estrés térmico pudiera ser contraproducente. Podría servir como un aditivo para reforzar otros polímeros de menor resistencia, pero a su vez, lo más importante, es la facilidad de obtención, lo cual lo hace ideal como material modelo para muchos estudios, así como su excelente control de polimerización.

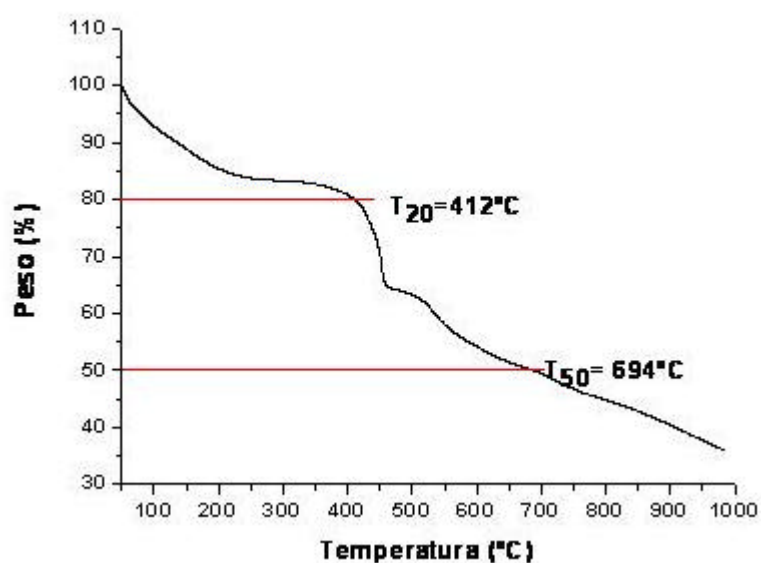


Figura 7. Análisis termogravimétrico, TGA del PS-bloque-PSS.

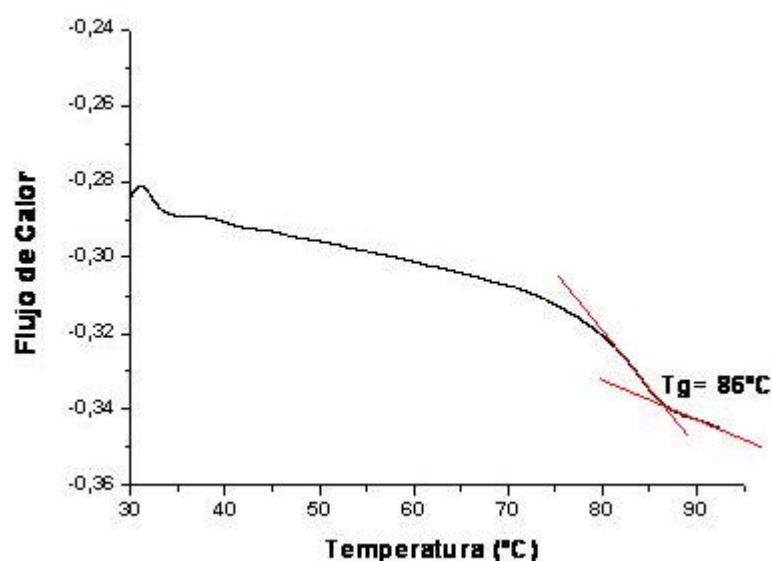


Figura 8. Análisis por calorimetría de barrido diferencial del poliestireno, PS.

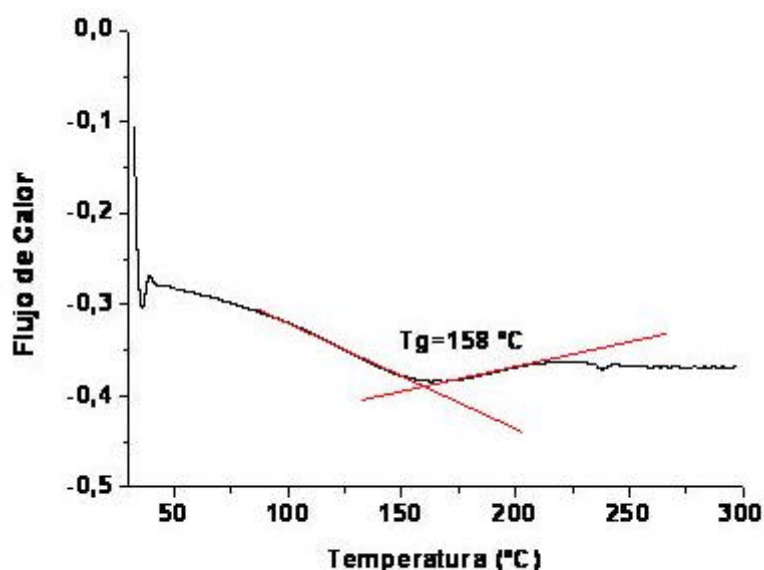


Figura 9. Análisis por calorimetría de barrido diferencial del PS-bloque-PSS.

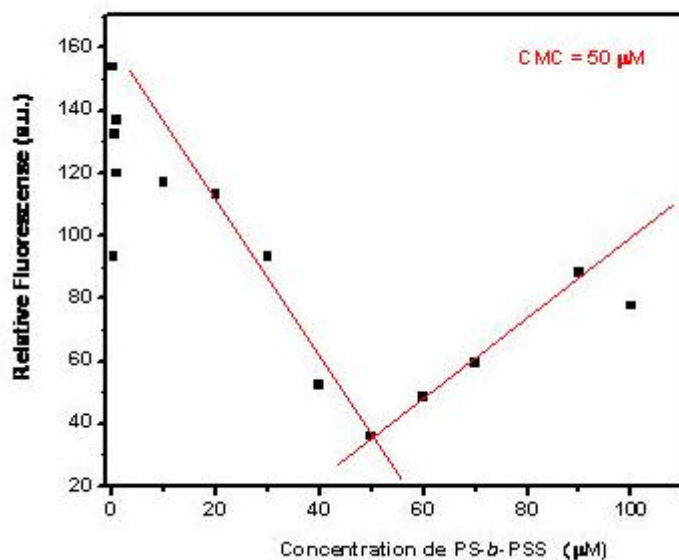


Figura 10. Determinación de la concentración crítica micelar, CMC.

Es por esta razón, que se decidió estudiar su copolimerización con un polímero hidrófilo no sensible al pH que además puede tener excelente aplicación como un material emulsificante, que tuviera una estructura muy similar a la del primer monómero. Este segundo bloque añadió mayor resistencia térmica como se evidenció de sus estudios térmicos (Figuras 7 y 9) incrementando las temperaturas de degradación del 20 y del 50% casi 40 y 300°C, respectivamente, pero aún más importante, le agregó un alto carácter anfifilo sin convertir al copolímero en un material sensible a

cambios de pH, ya que los grupos sulfonato no dependen de dichos cambios. Las temperaturas de transición térmicas obtenidas también demuestran que el material es mucho más rígido, pues casi que se duplicó el valor de la temperatura de transición vítrea del poliestireno.

Finalmente, el interés principal de la investigación fue obtener el comportamiento de auto ensamblaje del polímero en solución debido a su carácter anfifilo, el cual se obtiene al ponerlo en contacto con diferentes disolventes, que podrían solubilizar selectivamente a uno de los bloques, de modo que el comportamiento de agregación pudiera ser detectado. Para su estudio, se usó la técnica de fluorescencia, siguiendo la emisión de un colorante particular (en este caso *Nile Red*), cuya disminución de su intensidad reflejaría estabilización, por la formación de agregados macromoleculares, las micelas. Al estudiar la intensidad de fluorescencia de diferentes concentraciones en agua del *Nile Red* en agua, se pudo observar que su concentración de micelación crítica, CMC, aparece aproximadamente a una concentración 50  $\mu\text{M}$ , ya que es en esta concentración donde se dio la intensidad de fluorescencia más baja, como se aprecia en la Figura 10. La intensidad de fluorescencia fue obtenida luego de excitar el compuesto a una  $\lambda = 570 \text{ nm}$ , obteniéndose la correspondiente emisión a 658 nm, como se observa en la Figura 11.

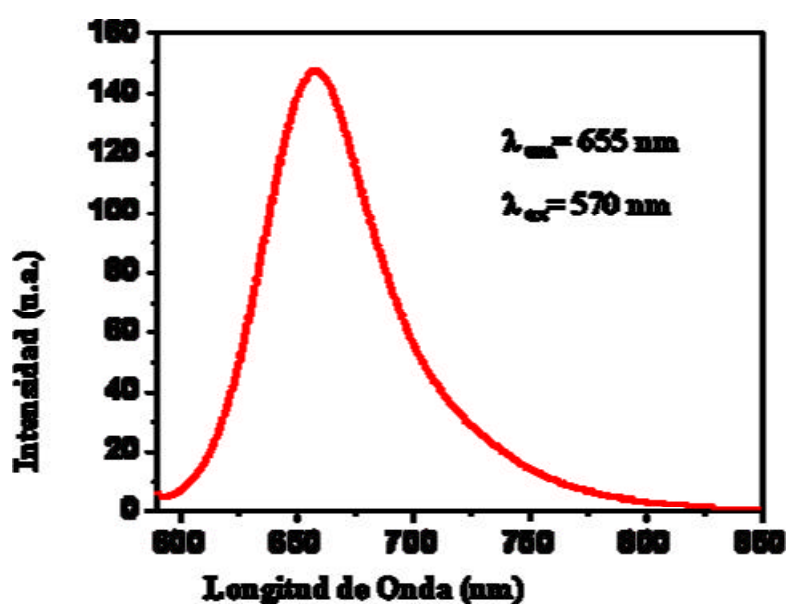


Figura 11. Espectro de fluorescencia del *Nile Red* estabilizado con el copolímero anfifilo PS-bloque-PSS en solución acuosa. ( $\lambda_{em} = 655 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{ex} = 570 \text{ nm}$ ).

Se estudió la morfología que adquieren las cadenas poliméricas del copolímero anfifílico en solución acuosa usando la técnica de microscopía de fuerza atómica (Figura 12), sobre una superficie de mica, con soluciones diluidas acuosas, donde se puede observar claramente un

agregado que parece tener un núcleo esférico que podría tratarse de la agregación de varios bloques de poliestireno hidrófobo, mientras se observa una corona mucho mas aplanada que podría tratarse del bloque de poliestireno sulfonado que es hidrófilo.

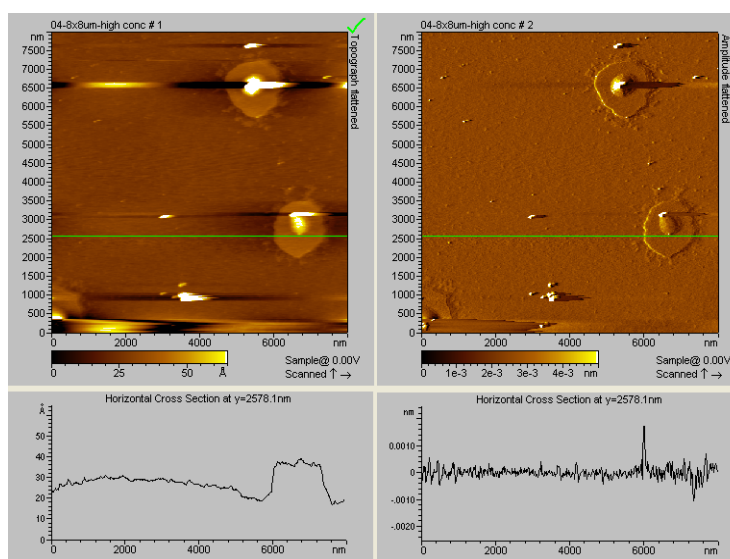


Figura 12. Estudios de morfología del copolímero anfifilo dibloque PS-bloque-PSS por microscopia de fuerza atómica, AFM, usando un modo Mac sobre una superficie de mica en solución acuosa (1 mg/mL).

El diámetro obtenido de las imágenes nos indican que son estructuras de al menos 500 nm de longitud, lo cual indica que se trata de estructuras con un tamaño considerable, haciéndolas muy atractivas para aplicaciones en emulsiones, ya que con una pequeña cantidad de material se podrían obtener estructuras con un tamaño considerable que podrán albergar a otras más pequeñas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis controlada de un macromonomero de poliestireno con un peso molecular promedio en número de 14.681 g/mol, un PDI de 1,10 a una conversión de 26,9%. Los resultados cinéticos demuestran que la polimerización se lleva a cabo de manera controlada como se evidenció de la evolución lineal del peso molecular promedio en número con la conversión hasta 26,9%, además de mantenerse el PDI = 1,10. Se utilizó un experimento de copolimerización con un monómero hidrófilo no susceptible a cambios de pH para evaluar la retención del CTA al final de la cadena y la posibilidad de obtener un copolímero anfifilo de manera directa. El polímero presentó serias dificultades para solubilizarse y el espectro de RMN fue tomado en DMSO en caliente. La CMC del PS-bloque-PSS fue determinada a partir del espectro de fluorescencia, estudiando la solubilización de un colorante, el *Nile Red*, la cual estuvo muy cercana a 50  $\mu$ M. La morfología del copolímero fue estudiada con ayuda de AFM, de donde se observó que a concentraciones diluidas

en agua (1 mg/mL), sobre una superficie de mica, donde se puede observar claramente un agregado que parece tener un núcleo esférico que podría tratarse de la agregación de varios bloques de poliestireno hidrófobo, mientras se observa una corona mucho más aplanada que podría tratarse del bloque de poliestireno sulfonado que es hidrófilo. El diámetro obtenido de las imágenes indica que son estructuras de, al menos, 500 nm de longitud, con prometedoras aplicaciones como emulsificantes.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen en primer lugar a la *National Science Foundation*, NSF DMR-05-04435 DMR-06-02896, NSF DMR-03-15565, NSF CHE-03-04807, ACS-PRF-AC#45853 Grant. Soporte técnico de *Viscotek Inc.*, *KSV Instruments*, *Agilent Technologies*, es también apreciado. Al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, por el apoyo financiero a la investigación. Al Instituto Colombiano de Investigaciones Científicas, *COLCIENCIAS*, por el apoyo económico a C.D.G a través de una BECA de estudios. Al *Dr. Rigoberto Advincula* de la *Universidad de Houston* por su apoyo logístico e invaluable discusiones y aportes al proyecto.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Laschewsky A, *Tenside Surf. Det.*, **40**, 246 (2003)
- [2] Alexandridis P, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 478 (1997)
- [3] Cameron N, Corbierre M, Eisenberg A, *Can. J. Chem.*, **77**, 1311 (1999)
- [4] Lecommandoux S, *Adv. Mater.*, **13**, 1217 (2001)
- [5] Moad G, Rizzardo E, Solomon D, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **3**, 533 (1982)
- [6] Moad G, Rizzardo E, Solomon D, *Macromolecules*, **15**, 909 (1982)
- [7] Wang J, Matyjaszewsky K, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995)
- [8] Wang J, Matyjaszewski K, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995)
- [9] Chiefari J, Chong Y, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T, Mayadunne R, Meijs G, Moad C, Moad G, Rizzardo E, Thang S, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998)
- [10] Moad G, Rizzardo E, Thang S, *Australian Journal of Chemistry*, **58**, 379 (2005)
- [11] Patton D, Advincula R, *Macromolecules*, **39**, 8674 (2006)
- [12] Gaillard N, Guyot A, Claverie J, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 684 (2003)
- [13] Nikova A, Gordon V, Cristobal G, Talingting M, Bell D, Evans C, Joanicot M, Zasadzinski A, Weitz A, *Macromolecules*, **37**, 2215 (2004)
- [14] Stenzel M, Barner-Kowollik C, Davis P, Dalton H, *Macromol. Biosci.*, **4**, 445 (2004)
- [15] Yusa S-i, Fukuda K, Yamamoto T, Ishihara K, Morishima Y, *Biomacromolecules*, **6**, 663 (2005)
- [16] Mertoglu M, Laschewsky A, Skrabania K, Wieland C, *Macromolecules*, **38**, 3601 (2005)
- [17] Save M, Manguian M, Chassenieux C, Charleux B, *Macromolecules*, **38**, 280 (2004)
- [18] Kakizawa Y, Kataoka K, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **54**, 203 (2002)
- [19] Prescott S, Ballard M, Rizzardo E, Gilbert R, *Macromolecules*, **35**, 5417 (2002)
- [20] Bouix M, Gouzi J, Charleux B, Vairon J, Philippe G, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 209 (1998)
- [21] Tsarevsky N, Pintauer T, Matyjaszewski K, *ACS Polym. Prepr.*, **224**, 466 (2002)

- [22] Choi C, Kim Y, Polym Bull., **49**, 433 (2003)
- [23] Iddon D, Robinson K, Armes S, Polymer., **45**, 759 (2004)
- [24] Chiefari J, Chong Y, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T, Mayaddunne R, Meijs G, Moad C, Rizzardo E, Thang S, Macromolecules, **31**, 5559 (1998)
- [25] Mitsukami Y, Donovan M, Lowe A, McCormick C, Macromolecules **34**, 2248 (2001)
- [26] Sumerlin S, Lowe B, Stroud P, Zhang P, Urban M, McCormick C, Langmuir., **19**, 5559 (2003)
- [27] Peng Z, Wang D, Liu X, Tong Z, J. Polym Sci Part A: Polym. Chem., **45**, 3698 (2007)
- [28] Moad G, Chiefari J, Krstina J, Postma A, Mayadunne R, Rizzardo E, Thang S, Polym. Int., **49**, 933 (2001)