

SEP

SES

TecNM

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Tijuana
Centro de Graduados e Investigación en Química

TRABAJO DE TESIS

“Síntesis, estudio cinético y aplicaciones de copolímeros inteligentes conteniendo grupos amino y PEGMAs”

Presentado por

MC. María Priscila Quiñonez Angulo

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director de tesis

Dr. Ángel Licea Claverie

Codirector de tesis

Dr. Iván Zapata González

TIJUANA, B. C.

MARZO 2022



Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 27/enero/2022

Oficio No. 104/CG/2022

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado **“Síntesis, estudio cinético y aplicaciones de copolímeros inteligentes conteniendo grupos amino y PEGMAs”**, presentado por la **C. María Priscila Quiñonez Angulo**, (con número de control D16211252), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Doctorado en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DR. ÁNGEL LICEA CLAVERÍE
Presidente


DR. ALEJANDRO RAMÍREZ JIMÉNEZ
Secretario del Jurado


DR. IVÁN DE JESÚS ZAPATA GONZÁLEZ
Vocal del Jurado


DR. VALENTÍN MIRANDA SALAZAR
Vocal del Jurado


DR. ENRIQUE SALDÍVAR GUERRA
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación
C.p. Expediente
C.p. Interesado
ALC/ARI/IJZG/VMS/ESG



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
Est. 101

www.itec.mx | www.itecnm.mx | www.itecnm.mx | Tijuana.itecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
RICARDO FLORES
PRELACION DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California,

08/febrero/2022

OFICIO No. 018/DEPI/2022

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARIBEL GUERRERO LUIS
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Síntesis, estudio cinético y aplicaciones de copolímeros inteligentes conteniendo grupos amino y PEGMAS". Presentado por C. **María Priscila Quiñonez Angulo**, alumna del Doctorado en Ciencias en Química con número de control **D16211252**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envié un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica



GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo

GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N Esg. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
Est. 101

e-mail: dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | Tijuana.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
PRESENCIA DE LA REFORMA EDUCATIVA

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, B.C. del 03 de enero del 2022, la C. Maria Priscila Quiñonez Angulo alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Química con número de control D16211252, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Ángel Licea Claverie y el Dr. Iván de Jesús Zapata González, ceden los derechos del trabajo intitulado “Síntesis, estudio cinético y aplicaciones de copolímeros inteligentes conteniendo grupos amino y PEGMAs” al Tecnológico Nacional de México/IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: aliceac@tectijuana.mx e ivan.zapata@ciqa.edu.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Maria Priscila Quiñonez Angulo
Nombre y firma del estudiante

Dedicatorias

Me gustaría dedicar esta tesis primeramente a Dios por permitirme concluir esta meta, por todo el amor y bendiciones con las que me ha rodeado.

A mi madre Aide Angulo por darme la vida, por hacer de mí una persona de bien, enseñarme a ser responsable, educada, respetuosa, a ser perseverante y muchas otras cosas a lo largo de mi vida, gracias por apoyarme y motivarme en el desarrollo de mi formación académica, por creer en mí y por estar ahí cuando lo he necesitado.

A mi hijo Matteo Rafael, por ser el motor e inspiración de mi vida, quien me enseña a crecer como persona, madre y profesionista. Gracias por toda tu paciencia, apoyo y amor que me brindas, te amo. A mi hermano Luis Fernando por apoyarme, cuidarme y por todos esos momentos que hemos estado compartiendo, gracias. Le deseo éxito en todas las metas que se proponga.

A Luis Javier, mi compañero de vida, mi mejor amigo, mi amor, por sus palabras y confianza, por su amor y brindarme el tiempo necesario para realizarme profesionalmente.

A mis abuelos Ramón Angulo[†] y Graciela García, quienes han sido el pilar de mi familia, gracias por sus consejos, apoyo y amor incondicional. A mis tíos(as) y primos(as) por el apoyo, cariño e interés en mis logros. A mis amigos y compañeros, gracias por su compañía durante la estancia en el doctorado, espero siga la amistad y perdure para siempre.

Maria Priscila Q.

CONTENIDO

Dedicatorias.....	v
CONTENIDO	vi
LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xviii
LISTA DE TABLAS.....	xxviii
AGRADECIMIENTOS	xxxii
RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES.....	xxxiii
VITA	xxxiv
RESUMEN	xxxviii
PUBLICACIONES PRODUCTO DE LA TESIS	xli
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	5
2.1. Justificación	5
2.2. Objetivo general	5
2.3. Objetivos específicos	5
III. TEORÍA GENERAL.....	7
3.1. Polímeros inteligentes	7
3.1.1. Clasificación de polímeros inteligentes.....	8
3.1.1.1. Polímeros sensibles al pH.....	8
3.1.1.2. Polímeros termosensibles	9
3.1.2. Polímeros conteniendo grupos amino	10

3.1.2.1. Estudios cinéticos	11
3.1.2.2. Transesterificación de TAMAs y acrilatos con grupo amino	12
3.1.3. Macromonómeros de PEGMAs	17
3.1.3.1 Estudios cinéticos	18
3.2. Copolimerización por radicales libres.....	23
3.2.1. Modelo cinético terminal: Ecuación de Mayo Lewis.....	24
3.2.2. Tipos de copolímeros	26
3.2.2.1. Estadístico/aleatorio.....	26
3.2.2.2. Alternado	26
3.2.2.3. Bloques	27
3.2.2.4. Gradiente.....	27
3.2.3. Constante de velocidad de copolimerización (k_p^{cop})	27
3.2.4. Comportamiento de la composición del copolímero.....	29
3.2.4.1. Composición ideal	29
3.2.4.2. Composición alternada	30
3.2.4.3. Composición azeotrópica.....	31
3.2.4.4. Composición en bloques.....	33
3.2.5. Estimaciones de relaciones de reactividad	33
3.2.5.1. Métodos lineales	34
3.2.5.2. Métodos no lineales	34
3.2.5.2.1. Método de Tidwell-Mortimer (TM).....	34
3.2.5.2.2. Ajuste de mínimos cuadrados a la curva de F_i vs conversión.....	36
3.2.6. Efectos del solvente en la composición del copolímero de tipo metacrilato	37

3.3. Relaciones de reactividad para copolimerizaciones de monómeros conteniendo grupos amino y macromonómeros de PEGMA.	39
3.4. Polimerización radicalica por transferencia de cadena de adición fragmentación reversible (RAFT).....	39
3.4.1. Características	42
3.4.2. Estudios de RAFT con polímeros conteniendo grupos amino y PEGMA ...	44
3.5. Remoción de contaminantes en agua residual.....	45
3.4.3.1. Contaminantes emergentes presentes en el agua residual	45
3.4.3.1.1. Caolín	46
3.4.3.1.2. Metales pesados: Cadmio y Arsénico	48
3.4.4.2. Aplicación de polimeros conteniendo TAMAs como fluculantes.....	51
3.6. Hipótesis.....	53
IV. EXPERIMENTAL	54
4.1. Reactivos, solventes y gases	54
4.1.1. Reactivos	54
4.1.2. Solventes	54
4.1.3. Gases	54
4.2. Equipos.....	54
4.3. Purificación de monómeros.....	56
4.4. Alcohólisis de monómeros con grupos amino.....	56
4.5. Síntesis de homopolímeros de DMAEMA, EEMA, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ vía FRP	57
4.6. Estimación del coeficiente de velocidad aparente ($k_p / \langle k_t \rangle^{1/2}$)	58

4.7. Síntesis de copolímeros vía FRP	58
4.8. Estimación de relaciones de reactividad	59
4.9. Evolución de la composición del copolímero con conversión.....	61
4.10. Síntesis del agente de transferencia RAFT: 4-((dodeciltio) carbonotioil) ácido 4-cianopentanóico (CDP).....	62
4.11. Síntesis de homopolímeros de DEAEMA, DMAEMA, EEMA₁, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ vía RAFT.....	63
4.12. Síntesis de copolímeros vía RAFT	63
4.13. Caracterización de homo- y copolímeros.....	64
4.13.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno	64
4.13.2. Cromatografía de permeación de gel.....	64
4.13.3. Dispersión de luz dinámica (DLS) y Potencial Zeta (ζ).....	65
4.14. Evaluación de copolímeros como floculantes	65
4.14.1. Preparación de muestras.....	65
4.14.1.1. Soluciones de polímeros	65
4.14.2. Dispersiones de caolín.....	65
4.14.3. Soluciones de arsénico (III) y (V)	66
4.14.4. Muestras de agua residual	66
4.14.5. Evaluaciones.....	66
4.14.5.1. Determinación de turbidez.....	66
4.14.5.2. Determinación de arsénico y cadmio por espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	67
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68

5.1. Estudios cinéticos de homopolímeros vía FRP	68
5.1.1. Alcohólisis de monómeros con grupos amino	68
5.1.2. Homopolimerización de DMAEMA vía FRP	69
5.1.2.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.....	69
5.1.2.2. Estudios cinéticos	71
5.1.3. Homopolimerización de EEMA ₁ vía FRP.....	73
5.1.3.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.....	73
5.1.3.2. Estudios cinéticos	74
5.1.3.3. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: THF a 40 °C).....	76
5.1.4. Homopolimerización de PEGMA ₉ vía FRP	77
5.1.4.1. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: THF a 40 °C).....	77
5.1.5. Homopolimerización de PEGMA ₂₃ vía FRP.....	78
5.1.5.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.....	78
5.1.5.2. Estudios cinéticos	80
5.1.5.3. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: metanol a 35 °C)	83
5.1.5.4. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: THF a 40 °C).....	85
5.2. Estudios cinéticos de la copolimerización vía FRP	87
5.2.1. Poli(DEAEMA- <i>co</i> -EEMA ₁) vía FRP	87
5.2.1.1. Síntesis y caracterización.....	87
5.2.1.2. Relaciones de reactividad	90
5.2.2. Poli(DEAEMA- <i>co</i> -MMA) vía FRP	92
5.2.2.1. Síntesis y caracterización.....	92
5.2.2.2. Relaciones de reactividad	92

5.2.3. Poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) vía FRP.....	94
5.2.3.1. Síntesis y caracterización.....	94
5.2.3.2. Relaciones de reactividad	95
5.2.4. Poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) vía FRP	96
5.2.4.1. Síntesis y caracterización.....	96
5.2.4.2. Relaciones de reactividad	98
5.2.5. Poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) vía FRP.....	99
5.2.5.1. Síntesis y caracterización.....	99
5.2.5.2. Relaciones de reactividad	100
5.2.6. Poli(BMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) vía FRP.....	101
5.2.6.1. Síntesis y caracterización.....	101
5.2.6.2. Relaciones de reactividad	103
5.3. Velocidades de polimerización de copolímeros vía FRP ($(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$)	104
5.4. Efecto del grupo amino y la longitud de cadena de PEGMA_n en las relaciones de reactividad.....	106
5.4.1. Relaciones de reactividad dependientes de monómeros tipo metacrilatos de aminoalquilo.....	106
5.4.2. Relaciones de reactividad dependientes de la longitud de cadena de PEGMA _n	111
5.4.3. Relaciones de reactividad dependientes del solvente como medio de reacción	114
5.5 Síntesis del agente RAFT: 4-((dodeciltio) carbonotioil) ácido 4-cianopentanóico (CDP).	117

5.6. Estudios cinéticos de homopolímeros de DMAEMA y DEAEMA vía RAFT	118
.....	
5.6.1. Homopolimerización de DEAEMA y DMAEMA vía RAFT.....	119
5.7. Estudios cinéticos de homopolímeros de EEMA₁ y PEGMAs vía RAFT ..	122
5.7.1. Homopolimerización de EEMA ₁ vía RAFT	122
5.7.2. Homopolimerización de PEGMA ₉ vía RAFT.....	125
5.7.3 Homopolimerización de PEGMA ₂₃ vía RAFT	127
5.7.4. Efecto de la longitud de la cadena EG en la homopolimerización de EEMA ₁ y PEGMAs	130
5.7.4.1 Valores de k_p^{app}	130
5.7.4.2. Efecto del solvente.....	132
5.8. Estudios cinéticos de copolímeros vía RAFT.....	133
5.8.1. Poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) vía RAFT en etanol	134
5.8.1.1. Síntesis y caracterización.....	134
5.8.2. Poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) vía RAFT en etanol.....	135
5.8.2.1. Síntesis y caracterización.....	135
5.8.2.2. Relaciones de reactividad	136
5.8.3. Poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) vía RAFT en etanol	137
5.8.3.1. Síntesis y caracterización.....	137
5.8.3.2. Relaciones de reactividad	138
5.8.4. Poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) vía RAFT en <i>tert</i> -butanol	139
5.8.4.1. Síntesis y caracterización.....	139
5.9. Aplicación de copolímeros TAMA-PEGMAs como floculantes	142

5.9.1. Pruebas de floculación en agua contaminada.....	142
5.9.1.1. Remoción de turbidez.....	142
5.9.1.2. Remoción de arsénico (III) y (V).....	144
5.9.1.3. Remoción de cadmio	146
5.9.1.4. Pruebas de floculación en agua residual contaminada.	147
VI. CONCLUSIONES.....	149
VII. REFERENCIAS	156
Anexo 1. Resonancia magnética nuclear	169
Anexo 2. Relaciones de reactividad.....	171
Anexo 3. Distribuciones de peso molecular para polímeros sintetizados vía RAFT	174

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

Abreviatura/Símbolo	Significado
$(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})$	Coefficiente de velocidad aparente
[I]	Concentración molar de iniciador
[M]	Concentración molar de monómero
$[P_{tot}]$	Concentración de cadenas propagantes totales
ΔpH	Cambio de Ph
°C	Grado Celsius
AA	Ácido acrílico
ACVA	4,4'-azobis (ácido cianoaléxico)
AEMA	Clorhidrato de metacrilamida de 2-aminoetilo
AM	Acrilamida
A_r	Grado de alcoholisis relativa
As	Arsénico
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
BMA	Metacrilato de butilo
Cd	Cadmio
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
CDP	4-((dodeciltio) carbonotioil) ácido 4-cianopentanóico
CE	Contaminantes emergentes
CGIQ	Centro de Graduados e Investigación en Química
CIQA	Centro de Investigación en Química Aplicada
CONACyT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
CP	Punto de turbidez
CTA	Agente de transferencia de cadena / Agente RAFT
\mathcal{D}	Dispersidad
DCM	Diclorometano
DEAEMA	Metacrilato de 2-(<i>N,N</i> -dietilamino) etilo
D_h	Diámetro hidrodinámico
DLS	Dispersión de luz dinámica
DMA	Metacrilato de dodeilo
DMAEA	Acrilato de 2-(<i>N,N</i> -dimetilamino) etilo
DMAEMA	Metacrilato de 2-(<i>N,N</i> -dimetilamino) etilo
DMAPMAE	Metacrilato de 3-(<i>N,N</i> -dimetilamino)propilo
DMF	Dimetilformamida
EEMA ₁	Metacrilato de 2-etoxietilo
EG	Etilen glicol
EHMA	Hidroxi-metacrilato de etilo

f_{EG-n}	Composición de PEGMA _n
F_i	Fracción molar de monómero <i>i</i> en el copolímero
f_i	Fracción molar del monómero remanente <i>i</i>
FR	Método de Fineman-Ross
FRP	Polimerización por radicales libres
f_{x-MA}	Composición de metacrilato
G	Gramos
GC	Cromatografía de gases
GPC	Cromatografía de permeación de gel
H	Hora(s)
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietilo
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
HPMA	Metacrilato de 2-hidroxipropilo
iBoMA	Metacrilato de isobornilo
ICP-OES	Espectrofotómetro de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo
kDa	Kilodalton
k_p	Constante de velocidad de propagación
k_p^{app}	Constante de velocidad de propagación aparente
k_p^{cop}	Constante de velocidad de copolimerización
k_t	Constante de velocidad de terminación
KT	Método de Kelen-Tüdös
L	Litro(s)
LCST	Temperatura crítica inferior de solución
M ₁	Monómero 1
M ₂	Monómero 2
MA	Acrilato de metilo
MEO ₂ MA	Metacrilato de 2(2-metoxietoxi) etilo
mg	Miligramos
MgSO ₄	Sulfato de magnesio
mHz	Megahertz
min	Minuto(s)
mL	Mililitro(s)
MMA	Metacrilato de metilo
mmHg	Milímetros de mercurio
mmol	Milimol
M_n	Peso molecular promedio en número

$M_{n, teo}$	Peso molecular promedio en número teórico
ms	Milisegundos
M_w	Peso molecular promedio en peso
NA	Ácidos nucleicos
$Na_2S_2O_3$	Tiosulfato de sodio
NaH	Hidruro de sodio
NIPAM	<i>N</i> -isopropilacrilamida
NLLS	Método de mínimos cuadrados no lineales
NMP	Polimerización mediada por nitróxidos
OEGMA	Metacrilato de oligo(etilenglicol)metil éter
PVP	Poli(4-vinilpiridina)
PDEAEMA	Poli(metacrilato de 2-(<i>N,N</i> -dietilamino)etilo)
PDI	Polidispersidad
PDMAEMA	Poli(metacrilato de 2-(<i>N,N</i> -dimetilamino)etilo)
PDBAEMA	Poli(metacrilato de 2-(dibutilamino)etilo)
PEEMA ₁	Poli(metacrilato de 2-etoxietilo)
PEG	Poli(etilenglicol)
PEG _{EE} MA ₂₄₆	Poli(etilenglicol)etil éter con un peso molecular promedio (M_n) de 246 g mol ⁻¹
PEGMA	Metacrilato de poli(etilenglicol)metil éter
PLP-SEC	Polimerización por láser pulsado junto con la técnica de cromatografía de exclusión por tamaño
PNIPAM	Poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida)
ppb	Partes por billón
PPDEMA	Poli(metacrilato de 2-(piperidino)etilo)
ppm	Partes por millón
PTMIEMA	Poli(metacrilato de 2-(tetrametilenoimino)etilo)
P2VP	Poli(2-vinilpiridina)
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
QSSA	Estado cuasi-estacionario
r_i	Relación de reactividad del monómero <i>i</i>
RAFT	Polimerización por transferencia de cadena de adición – fragmentación reversible
RDRP	Polimerizaciones radicálicas con desactivación de cadena reversible
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono (¹³ C)
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹ H)
R_p	Velocidad de polimerización

rpm	Revoluciones por minuto
SC ₂	Disulfuro de carbono
TAMA(s)	Metacrilatos conteniendo aminas terciaras
TFA	Ácido trifluoroacético
THF	Tetrahidrofurano
TM	Método de Tidwell-Mortimer
TMS	Tetrametilsilano
TMSPMA	Metacrilato de 3-(trimetoxisilil) propilo
UCST	Temperatura crítica superior de solución
UNT	Unidad nefelométrica de turbidez
<i>X</i>	Conversión de monómero
<i>X_{global}</i>	Conversión global
ξ	Polaridad relativa
ζ	Potencial Zeta
μg	Microgramos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Coeficientes de velocidad de propagación para monómeros que contienen grupos amino a diferentes temperaturas. ⁵	12
Figura 2. Espectros de RMN ¹ H (CDCl ₃) de PDMAEMA vía ATRP al 50% peso en metanol a 20 °C: (a) después de 24 h; (b) después de la purificación del copolímero. [DMA] ₀ : [MBP]: [CuBr]: [bpy]) 50:1:1:2. ²⁹	13
Figura 3. Ilustración esquemática del mecanismo de reacción para DMAEMA. La flecha roja se refiere al ataque de nucleófilos o electrófilos, y la flecha verde denota interacción electrostática. ³²	15
Figura 4. Evolución de M_n vs conversión de PDMAEMA en masa y en <i>tert</i> -butanol mediante polimerización RAFT a 70 °C. [M] ₀ : [CTP] ₀ : [I] ₀ = 318:5:1. ³⁹	16
Figura 5. Influencia de TFA en la aparición de nuevas señales en la región vinílica del espectro de RMN ¹ H (*, debido a la hidrólisis de DEAEA en ácido acrílico y 2-dietilaminoetanol): t ₀ (a) y t ₄ (b) para la homopolimerización de DEAEA sin TFA, t ₀ (c) y t ₇ (d) para la homopolimerización de DEAEA ⁺ en presencia de 1.25 equivalentes de TFA. ⁴⁰	17
Figura 6. Conversión en función del tiempo para la homopolimerización de macromonómeros de PEG con diferentes longitudes de cadenas colgantes. ⁴⁶	19
Figura 7. Descripción esquemática del efecto de protección en radicales propagantes. ⁴⁶	20
Figura 8. Dependencia de k_t contra la conversión para polimerizaciones de EEMA ₁ y PEG _{EE} MA: a) en masa a 60 °C y b) solo polímero de EEMA ₁ en masa, 80% v/v de tolueno y 80% v/v de líquido iónico. ⁴⁸	22
Figura 9. Variación de $A_0(k_p)$ con la concentración de PEGMA ₉ . Los valores A_0 se determinaron a partir de la gráfica de Arrhenius. ⁴³	23
Figura 10. Representación esquemática de un copolímero aleatorio. ⁴⁹	26
Figura 11. Representación esquemática de un copolímero alternado. ⁴⁹	27

Figura 12. Representación esquemática de un copolímero en bloques. ⁴⁹	27
Figura 13. Representación esquemática de un copolímero gradiente. ⁴⁹	27
Figura 14. Relación entre la composición de monómero f_1 y el coeficiente de velocidad de propagación promediado del copolímero correspondiente, k_p^{cop} . Las líneas se calculan asumiendo la cinética del modelo de terminal y los puntos son datos experimentales para: MMA- <i>n</i> BA (—, ●) y MMA-estireno (---, ▲) a 20 °C. ⁵³	28
Figura 15. Dependencia de la composición instantánea de copolímero F_1 en la composición inicial de alimentación de comonómero f_1 en un copolímero ideal. ⁴⁹	30
Figura 16. Variaciones en las composiciones de copolímeros acumulativos (F_{1Cum}), así como en las composiciones instantáneas (F_1) en función de la conversión para: (a) sistema de acrilamida (M_1)–estireno (M_2), $f_{1,0} = 0.8$, $f_{2,0} = 0.2$, $r_1 = 8.97$, $r_2 = 0.65$; (b) sistema MMA (M_1)–acetato de vinilo (M_2), $f_{1,0} = 0.2$, $f_{2,0} = 0.8$, $r_1 = 28.6$, $r_2 = 0.04$. ⁴⁹	31
Figura 17. Dependencia de la composición instantánea de copolímero F_1 en la composición inicial de alimentación de comonómero f_1 para diferentes valores de r_1 ; $r_2 = 0.1$. ⁴⁹	32
Figura 18. Esquemas simplificados que demuestran las posibles interacciones de los enlaces-H con los solventes (disruptor y promotor de enlace-H) y no específicas (solventes inertes) en la polimerización en solución de ésteres metacrílicos. ⁶²	38
Figura 19. Mecanismo propuesto de la polimerización radicalica por transferencia de cadena de adición fragmentación reversible (RAFT).....	41
Figura 20. Propiedades para un agente RAFT efectivo.....	43
Figura 21. Ilustración gráfica de la posible extensión de la cadena de PPEO _x MEMA-CTA: a) por PEO _y MEMA con cadenas laterales de PEO más cortas; b) por PEO _y MEMA con cadenas laterales más largas de PEO. ⁷²	44
Figura 22. Esquema de la polimerización RAFT de OEGMA y la posterior extensión de la cadena con monómeros que contienen aminas terciarias para formar copolímeros dibloques sensibles al pH para el suministro de NA.....	45

Figura 23. Esquema de la estructura química del caolín. ⁷⁷	47
Figura 24. Estudio de Potencial Zeta (ζ) de caolín. ⁷⁹	47
Figura 25. Diagrama de especiación del cadmio en agua. ⁸³	48
Figura 26. Complejos de cadmio: a) sulfadimidina, ⁸⁴ b) EDTA ⁸⁵ y c) 2-piridil cetona benzoil hidracina. ⁸⁶	49
Figura 27. Diagramas de especiación de a) arsenito y b) arseniato en función del pH. ¹¹	50
Figura 28. Co-ocurrencia de arsénico (rojo) y flúor (azul) en México. El tamaño del marcador es proporcional al número de veces que ese sitio excede el límite de seguridad. Solo se muestran los sitios en o por encima del límite ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ para As; $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ para F). ⁸⁷	51
Figura 29. Mecanismo de respuesta esquemática del recubrimiento inteligente. ⁹¹	52
Figura 30. Síntesis de copolímeros lineales e hiperramificados de poli(AEMA)- <i>b</i> -poli(NIPAM). ⁹²	52
Figura 31. Mecanismos representativo de floculación de los copolímeros de poli(AEMA)- <i>b</i> -poli(NIPAM) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. ⁹²	53
Figura 32. Alcohólisis de DEAEMA a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ en etanol. a) Espectros de RMN ^1H de DEAEMA a 4 h; b) grado de alcohólisis relativo (A_r) de DEAEMA y DMAEMA.	69
Figura 33. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 para: a) monómero DMAEMA, b) homopolímero de DMAEMA con monómero residual y c) homopolímero de DMAEMA puro.	70
Figura 34. Estudio cinético de la homopolimerización DMAEMA y DEAEMA ⁴⁷ en etanol a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. a) y c) Evolución de los perfiles de conversión variando las relaciones iniciales de $[\text{M}]_0:[\text{ACVA}]_0$ (mostradas en las etiquetas), las líneas discontinuas indican tendencias. b) y d) Ajuste lineal de la Ecuación 1 diferentes relaciones de $[\text{M}]_0:[\text{ACVA}]_0$, las líneas de puntos son las regresiones lineales.	72
Figura 35. Comportamiento de la concentración de monómero con respecto al tiempo, variando la concentración del iniciador en la homopolimerización de DMAEMA.	73

Figura 36. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 de: a) homopolímero de EEMA_1 y b) homopolímero de PEGMA_n con monómero residual, respectivamente.	74
Figura 37. Estudio cinético de la homopolimerización de PEEMA_1 en etanol a $70\text{ }^\circ\text{C}$ variando la proporción de $[\text{ACVA}]_0$. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando diferentes proporciones iniciales $[\text{ACVA}]_0$ mostradas en las etiquetas, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la Ecuación 1 a diferentes proporciones inicial de $[\text{ACVA}]_0$, las líneas de puntos son las regresiones lineales. $[\text{EEMA}_1]_0 = 0.08\text{ mol L}^{-1}$	75
Figura 38. Estudio cinético de la homopolimerización de EEMA_1 en etanol a $70\text{ }^\circ\text{C}$ variando la proporción de $[\text{EEMA}_1]_0$. a) Evolución de los perfiles de conversión a diferentes proporciones iniciales de $[\text{EEMA}_1]_0$ mostradas en las etiquetas, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la Ecuación 1 a diferentes proporciones iniciales de $[\text{ACVA}]_0$, las líneas de puntos son las regresiones lineales. $[\text{ACVA}]_0 = 0.0004\text{ mol L}^{-1}$	76
Figura 39. Comportamiento del M_n y dispersidad para la síntesis de PEEMA_1 en etanol a 70°C : a) y b) variación de la proporción inicial de $[\text{ACVA}]_0$, c) y d) variación de la proporción inicial de $[\text{EEMA}_1]_0$	77
Figura 40. Peso molecular promedio en número y dispersidad para la síntesis de PPEGMA_9 : a) y b) variando la proporción inicial de iniciador, c) y d) variación de la proporción inicial de PEGMA_9 , e) y f) variación de solvente orgánico. Fase móvil: THF a $40\text{ }^\circ\text{C}$	79
Figura 41. a) Conversión en función del tiempo para la homopolimerización de PEGMA_{23} . b) Ajuste lineal de la Ecuación 1 , a 5 diferentes relaciones molares de $[\text{PEGMA}_{23}]_0:[\text{ACVA}]_0$. $[\text{PEGMA}_{23}]_0 = 0.08\text{ mol L}^{-1}$	81
Figura 42. Estudio cinético de la homopolimerización de PEGMA_{23} en etanol a $70\text{ }^\circ\text{C}$ variando la proporción de $[\text{PEGMA}_{23}]_0$. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando diferentes relaciones iniciales $[\text{PEGMA}_{23}]_0$ mostradas en las etiquetas, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la Ecuación 1 para diferentes proporciones de $[\text{ACVA}]_0$, las líneas de puntos son las regresiones lineales. $[\text{ACVA}]_0 = 0.0004\text{ mol L}^{-1}$	81

Figura 43. Estudio cinético de la homopolimerización de PEGMA ₂₃ en etanol a 70 °C variando el solvente orgánico (mencionados en las etiquetas). a) Evolución de los perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la Ecuación 1 para diferentes solventes orgánicos, las líneas de puntos son las regresiones lineales. [PEGMA ₂₃] ₀ : [ACVA] ₀ = [100:1].	82
Figura 44. Esquemas simplificados de las posibles interacciones de los enlaces-H con los solventes THF, 1,4-dioxano y etanol en la polimerización en solución de PEGMA ₂₃	83
Figura 45. Peso molecular promedio en número para la síntesis de PPEGMA ₂₃ : a) variando la proporción inicial de iniciador, b) variación de la proporción inicial de PEGMA ₂₃ , c) variación de solvente orgánico. Fase móvil: metanol a 35 °C.	84
Figura 46. Peso molecular promedio en número y dispersidad para la síntesis de PPEGMA ₂₃ : a) y d) variando la concentración inicial de iniciador, c) y e) variación de la concentración inicial de PEGMA ₂₃ , d) y f) variación de solvente orgánico. Fase móvil: THF a 40 °C.	86
Figura 47. Estructuras químicas de monómeros tipo metacrilato con/sin grupos amino y PEGMA _s	87
Figura 48. Espectros de RMN ¹ H de: a) Poli(DEAEMA- <i>co</i> -EEMA ₁), b) Poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃), c) Poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉), d) Poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃), e) Poli(BMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) (50:50) en CDCl ₃ . Copolimerización durante 20 min a 70 °C en etanol (94% vol) utilizando iniciador ACVA, con una relación equimolar inicial de los dos monómeros.	88
Figura 49. Estudio cinético de la copolimerización de poli(DEAEMA- <i>co</i> -EEMA ₁) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones de monómeros de alimentación DEAEMA/EEMA ₁ (%mol:%mol). b) Composición de copolímero en función de la composición de inicial de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).	90

Figura 50. Espectros de RMN ^1H de poli(DEAEMA- <i>co</i> -MMA). Copolimerización durante 20 min a 70 °C en etanol (94% vol) utilizando iniciador ACVA, con una relación equimolar inicial de los dos monómeros.	93
Figura 51. Estudio cinético de la copolimerización de poli(DEAEMA- <i>co</i> -MMA) en etanol a 70 °C. Composición de copolímero en función de la composición inicial de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).	93
Figura 52. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones iniciales de monómeros DEAEMA:PEGMA ₂₃ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la proporción inicial de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).	95
Figura 53. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones iniciales de monómeros DMAEMA/PEGMA ₉ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la proporción inicial de DMAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).	98
Figura 54. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones de monómeros DMAEMA/PEGMA ₂₃ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la proporción inicial de DMAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).	100
Figura 55. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(BMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones de monómeros de alimentación BMA/PEGMA ₉ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la composición de alimentación de BMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).	102

Figura 56. Coeficientes $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de velocidad de copolimerización a 70 °C representado como una función de f_{x-MA} (donde $x-MA = TAMA$ o BMA). Las líneas se incluyen únicamente para guiar el ojo, y los valores de los datos individuales se resumen en la Tabla 18	105
Figura 57. Comportamientos de composición y consumo de copolímeros para los Grupos A (a y c) y B (b y d). Gráficos de Mayo-Lewis para los monómeros BMA, DEAEMA y DMAEMA polimerizados con PEGMA _n : a) Grupo A y b) Grupo B. Perfiles de composición de monómeros (0.3, 0.5 y 0.7) en la conversión para la copolimerización poli($x-MA-co-PEGMA_n$), los datos experimentales son símbolos y las predicciones son líneas: c) Grupo A y d) Grupo B: Las relaciones de reactividad se muestran en la Tabla 19 para el método <i>NLLS</i>	110
Figura 58. Ilustración esquemática del mecanismo de transesterificación para a) DMAEMA ($pK_a = 8.3$) y b) DEAEMA ($pK_a = 8.8$) en etanol. ^{21,22} Las flechas verdes denotan interacciones electrostáticas.....	111
Figura 59. Composición de copolímeros y comportamientos de consumo para los Grupos C (a, c, e) y D (b, d, f). a) - b) Gráficas de Mayo-Lewis para los monómeros EEMA ₁ , PEGMA ₉ y PEGMA ₂₃ polimerizados con DEAEMA o DMAEMA. Perfiles de consumo en la conversión para los Grupos C y D poli($x-MA:PEGMA_n$): c) - d) 80:20% en mol y e) - f) 20:80% en moles. Las relaciones de reactividad se muestran en la Tabla 19 para el método <i>NLLS</i>	114
Figura 60. Relaciones de reactividad para copolimerizaciones de TAMAs y monómeros tipo metacrilato en relación a la polaridad relativa del solvente (ζ).	116
Figura 61. Gráficas de Mayo-Lewis para copolimerizaciones de TAMAs y monómeros de metacrilato en relación con la polaridad relativa del solvente (ζ). a) Poli(DEAEMA- <i>co</i> -MMA) usando DMF ⁹⁶ y etanol. b) Poli(DAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) usando <i>p</i> -dioxano, THF y etanol. ⁴⁷	117
Figura 62. Espectro de a) RMN ¹ H y b) RMN ¹³ C del agente RAFT (CDP) en CDCl ₃	119
Figura 63. Comportamiento cinético de la polimerización de DEAEMA mediada por CDP en etanol a 70 °C a 8 h. [DEAEMA] ₀ : [CDP] ₀ : [ACVA] ₀ = [500:10:1].	120

Figura 64. Espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de monómero DEAEMA en etanol por 8 h a 70°C	121
Figura 65. M_n versus conversión de la polimerización de DEAEMA mediada por CDP en etanol a 70°C durante 24 h, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n, teo}$ calculado por la Ecuación 32.	122
Figura 66. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de EEMA ₁ en etanol a 70°C durante 24 h, variando el $[\text{ACVA}]_0$ (Figura 66a, b y c) y $[\text{CDP}]_0$ (Figura 66d, e, y f), como se muestra en las etiquetas $[\text{EEMA}_1]_0:[\text{CDP}]_0:[\text{ACPA}]_0$. a) y e) Perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican las tendencias. b) y f) Gráficos de velocidad de polimerización de primer orden, las líneas discontinuas muestran las regresiones lineales, la zona azul indica la aceleración. c) y g) M_n versus conversión, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n, teo}$ calculado por la Ecuación 35 . d) y h) D versus conversión.	123
Figura 67. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de PEGMA ₉ en etanol a 70°C durante 24 h, variando el $[\text{ACVA}]_0$ (Figura 67a, b y c) y $[\text{CDP}]_0$ (Figura 67d, e, y f), como se muestra en las etiquetas $[\text{PEGMA}_9]_0:[\text{CDP}]_0:[\text{ACPA}]_0$. a) y e) Perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican las tendencias. b) y f) Gráficos de velocidad de polimerización de primer orden, las líneas discontinuas muestran las regresiones lineales, la zona azul indica la aceleración. c) y g) M_n versus conversión, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n, teo}$ calculado por la Ecuación 35 . d) y h) D versus conversión.	127
Figura 68. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de PEGMA ₂₃ en etanol a 70°C durante 24 h, variando el $[\text{ACVA}]_0$ (Figura 68a, b y c) y $[\text{CDP}]_0$ (Figura 68d, e, y f), como se muestra en las etiquetas $[\text{PEGMA}_{23}]_0:[\text{CDP}]_0:[\text{ACVA}]_0$. a) y e) Perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican las tendencias. b) y f) Gráficos de velocidad de polimerización de primer orden, las líneas discontinuas muestran las regresiones lineales, la zona azul indica la aceleración. c) y g) M_n versus conversión, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n, teo}$ calculado por la Ecuación 35 . d) y h) D versus conversión.	129
Figura 69. Comportamientos entre los valores de k_p^{app} con el número de unidades EG: (a y b) la variación de $[\text{ACVA}]_0$ y (c y d) la variación de $[\text{CDP}]_0$. a) y c) Superficie 3D, los símbolos	

son los datos experimentales y la superficie 3D es la expresada en las Ecuaciones 67 y 68 . b) y d) Gráfica residual entre la Ecuaciones 67 y 68 con los datos experimentales.	131
Figura 70. a) Perfiles de conversión, b) $\ln [M]_0/[M]$ versus tiempo, c) evolución de M_n versus conversión y d) D versus conversión de PPEGMA ₂₃ vía RAFT en <i>p</i> -dioxano a 70 y 80 °C y etanol a 70 °C por 8 h. $[M]_0:[CDP]_0:[ACVA]_0 = [500:10:1]$	133
Figura 71. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) en etanol a 70 °C durante 24 h. Las líneas punteadas solo expresan tendencias.	135
Figura 72. Composición de copolímero en función de la composición de alimentación de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).....	136
Figura 73. Composición de copolímero en función de la composición de alimentación de DMAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).....	138
Figura 74. Comportamiento cinético de poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉)(50:50 %mol) mediada por CPD en etanol y <i>tert</i> -butanol a 70 °C a 8 h. $[M]_0:[CDP]_0:[ACVA]_0 = [500:10:1]$	140
Figura 75. Efecto del pH para el poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) con diferentes composiciones de copolímero DEAEMA:PEGMA ₉ (etiquetas). a) Cambio de tamaño (D_n), b) PDI y c) potencial zeta (ζ).	141
Figura 76. Cinética de floculación de caolín a 60 min, pH = 4 y 25 °C variando la dosis del polímero con proporciones de monómeros diferentes (30:70, 50:50 y 60:40 DEAEMA:PEGMA ₉ , respectivamente).	143
Figura 77. Esquema de interacción de poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) con caolín a pH = 4, 7, 9.	144
Figura 78. Remoción de arsénico a una concentración de floculante de 10 ppm durante 30 minutos variando el pH. a) $[As(V)]_0 = 14.85$ ppm, pH 7.55. b) $[As(V)]_0 = 12.51$ ppm, pH 8.57. c) $[As(III)]_0 = 9.16$ ppm, pH 7. d) $[As(V)]_0 = 9.47$ ppm, pH 8.55.	145

Figura 79. Remoción de cadmio a una concentración de floculante de 10 ppm durante 30 minutos a una $[Cd]_0 = 14.85$ ppm, pH 7.55.....147

Figura 80. Estudio de remoción de a) turbidez, b) As y c) Cd en muestras de agua residual, utilizando floculantes de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉), a 10 ppm por 60 min.....148

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de Arrhenius, factor pre exponencial (A) (factor de frecuencia de choques), energía de activación (E_A) y valor de las constantes de velocidad de propagación a 50 °C. ⁵	12
Tabla 2. ATRP de DMAEMA en mezclas de metanol o metanol/agua a temperatura ambiente	14
Tabla 3. Datos de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})$ obtenidos a partir de la polimerización de AM-PEG, llevada a cabo en tubo de RMN con D ₂ O a 40 °C. ⁴⁶	20
Tabla 4. Parámetros de Arrhenius de la constante de velocidad k_p y k_t para PEGMA y PEG _{EE} MA variando el solvente (en masa, orgánico o acuoso) y el contenido de monómero. ⁴⁷	21
Tabla 5. Influencia del solvente sobre el valor de k_p para monómeros que contienen grupo hidroxilo en su estructura. ⁶²	39
Tabla 6. Relaciones de reactividad para copolímeros conteniendo PEGMA y/o monómeros con grupo amino. ⁴⁷	40
Tabla 7. Conversión, composición del copolímero y coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DEAEMA- <i>co</i> -EEMA ₁) en etanol, a 70 °C, con [ACVA] ₀ = 0.0016 mol L ⁻¹ y relación [monómero] ₀ : [ACVA] ₀ = [100:1].	89
Tabla 8. Relaciones de reactividad para el sistema DEAEMA:EEMA ₁	91
Tabla 9. Relaciones de reactividad para el sistema DEAEMA:MMA.	94
Tabla 10. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) en etanol, a 70 °C, con [ACVA] ₀ = 0.0016 mol L ⁻¹ y relación [M] ₀ : [ACVA] ₀ = [100:1].	95
Tabla 11. Relaciones de reactividad para el sistema poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃).....	96

Tabla 12. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) en etanol, a 70 °C, con [ACVA] ₀ = 0.0016 mol L ⁻¹ y relación [monómero] ₀ : [ACVA] ₀ = [100:1].	97
Tabla 13. Relaciones de reactividad para el sistema poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) vía FRP.	99
Tabla 14. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) en etanol, a 70 °C, con [ACVA] ₀ = 0.0016 mol L ⁻¹ y relación [monómero] ₀ : [ACVA] ₀ = [100:1].	100
Tabla 15. Relaciones de reactividad para el sistema poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃) vía FRP.	101
Tabla 16. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(BMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) en etanol, a 70 °C, con [ACVA] ₀ = 0.0016 mol L ⁻¹ y relación [monómero] ₀ : [ACVA] ₀ = [100:1].	102
Tabla 17. Relaciones de reactividad para el sistema poli(BMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) vía FRP.	103
Tabla 18. Coeficientes de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ para las diferentes composiciones monoméricas iniciales.	104
Tabla 19. Relaciones de reactividad para sistemas de monómeros con y sin grupo amino copolimerizados con PEGMA _n .	107
Tabla 20. Relaciones de reactividad para las copolimerizaciones de TAMAs (M ₁) y monómeros de metacrilato (M ₂), disolvente, polaridad relativa (ξ) y temperatura.	115
Tabla 21. Estimación de los coeficientes de k_p^{app} (s ⁻¹) para la variación de la relación [CDP] ₀ : [ACVA] ₀ .	122
Tabla 22. Resultados de la copolimerización de DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉ vía RAFT en etanol a 70 °C durante 24 h.	134

Tabla 23. Resultados de la copolimerización de DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃ vía RAFT.	135
Tabla 24. Relaciones de reactividad para el sistema DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃ vía RAFT. ...	136
Tabla 25. Resultados de la copolimerización de DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉ vía RAFT.....	137
Tabla 26. Relaciones de reactividad para el sistema DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉ vía RAFT.....	138
Tabla 27. Caracterización general de poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉) sintetizado en <i>tert</i> -butanol, 70 °C a 24 h. [M] ₀ :[CDP] ₀ :[ACVA] ₀ = [500:10:1].	140

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Tecnológico de Tijuana y en especial al Centro de Graduados e Investigación en Química (CGIQ) por permitirme ser parte de una generación de triunfadores y gente productiva para generar conocimientos y aportaciones a la ciencia y tecnología del país.

Agradezco a mi asesor el Dr. Iván Zapata González por seguir creyendo en mí y brindarme su confianza y cariño, por su esfuerzo y dedicación, sus conocimientos, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia y su motivación han sido fundamentales para mi formación. Al Dr. Ángel Licea Claveríe por aceptarme en su grupo de trabajo, por todas sus recomendaciones y su contribución en mi formación y desarrollo del proyecto de doctorado.

A todo el personal académico y administrativo del CGIQ que contribuyó en mi formación y en la realización de este trabajo. Al Dr. Enrique Saldívar Guerra y al Dr. Claude St Thomas por sus aportaciones, su colaboración y su gran disposición para poder llevar a cabo una estancia de seis meses en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y desarrollar parte de este proyecto. A los integrantes de mi comité tutelar por haber dedicado parte de su tiempo a la orientación del proyecto y a mi desarrollo dentro de la investigación: Dr. Iván Zapata González, Dr. Ángel Licea Claveríe, Dr. Enrique Saldívar Guerra, Dr. Alejandro Ramírez, Dr. Valentín Miranda Soto.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Norma Aidé Cortez Lemus y Dr. Adrián Ochoa por su confianza, apoyo y aportaciones al proyecto. Al Dr. Sergio Pérez, Dr. Moisés Salazar e Ing. Yareli Audeves por su gran apoyo y los momentos gratos durante los análisis de ICP-OES.

Agradezco especialmente al Dr. Robín Hutchinson por su gran apoyo y aportación de sus conocimientos a este proyecto, muchas gracias. Además, al Dr. Jorge Romero[†], Dra. Carmen Alvarado, Dr. Ramiro Guerrero, Dr. Enrique Jiménez, MC. Guadalupe Téllez y MC. Hortensia Maldonado por su gran disposición y aportaciones durante la estancia en CIQA. Al Dr. Lorenzo Antonio Picos Corrales por su apoyo incondicional, pues su motivación ha sido fundamental para mí.

A todos los profesores que en diferente medida participaron y ayudaron en mi formación como Doctor en Ciencias en Química. A Luis Javier, mi compañero de vida por su apoyo y amor incondicional. A Melissa García, Mónica Aguilar, Mirian Angelene, Alejandra Urías, Eduardo Hermosillo y Rosalio Velarde quienes son mis compañeros de batalla, mi mano derecha, no me alcanzara la vida para agradecerles.

Agradezco de manera infinita a mis alumnos y compañeros de laboratorio Jesús, Mildred, Noe y Felix, así como a Joselin, Aldair y Enrique mis compañeros y amigos de estancia en CIQA por su tiempo, su amabilidad, alegrías brindadas, por sus aportaciones, enseñanzas y apoyo, muchas gracias.

RECONOCIMIENTOS INSTITUCIONALES

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros y en el Laboratorio de Química de Polímeros del Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, bajo la dirección del Dr. Iván Zapata González (durante tres años y medio) y codirección del Dr. Ángel Licea Claveríe.

Se agradece el apoyo brindado por el CONACyT para la realización de estudios de postgrado (No. 736345) y el desarrollo de esta investigación a través del proyecto No. INFR-2016-269007 y SEP-CONACYT-2018-AL-S-54944.

Asimismo, el suscrito agradece al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado para la realización de estos estudios. Así como al Centro de Investigación en Química Aplicada en Saltillo, Coahuila por el apoyo brindado para la realización de una estancia doctoral de seis meses.

VITA

Mayo. 12, 1991	Nacida en Guadalajara, Jalisco.
2009-2014	Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Sinaloa.
2014-2016	Docencia. Colegio Sinaloa. Culiacán, Sin.
2016-2017	Becario CONACyT
2017	Maestría en Ciencias. Química. Instituto Tecnológico de Tijuana
2018-2022	Becario CONACyT
2022	Doctorado en Ciencias. Químicas. Instituto Tecnológico de Tijuana.
2019-2020	Estancia de doctorado, Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila.
2018-Actualidad	Docencia. Instituto Tecnológico de Tijuana.

PUBLICACIONES

- (1) Contreras-Andrade I.; Licea-Claverie Á.; Sarmiento-Sánchez J. I.; Aguilar-Aguirre M. G.; Quiñonez-Angulo, P.; Picos-Corrales, L. A. Synthesis of flocculants based on responsive polymers and its use solids removal from river water and waste water. *Rev. Mex. Ing. Química* **2015**, *14*, 415–427.
- (2) Quiñonez-Angulo, P.; Ruiz-Villegas, J.; Licea-Claverie, Á.; Ramirez-Jiménez, A.; Miranda-Soto, V.; Zapata-González, I. A Kinetic Study, Thermal Analysis and Kinetic Modeling on Homo and Copolymerization of 2-(*N,N*-Diethylamino)Ethyl Methacrylate and PEGMA. *Eur. Polym. J.* **2018**, *109*, 347–359.
- (3) Valencia, L.; Enríquez-Medrano, F.; López-González, R.; Quiñonez-Angulo, P.; Saldívar-Guerra, E.; Díaz-Elizondo, J.; Zapata-González, I.; Díaz de León, R. Ethylene Polymerization via Zirconocene Catalysts and Organoboron Activators: An Experimental and Kinetic Modeling Study. *Processes* **2021**, *9*, 162.

- (4) Quiñonez-Angulo, P.; Hutchinson, R. A.; Licea-Claverie, Á.; Saldívar-Guerra, E.; Zapata-González, I. The Influences of Monomer Structure and Solvent on the Radical Copolymerization of Tertiary Amine and PEGylated Methacrylates. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 5289–5302.
- (5) Gálvez-Limón, H. M.; Félix-Alcalá, D. V; Quiñonez-Angulo, M. P.; Ochoa-Rivera, C. A.; Picos-Corrales, L. A. Tratamiento de Aguas Vía Floculación Usando Materiales Ambientalmente Amigables: Ensayos En México. *Rev. Ing. y Tecnol. UAS* **2021**, *4*, 20–32.
- (6) Quiñonez-Angulo, P.; St Thomas C.; Maldonado-Textle, H.; Licea-Claverie, Á.; Saldívar-Guerra, E.; Zapata-González, I. Effect of the PEG side-chain on kinetics of the RAFT polymerization with PEGylated methacrylates. *Eur. Polym. J.* (En preparación para enviar)

CONGRESOS

- (1) Floculación en muestras de agua del río Culiacán usando PNIPAAm. IX Simposio Internacional: Investigación Química En La Frontera. Tijuana, Baja California. Del 20 al 22 de noviembre de 2013.
- (2) Remoción de sólidos en muestras de agua de río usando PNIPAAm y P(NIPAAm-co-AAm). (XXXVI Encuentro Nacional Academia Mexicana De Investigación Y Docencia En Ingeniería Química. “Retos De La Ingeniería Química En La Globalización”. Cancún, Quintana Roo. Del 5 al 8 de mayo de 2015.
- (3) Polímeros termosensibles como floculantes de agua de río. XV Simposio Latinoamericano De Polímeros, XIII Congreso Iberoamericano De Polímeros. Cancún, Quintana Roo. 25 de octubre de 2016.
- (4) Kinetics Study of Copolymerization of 2-(diethylamino)ethyl methacrylate with PEG-Metacrylate. 4th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in Polymer Science XXX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. Los Cabos, B.C.S. 5 de diciembre de 2017.

- (5) ¿Cómo afecta el peso molecular de PEGMA en la copolimerización de monómeros conteniendo grupos amino? (CONGRESO NACIONAL SPM 2018). Puebla, Puebla. 14 de octubre de 2018.
- (6) Estudio cinético de la polimerización de PEGMA. (CONGRESO NACIONAL SPM 2018). Puebla, Puebla. 16 de octubre de 2018.
- (7) (Co)polimerización de DEAEMA y PEGMA: estudio cinético, térmico y modelado matemático. 4to Simposium en Ciencia y Tecnología de Materiales. Saltillo, Coahuila. 24 de octubre de 2018.
- (8) Estudio cinético de la copolimerización de metacrilato de poli(etilengliol) metil éter con metacrilato de poli(*N,N*-dietilamino) etilo. XI Simposio Internacional: Investigación Química En La Frontera. Tijuana, Baja California. Del 14 al 16 de noviembre de 2018.
- (9) ¿Cómo afectan los grupos alquílicos de las aminas en la k_p y k_t ? Polimerización de DEAEMA vs DMAEMA. XI Simposio Internacional: Investigación Química En La Frontera. Tijuana, Baja California. Del 14 al 16 de noviembre de 2018.
- (10) Efecto de la longitud de la cadena lateral de PEG en la polimerización de PEGMA vía tritiocarbonatos. CONGRESO NACIONAL SPM 2020. VIRTUAL.
- (11) Effect of the PEG-side chain length, the alkyl ending groups of the tertiary amine functionalities and the solvent effect on the copolymer composition. ACS SPRING 2021: Macromolecular Chemistry: The Second Century. April 5-16, 2021. VIRTUAL.
- (12) Synthesis And Characterization Of “Smart” Bottle-Brushes Of Poly(DEAEMA-co-PEGMA) And Their Evaluation As Flocculants as Oral modality, in Polymers and Nanopolymers: Chemistry, Characterization and Applications Symposium at the XXIX International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. August 15th to 20th, 2021.
- (13) Kinetics of The Bottle-Brushes: PEG-Sidechain Effect on the PEGMAS Raft Polymerization as Poster modality, in Polymers and Nanopolymers: Chemistry, Characterization and Applications Symposium at the XXIX International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. August 15th to 20th, 2021.

- (14) The influences of monomer structure and solvent on polymerization of amino-containing monomers and PEGylated methacrylates. 5th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in Polymer Science XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Riviera Maya. November 1-4th, 2021.
- (15) Synthesis, characterization and kinetic studies of “smart” bottle-brushes of poly(DEAEMA-*co*-PEGMA) and their evaluation as flocculants. 5th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in Polymer Science XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Riviera Maya. November 1-4th, 2021.
- (16) Ginger extract loaded nanogels: study of loading and release characteristics. 5th US-Mexico-Canada Symposium on Advances in Polymer Science XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Riviera Maya. November 1-4th, 2021.
- (17) Effect of PEG side-chain length on polymerization of PEGMAS vía RAFT. XII Simposio Internacional: Investigación Química En La Frontera. Tijuana, Baja California. Del 17 al 19 de noviembre de 2021.
- (18) Mini-library of copolymers based on amino-containing monomers and PEGMAS: kinetic studies and reactivity ratio. XII Simposio Internacional: Investigación Química En La Frontera. Tijuana, Baja California. Del 17 al 19 de noviembre de 2021.
- (19) Estudio del cargado y liberación de fitofármacos en nanoacarreadores poliméricos. XII Simposio Internacional: Investigación Química En La Frontera. Tijuana, Baja California. Del 17 al 19 de noviembre de 2021.

AREAS DE ESTUDIO

Área principal: Fisicoquímica de polímeros.

Estudios químicos y cinéticos de sistemas poliméricos inteligentes.

Tratamiento de aguas residuales.

RESUMEN

“Síntesis, estudio cinético y aplicaciones de copolímeros inteligentes conteniendo grupos amino y PEGMAs”

por

María Priscila Quiñonez Angulo

Doctor en Ciencias en Química.

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2022

Director de tesis

Dr. Ángel Licea Claverie

Codirector de tesis

Dr. Iván Zapata González

Aun cuando los macromonómeros de metacrilato de poli(etilenglicol)metil éter (PEGMA) se han utilizado con frecuencia en la copolimerización con metacrilatos conteniendo aminas terciaras (TAMAs) como el metacrilato de 2-(*N,N*-dietilamino) etilo (DEAEMA) y el metacrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino) etilo (DMAEMA) para conferir biocompatibilidad y sensibilidad al cambio de pH/temperatura en el sistema polimérico final, la información sobre su comportamiento cinético es muy limitada en la literatura.

En la presente tesis se han estudiado los fenómenos cinéticos y el efecto de la cadena lateral de etilenglicol (EG) a través la elaboración de una mini biblioteca de homo- y copolímeros a base de una familia de monómeros sensibles a cambios de pH, como el DEAEMA, DMAEMA, y PEGMAs con diferentes unidades de EG ($n = 1, 9$ y 23) mediante polimerización de radicales libres y RAFT en un disolvente de alta polaridad, como etanol y *tert*-butanol, a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el fin de estimar algunos parámetros cinéticos como los coeficientes de velocidad aparente ($k_p / \langle k_t \rangle^{1/2}$), constantes de propagación (k_p) y terminación (k_t), así como la estimación de las relaciones de reactividad (r_i 's), mediante espectroscopia de RMN- ^1H , las cuales se llevaron a cabo en experimentos a conversión baja y tiempos cortos para evitar la transesterificación. Las relaciones de reactividad estimadas mostraron que como $r_1 \leq 1$ y $r_2 \leq 1$, se esperan copolímeros con configuración aleatoria para todos los sistemas sintetizados

mediante FRP. Además, se encontró que las r 's dependen del carácter más básico de DEAEMA promoviendo la formación de un aducto cíclico con mayor facilidad con respecto al DMAEMA, y se puede concluir que el impedimento estérico del grupo amino afecta las relaciones de reactividad y este efecto es mayor cuando la amina está menos disponible y se reduce a medida que las cadenas laterales de PEG se extienden de 9 a 23 unidades de EG.

Por otra parte, las relaciones de reactividad estimadas mediante la polimerización RAFT para los copolímeros de DEAEMA y DMAEMA con PEGMA s ($n = 9$ y 23 unidades de EG) mostraron que se obtienen copolímeros en configuración alternante, ya que los valores de las relaciones de reactividad son $r_1 \approx 0$, y $r_2 \gg r_1$ haciéndose evidente que los macromómeros de PEGMA, independientemente de la longitud de las cadenas colgantes de EG, prefiere adicionarse con mayor velocidad cuando se polimeriza con DEAEMA o DMAEMA. Así mismo, se evaluó el grado de alcoholisis relativa de los TAMAs, siendo mayor para DEAEMA con respecto al DMAEAMA (17 y 7% en mol, respectivamente) a los 120 minutos de reacción.

Además, los copolímeros obtenidos también se evaluaron para su aplicación potencial como floculantes de algunos iones metálicos en agua, obteniéndose resultados prometedores ya que con proporciones bajas de DEAEMA en el copolímero y dosis de 10 ppm se logró remover hasta el 99% de As y Cd de agua residual proveniente de la ciudad de Tijuana, Baja California, México.

ABSTRACT

Although poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate macromonomers (PEGMA) have been frequently used in copolymerization with tertiary amine-containing methacrylates (TAMAs) such as 2-(*N,N*-diethylamino) ethyl methacrylate (DEAEMA) and 2-(*N,N*-dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) to confer biocompatibility and sensitivity to pH/temperature polymeric systems information regarding its kinetic behavior is scarce in the literature.

In this thesis, the kinetic phenomena and the effect of the side chain of ethylene glycol (EG) has been studied through the elaboration of a mini-library of homo- and copolymers based on a family of monomers sensitive to changes in pH, such as DEAEMA, DMAEMA, and

PEGMA_s with different EG units ($n = 1, 9$ y 23) by free radical polymerization and RAFT polymerization in highly polar solvents, such as ethanol and *tert*-butanol, at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, in order to estimate some kinetic parameters such as apparent velocity coefficients ($k_p/\langle k_t \rangle^{1/2}$), propagation (k_p) and termination (k_t) constants, as well as the estimation of reactivity ratio (r 's), through ^1H -NMR spectroscopy; experiments were carried out at low conversion and short times to avoid transesterification.

The estimated reactivity ratios showed that since $r_1 \leq 1$ and $r_2 \leq$, copolymers with random configuration are expected for all the systems synthesized by FRP. In addition, it was found that the r 's depend on the basicity of DEAEMA, promoting the formation of a cyclic adduct more easily as compared to DMAEMA, and it can be concluded that the steric hindrance of the amino group affects the reactivity ratios and this effect is larger when the amine is less available and decreases as PEG side chains extend from 9 to 23 EG units.

On the other hand, the reactivity ratios estimated for RAFT polymerization of the copolymers of DEAEMA and DMAEMA with PEGMA_s ($n = 9$ y 23 unidades de EG) showed that copolymers in alternating configuration are obtained, since the values of the reactivity ratios are $r_1 \approx 0$, and $r_2 \gg r_1$, making it evident that PEGMA macromomers, regardless of the length of the pendant EG chains, prefer to add faster when polymerized with DEAEMA or DMAEMA. Likewise, the degree of relative alcoholysis of the TAMAs was evaluated, being higher for DEAEMA with respect to DMAEMA (17 and 7 mol%, respectively) at 120 min of reaction time.

In addition, the copolymers obtained were evaluated for potential application as flocculants for some metal ions in water, obtaining promising results since with low proportions of DEAEMA in the copolymer and a dose of 10 ppm, it was possible to remove up to 99% of As and Cd from the wastewater from Tijuana, Baja California, Mexico.

PUBLICACIONES PRODUCTO DE LA TESIS

1. Quiñonez-Angulo, P.; Ruiz-Villegas, J.; Licea-Claverie, Á.; Ramirez-Jiménez, A.; Miranda-Soto, V.; Zapata-González, I. A Kinetic Study, Thermal Analysis and Kinetic Modeling on Homo and Copolymerization of 2-(*N,N*-Diethylamino)Ethyl Methacrylate and PEGMA. *Eur. Polym. J.* **2018**, *109*, 347–359.
2. Quiñonez-Angulo, P.; Hutchinson, R. A.; Licea-Claverie, Á.; Saldívar-Guerra, E.; Zapata-González, I. The Influences of Monomer Structure and Solvent on the Radical Copolymerization of Tertiary Amine and PEGylated Methacrylates. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 5289–5302.
3. Quiñonez-Angulo, P.; St Thomas C.; Maldonado-Textle, H.; Licea-Claverie, Á.; Saldívar-Guerra, E.; Zapata-González, I. Effect of the PEG side-chain on kinetics of the RAFT polymerization with PEGylated methacrylates. *Eur. Polym. J.* **2022** (En preparación para enviar)

I. INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que los polímeros han ganado un lugar importante en la vida cotidiana, principalmente debido a las propiedades especiales que los hacen atractivos para su uso en múltiples aplicaciones. Entre estas propiedades obtenidas, las características de biodegradabilidad y biocompatibilidad han captado fuertemente la atención en el área de alimentos, elaboración de materiales biomédicos y tratamiento de aguas. Si, además de estas propiedades importantes, los polímeros exhiben una característica de sensibilidad a cambios rápidos y reversibles en la microestructura, provocada por pequeños estímulos en el ambiente, los productos dan lugar a los nombrados polímeros inteligentes/biocompatibles. que se comparó la polimerización en etanol y en tert-butanol ¹

Los polímeros inteligentes (o sensibles) pueden responder abruptamente de manera reversible a una variedad de estímulos, por ejemplo, pH, temperatura, la presencia de varias moléculas pequeñas, biomoléculas, electricidad o campos magnéticos. Se han encontrado diversas aplicaciones en los campos de la biología y la medicina empleándose como sensores y biosensores, para la administración controlada de fármacos, la remediación ambiental, por mencionar algunos ejemplos.²

Los polímeros sensibles al pH son capaces de aceptar o liberar protones en respuesta a cambios de pH, ya que contienen grupos ácidos o grupos básicos.³ Estos grupos permiten que la propiedad hidrofóbica/hidrofílica del polímero sea reversible, mediante variaciones de pH en el medio.

Una clase particularmente interesante de polímeros sensibles al pH son los basados en monómero del tipo metacrilatos de dialquilaminoetilo, tales como el poli(metacrilato de 2-(*N,N*-dietilamino)etilo) (PDEAEMA)⁴ o el poli(metacrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino)etilo) (PDMAEMA),⁵ por mencionar algunos. Los polímeros antes mencionados tienden a protonarse o desprotonarse a diferentes valores de pH dependiendo de su *pKa*. Otro polímero de interés es el poli(etilenglicol) (PEG), ya que es un polímero anfifílico, no tóxico, biodegradable y biocompatible que se utiliza ampliamente para el recubrimiento de superficies para evitar la adhesión de proteínas y la activación del sistema inmunológico, entre otras aplicaciones.⁶ Recientemente, se ha reportado que los metacrilatos de poli(etilenglicol)metil éter (PEGMA)s

(un macromonómero no lineal análogo al PEG que contiene un grupo vinílico capaz de polimerizar directamente por técnicas sencillas) mejora las propiedades farmacocinéticas de proteínas y conjugados peptídicos, además mejora la estabilidad del sistema polimérico con el que se combine.⁷

Para obtener sistemas poliméricos multisensibles, existen diferentes técnicas de polimerización, entre éstas la polimerización por radicales libres (FRP, por sus siglas en inglés) es la más conocida. Para el estudio cinético de esta técnica, se separa en tres etapas principales: iniciación (generación de radicales), propagación (adición de monómero a la cadena radicalica) y terminación bimolecular (desactivación permanente de dos radicales). Aun cuando esta técnica es generalmente empleada para la producción de polímeros comerciales, no es posible obtener un control preciso sobre la estructura molecular del polímero debido a que la adición de monómeros en la cadena radicalica está regida por eventos aleatorios de alta reactividad química.⁸ Una vez producido un radical, éste reacciona repetidas veces con moléculas de monómero formando cadenas poliméricas. Cuando esta cadena radicalica se encuentra con otro radical (que puede ser polimérico o no) se produce una reacción de terminación, dando como resultado una molécula de polímero inactiva. Todo este proceso, donde teóricamente la cadena radical puede sumar infinitas unidades monoméricas, sucede en un lapso de tiempo extremadamente corto. El tiempo de vida media de un radical en crecimiento es aproximadamente de un segundo.⁹

Es evidente, entonces, que la manipulación de la estructura molecular del radical en crecimiento resulta no controlable. Del mismo modo, resulta claro que extender el tiempo de vida media del radical hace posible, por ejemplo, introducir funcionalidades en los extremos, adicionar ramas de forma controlada o incorporar regularmente un determinado comonómero a la cadena.

En este contexto, las polimerizaciones Radicales de Desactivación de cadena Reversible (RDRP, por sus siglas en inglés) han surgido como una opción de síntesis factible de ser llevada a cabo fuera del laboratorio. Ejemplo de esto es la Polimerización de Transferencia de cadena de Adición – Fragmentación Reversible (RAFT, por sus siglas en inglés), siendo una de varias técnicas de polimerización radicalica con desactivación reversible.

En esta técnica de polimerización, la reactividad alta de los radicales poliméricos es controlada por la adición de un agente de transferencia de cadena (CTA), conocido como agente RAFT, que establece un equilibrio entre cadenas activas y cadenas temporalmente inactivas. Por lo tanto, la adición del monómero en la cadena principal puede ser controlada y por medio de esta técnica es posible obtener estructuras moleculares complejas tales como polímeros tipo cepillo, estrellas o copolímeros con estructura bien definida (copolímeros en bloque, gradiente o ramificados).¹⁰

A pesar de la creciente atención científica y la importancia de este tipo de sistemas poliméricos, el conocimiento de la cinética de polimerización no abunda en la literatura. La optimización y el control de la polimerización se benefician en gran medida del estudio cinético de los sistemas en estudio dependientes del conocimiento preciso de la composición en los copolímeros, las relaciones de reactividad y los coeficientes de velocidad implícitos en las técnicas de polimerización para los sistemas en estudio. De modo que por medio de estos se puede estimar, predecir y controlar la estructura del polímero con el fin de mantener un buen control sobre las propiedades del producto final, mejorar el rendimiento de la operación y la posibilidad de determinar de antemano condiciones óptimas de operación para evitar pérdidas excesivas de los recursos que pudieran derivarse de los experimentos de prueba y error.

Por otra parte, es conocido que las industrias producen aguas residuales normalmente enriquecidas con sólidos disueltos y suspendidos, partículas orgánicas e inorgánicas, iones metálicos y otras impurezas. Debido al tamaño de partícula pequeño y la carga superficial alta, la tarea de recolectar estas partículas en una masa más pesada para eliminarlas mediante sedimentación y la filtración se vuelve un desafío. Recientemente, el uso de floculantes avanzados, como los polímeros sensibles al pH y/o temperatura, ha llamado la atención en el campo para enfrentar esos problemas, siendo utilizado en procesos de autolimpieza, recolección de agua, transferencia de líquidos, remoción de contaminantes, separación aceite-agua, entre otros.

Debido a lo antes mencionado, en este proyecto se planteó preparar una mini biblioteca de copolímeros a base de PEGMAs con diferentes unidades de EG ($n = 1, 9$ y 23) y monómeros tipo metacrilato con y sin grupo amino, con el fin de evaluar algunos parámetros cinéticos como

los coeficientes de velocidad aparente ($k_p / \langle k_t \rangle^{1/2}$), constantes de propagación (k_p) y terminación (k_t), así como la estimación de las relaciones de reactividad (r 's), además de estudiar su comportamiento en las técnicas de polimerización FRP y RAFT, estableciendo sus posibles aplicaciones como floculantes.

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1. Justificación

En las últimas décadas abundan estudios enfocados en la producción de materiales poliméricos inteligentes conteniendo grupos amino terciarios, de los cuales los estudios cinéticos son escasos. Para conocer el comportamiento cinético es necesario estimar los parámetros que permitan diseñar, predecir una ruta de síntesis óptima y ser capaces de mejorar los procesos sintéticos de polímeros avanzados empleados, por ejemplo, en la remediación de aguas.

2.2. Objetivo general

El objetivo general de este proyecto es desarrollar copolímeros conformados por PEGMA de diferente peso molecular y monómeros que contienen grupos amino que presenten una respuesta a estímulos externos, además de estudiar sus mecanismos cinéticos, y proponer sus aplicaciones como floculantes en el tratamiento de aguas residuales.

2.3. Objetivos específicos

- a) Generar una biblioteca de copolímeros a base de EEMA₁, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ de diferente peso molecular ($M_n = 160, 500, 1100 \text{ g mol}^{-1}$) copolimerizados con monómeros tipo metacrilato con y sin grupo amino en su estructura (BMA, DMAEMA, DEAEMA) mediante la polimerización FRP y RAFT.
- b) Estudiar el comportamiento cinético de los procesos de copolimerización mediante la polimerización FRP y la polimerización RAFT, estimando los parámetros cinéticos más relevantes.
- c) Explicar los efectos de la longitud de cadena de PEGMA y del grupo amino sobre los parámetros cinéticos.
- d) Obtener predicciones cinéticas del comportamiento de la copolimerización mediante la simulación del proceso para los sistemas en estudio.

- e) Evaluar el efecto de la variación de la composición de los copolímeros en el fenómeno de autoensamblaje micelar a diferentes valores de pH del medio.
- f) Estudiar el comportamiento de los copolímeros sintetizados como posibles agentes floculantes para la remoción de contaminantes en aguas residuales.

III. TEORÍA GENERAL

3.1. Polímeros inteligentes

Los polímeros se presentan como un grupo amplio de materiales presentes en nuestra vida cotidiana; en los cuales, por definición, comprenden moléculas o macromoléculas construidas por subunidades que se repiten. La secuencia, la orientación, la disposición y la naturaleza de las subunidades a lo largo de la cadena del polímero aseguran propiedades distintas a esta enorme clase de materiales.¹¹

La búsqueda constante de materiales y tecnologías avanzadas en distintos campos de aplicación (por ejemplo, la química de los polímeros, la ciencia de los materiales, la ingeniería, la tecnología, entre otros) convergieron en términos de desarrollar las herramientas necesarias para mejorar y optimizar el uso de materiales poliméricos. Dichos avances han sido exitosos, no solo en la síntesis o su mejoramiento (destacando el control molecular y la funcionalización) de tales materiales poliméricos, sino también en las técnicas de caracterización, con un papel importante, ya que permitió la identificación y el monitoreo, en condiciones específicas o diversas, de características y propiedades que no fueron analizadas antes.¹²

El auge de los llamados “*polímeros inteligentes*” se debe a la evolución de la producción de materiales poliméricos en diferentes campos de aplicación. En esencia, el término “*inteligente*” se dio a los polímeros que son capaces de responder abruptamente a cambios muy leves en su entorno. La singularidad de estos materiales radica, no solo en los cambios microscópicos rápidos que ocurren en su estructura, sino también en que estas transiciones son reversibles, es decir, estos sistemas pueden recuperar su estado inicial cuando los estímulos cesan.³

Algunos polímeros inteligentes se caracterizan por ser fuertes, resistentes, flexibles, fáciles de pigmentar y son fáciles de obtener. Además presentan la capacidad de mantener la estabilidad de algunos fármacos al ser transportados en el cuerpo humano, por mencionar algunas aplicaciones de interés.¹³

Las respuestas a los estímulos mencionados anteriormente se manifiestan como cambios en su forma, características de la superficie, solubilidad, formación de un conjunto molecular, una transición *sol-gel*, entre otros. Los cambios en el entorno que produce las transiciones del material puede ser: la temperatura, el pH, el aumento de la fuerza iónica, la presencia de ciertos químicos metabólicos, la adición de un polímero de carga opuesta, la formación del complejo policación-polianión, cambios en el campo eléctrico/magnético, la luz o la emisión de fuerzas de radiación. Los polímeros inteligentes son cada vez más importantes, a medida que los científicos comprenden la química y los fenómenos que inducen a los cambios conformacionales en las estructuras de polímeros y con esta información diseñan rutas para aprovecharlos y controlar su comportamiento físico-químico.³

3.1.1. Clasificación de polímeros inteligentes

Los polímeros inteligentes se pueden clasificar de acuerdo con sus características físicas o los estímulos a los que responden. Con respecto a la forma física, se pueden clasificar como soluciones de cadena lineal libre, geles reversibles covalentemente entrecruzados y cadena de polímero injertada en una superficie. Los signos o estímulos que desencadenan los cambios estructurales en los polímeros inteligentes se pueden clasificar en tres grupos: a) estímulos físicos (temperatura, ultrasonidos, luz, estrés mecánico), b) estímulos químicos (pH y fuerza iónica) y, c) estímulos biológicos (enzimas y biomoléculas).¹⁴

3.1.1.1. Polímeros sensibles al pH

Los polímeros sensibles al pH son polielectrolitos que tienen grupos ácidos o básicos que pueden aceptar o liberar protones en respuesta a los cambios de pH en el ambiente circundante. En el cuerpo humano podemos ver cambios notables de pH que pueden aprovecharse para dirigir agentes terapéuticos a un área específica, tejido o compartimento celular. Estas condiciones hacen que los polímeros sensibles al pH se apliquen en sistemas farmacéuticos para la administración específica de agentes terapéuticos.¹⁵

Los poliácidos son polímeros sensibles al pH que tienen un gran número de grupos de ácidos ionizables. Éstos aceptan o liberan protones a ciertos valores de pH dependiendo de su pK_a . Así, cuando el pH aumenta, el polímero se hincha debido a la repulsión electrostática de

los grupos cargados negativamente. El pH en el cual los ácidos se ionizan depende de la pK_a del polímero. Algunos ejemplos de polímeros que forman polianiones al incrementarse el pH son el poli(ácido acrílico) (PAA) o poli(ácido metacrílico) (PMAA). Por lo tanto, en sistemas de administración de fármacos mediante nanoacarreadores poliméricos se aprovecha la ionización de grupos colgantes de polianiones, lo que obliga al polímero a hincharse y soltar la carga.¹⁶

Algunos de los ejemplos de polibases que tiende a formar policationes a valores de pH bajos son: poli(4-vinilpiridina) (PVP), poli(2-vinilpiridina) (P2VP) y polímeros con grupos amino, por ejemplo, el PDEAEMA, los cuales en entornos ácidos ganan protones y en entornos básicos los liberan.³

3.1.1.2. Polímeros termosensibles

Estos polímeros son sensibles a la temperatura y cambian sus características microestructurales. Éstos polímeros presentan cambios en su estructura entre los grupos hidrófobos e hidrófilos y un pequeño cambio en la temperatura puede crear nuevos ajustes. Este tipo de sistema pueden exhibir una temperatura crítica de solución a la cual la fase del polímero y la solución se cambian de acuerdo con su composición. Los sistemas que muestran una fase por encima de cierta temperatura y la separación de fases por debajo de esta poseen una temperatura crítica superior de solución (UCST, por sus siglas en inglés). Por otro lado, la temperatura crítica inferior de solución (LCST, por sus siglas en inglés) se puede definir como la temperatura crítica en la que la solución polimérica muestra una separación de fase, que va de una fase (estado isotrópico) a dos fases (fases anisotrópicas).¹⁷ Estos representan el tipo de polímeros con mayor número de aplicaciones. Si la solución polimérica tiene una fase por debajo de la temperatura crítica, se volverá insoluble después del calentamiento, es decir, tiene una LCST más baja.¹⁸

Por encima de la LCST, las fuerzas de interacción (enlaces de hidrógeno) entre las moléculas de agua y el polímero se vuelven desfavorables, se deshidrata y se produce un dominio de la interacción hidrofóbica que causa la contracción del polímero y la agregación del mismo.

Existen estructuras poliméricas que se obtienen mediante la combinación simple de ionización y grupos funcionales hidrófobos (termosensibles inversos). Este enfoque se logra principalmente mediante la copolimerización de monómeros que llevan estos grupos funcionales, combinando polímeros sensibles a la temperatura con polielectrolitos o mediante el desarrollo de nuevos monómeros que responden simultáneamente a ambos estímulos.¹⁶

3.1.2. Polímeros conteniendo grupos amino

Las estructuras químicas de los polímeros que responden al pH generalmente incluyen grupos ionizables en la cadena principal, cadenas laterales o grupos terminales que presentan propiedades fisicoquímicas dependientes del pH. Se ha reportado que la naturaleza de estos grupos funcionales se puede ajustar para modular efectivamente el pK_a del polímero final.

Una clase particularmente interesante de polímeros sensibles son los que responden al pH con un pK_a por encima de 6.0; polímeros basados en monómeros de tipo metacrilato de dialquilamino etilo (aminas terciarias), incluyendo al PDMAEMA, PDEAEMA, poli[metacrilato de 2-(di-iso-propilamino)etilo] (PDPAEMA), poli(metacrilato de 2-(dibutilamino)etilo) (PDBAEMA), poli(metacrilato de 2-(tetrametilenoimino)etilo) (PTMIEMA), poli(metacrilato de 2-(piperidino)etilo) (PPDEMA),¹⁹ los cuales han sido reconocidos como uno de los grupos más prometedores debido a que su pK_a puede ajustarse aproximadamente de 4.5 a 8.5 dependiendo de los diferentes grupos sustituyentes. Los valores de pK_a de los homopolímeros de DMAEMA, DEAEMA y DPAEMA, son ≈ 6.9 , ≈ 7.5 y ≈ 6.3 , respectivamente, por mencionar algunos.²⁰⁻²²

Recientemente, en el grupo de trabajo de Gao²³⁻²⁵ han estudiado las propiedades de los copolímeros de bloques que contienen una variedad de diferentes monómeros de metacrilato basados en aminas terciarias. Los copolímeros se sintetizaron mediante polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) y los copolímeros de bloques sensibles al pH se utilizaron para formar nanopartículas micelares vía autoensamblaje supramolecular. La incorporación de fluoróforos en el polímero permitió el uso potencial de las nanopartículas como nanosistemas no lineales de encendido/apagado para el diagnóstico por imagen.

Por otra parte, se ha reportado la copolimerización del acrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino) etilo (DMAEA), acrilato de metilo (MA) y metacrilato de metilo (MMA), obteniéndose un buen

control sobre el peso molecular y la polidispersidad de los sistemas. Mediante una selección en la composición de copolímeros de 0 a 75 % peso de MA (o MMA), se estudió el comportamiento en solución acuosa y el carácter de sensibilidad al pH y temperatura por medio de mediciones de el punto de turbidez (CP) y las constantes de disociación ácida (pK_a). La mayor incorporación del monómero hidrófobo en el copolímero dio lugar a un aumento en los valores de pK_a debido a la mayor distancia entre cargas, facilitando así la protonación de nitrógenos adyacentes para los derivados de acrilato y metacrilato. Se estudió el comportamiento de CP de los copolímeros en agua pura, encontrándose que los valores son irreproducibles para los polímeros de acrilato, como consecuencia del hidrólisis del DMAEA. Posteriormente, se realizaron estudios cinéticos para cuantificar el grado de hidrólisis a diferentes temperaturas y concentraciones de polímeros para explorar todo el potencial y la aplicación de estos materiales tan versátiles.²²

Además, existen múltiples reportes de sistemas de materiales poliméricos, especialmente polímeros inteligentes, para controlar la separación del agua y aceite en los derrames de petróleo y aguas residuales oleosas industriales a nivel mundial. En 2015, Xiang *et al.*²⁶ desarrollaron una membrana de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con respuesta a cambios de pH funcionalizada con hidrogeles de DMAEMA, debido a su superoleofilicidad en el aire y la superhidrofobicidad (independientemente del pH) bajo el aceite, la membrana con nanoporos permitió la separación de una emulsión de agua en aceite. Con la ayuda de los grupos amino protonados de PDMAEMA a un valor de pH bajo, la propiedad de humectación de aceite bajo el agua de la membrana pasó de la superoleofilicidad (pH = 7.4) a la superoleofobia (pH = 2), llevándose a cabo la separación de emulsión de aceite en agua.²⁶

3.1.2.1. Estudios cinéticos

Los metacrilatos que contienen nitrógeno son una clase de monómeros muy interesante, pero existen datos limitados en sus coeficientes cinéticos. En el 2017, Kockler *et al.*⁵ estimaron las constantes de velocidad de homopropagación de los TAMAs, como el DEAEMA, DMAEMA y metacrilato de 3-(*N,N*-dimetilamino)propilo (DMAPMAE) (estructuras mostradas en la **Figura 1**), mediante la polimerización por láser pulsado junto con la técnica de cromatografía de exclusión por tamaño (PLP-SEC). Los parámetros de Arrhenius de la constante de velocidad de propagación (k_p) de DEAEMA se muestran en la **Tabla 1**.

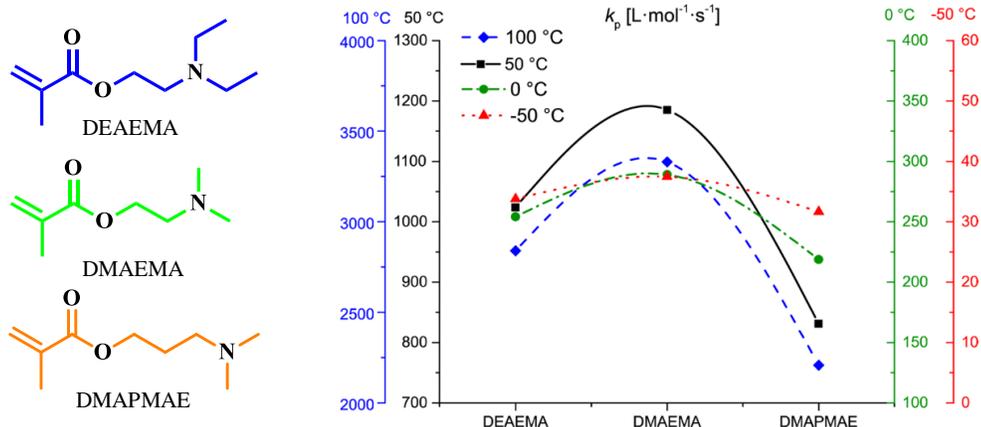


Figura 1. Coeficientes de velocidad de propagación para monómeros que contienen grupos amino a diferentes temperaturas.⁵

En todo el intervalo de temperatura estudiados, el DMAEMA exhibe valores de k_p más altos, mientras que DMAPMAE exhibe valores de k_p claramente más bajos que DEAEMA, que se encuentra entre los otros dos monómeros. Esta tendencia se ve claramente en la **Figura 1**, la cual representa los coeficientes de velocidad de propagación a 100, 50, 0 y -50 °C calculados a través de los parámetros de Arrhenius estimados para cada monómero, **Tabla 1**

Tabla 1. Parámetros de Arrhenius, factor pre exponencial (A) (factor de frecuencia de choques), energía de activación (E_A) y valor de las constantes de velocidad de propagación a 50 °C.⁵

Monómero	A ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_A (kJ mol^{-1})	k_p a 50 °C ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
DMAEMA	2.64×10^6	20.71	1185
DEAEMA	2.07×10^6	20.45	1024
DMAPMAE	1.22×10^6	19.59	831

Los monómeros que contienen aminas con una longitud más corta del espaciador, entre el metacrilato y el grupo amino, resultaron con un impedimento estérico menor en el centro activo durante la polimerización, dando lugar a un aumento de la constante de velocidad de propagación. Por lo tanto, los valores de k_p disminuyen en el siguiente orden DMAEMA > DEAEMA > DMAPMAE.

3.1.2.2. Transesterificación de TAMAs y acrilatos con grupo amino

La polimerización de los metacrilatos de dialquilaminoetilo mediante técnicas de polimerización por radicales de desactivación reversible, como la polimerización radicalica por

transferencia de átomo (ATRP), la polimerización mediada por nitroxidos (NMP) o la polimerización RAFT ha sido muy empleada recientemente, ya que los copolímeros de poli(metacrilato de dialquilamino etilo) generalmente se pueden obtener fácilmente.²⁷

Debido a su carácter hidrófobo, muchos de los estudios que implican la polimerización de metacrilatos de dialquilamino etilo en solución se han realizado en solventes de polaridad baja (por ejemplo, anisol, tolueno o dioxano) por ATRP o RAFT para producir macro-iniciadores, macro-agentes RAFT, o como segundo bloque en copolímeros en bloque.²⁸ El uso de solventes no polares puede representar una limitación para algunos procesos que requieren medios polares para la polimerización de metacrilatos de dialquilamino etilo.

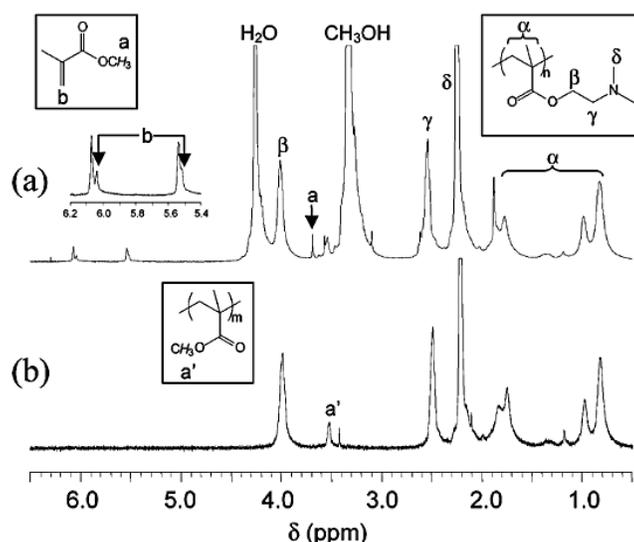


Figura 2. Espectros de RMN ^1H (CDCl_3) de PDMAEMA vía ATRP al 50% peso en metanol a $20\text{ }^\circ\text{C}$: (a) después de 24 h; (b) después de la purificación del copolímero. $[\text{DMA}]_0:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{bpy}]$ 50:1:1:2.²⁹

En algunos reportes se ha estudiado la polimerización vía RAFT de DMAEMA, empleando metanol como solvente (tiempos de reacción de hasta 24 horas a $70\text{ }^\circ\text{C}$).^{30,31} Sin embargo, se ha reportado la transesterificación autocatalizada de metacrilatos de dialquilamino etilo en solventes polares (como alcoholes primarios de cadena corta) a temperatura ambiente, demostrando que aproximadamente el 22% de DMAEMA, obteniendo como subproducto metacrilato de metilo (MMA) en solución de metanol después de 4 h.²⁹

Bories-Azeau y Armes²⁹ observaron la aparición de nuevas señales de protones vinílicos en los espectros de RMN ¹H (**Figura 2**) obtenidos durante los estudios cinéticos de las polimerizaciones realizadas de DMAEMA en mezclas de metanol/agua, pero no para las polimerizaciones realizadas en agua pura (ver **Tabla 2**). Por lo tanto, se establece que mediante la polimerización vía ATRP de DMAEMA en metanol se obtienen copolímero aleatorios de DMAEMA y MMA.

Tabla 2. ATRP de DMAEMA en mezclas de metanol o metanol/agua a temperatura ambiente

Solvente (%p/p)	DMAEMA (%p/p)	Tiempo (h)	Conversión (%)	M_n^b (g mol ⁻¹)	M_n/M_w^b	PMMA ^c (% mol)
MeOH	50	30	82	14 300	1.29	7
50:50 H ₂ O:MeOH	50	2.5	98	11 800	1.35	3
67:33 H ₂ O:MeOH	50	1	99	10 700	1.40	2
75:25 H ₂ O:MeOH	50	1	98	9 600	1.43	1
MeOH	67	18	99	13 700	1.50	2
MeOH	33	168	70	9 860	1.73	26

^a Para todas las muestras, [DMA]₀:[MBP]:[CuBr]:[bpy] 50:1:1:2. ^b Determinado por análisis GPC en fase móvil de THF y calibrado con estándares de poli(metacrilato de metilo). ^c Contenido de MMA (% en moles) del "homopolímero" de DMAEMA puro, calculado por RMN ¹H.

Como se mencionó anteriormente, estos tipos de monómeros se enfrentan a un alto riesgo de hidrólisis en sus grupos éster cuando se polimerizan en medios que contienen agua o alcoholes primarios como el metanol. Es por ello que Zheng *et al.*, estudiaron la hidrólisis de DMAEMA, DEAEMA, DiPAEMA y DMAEA en solución acuosa utilizando espectroscopia de RMN ¹H. Con esta técnica, se establecieron correlaciones cinéticas con la solubilidad, estructura molecular, pH y temperatura, de modo que se puede predecir una estructura cíclica similar.³²

Como se muestra en el **Figura 3a**, el grupo amino terciario relativamente básico tiende a abstraer un protón de la molécula de agua, lo que genera una vía de promoción mutua para el ataque de los grupos hidroxilo.³³ Aunque la protonación del grupo amino y la hidroxilación del grupo carbonilo no siempre procedería simultáneamente, el ion hidroxilo concentrado transitoriamente en la vecindad junto con la estructura del anillo probablemente formada en este proceso también puede impulsar en gran medida la hidrólisis alcalina en grupos éster incluso en soluciones neutras.^{32,34}

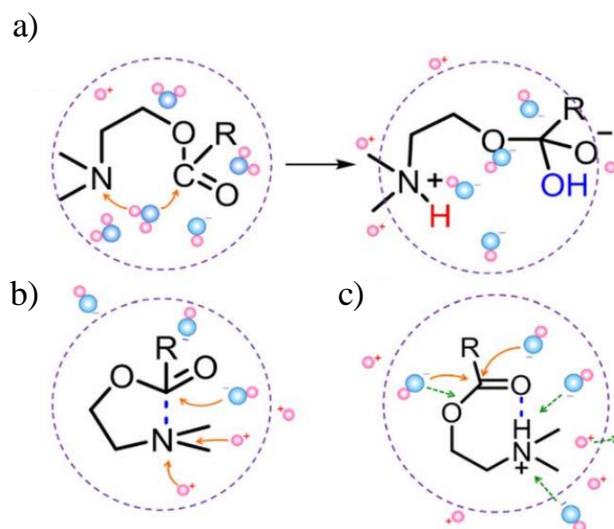


Figura 3. Ilustración esquemática del mecanismo de reacción para DMAEMA. La flecha roja se refiere al ataque de nucleófilos o electrófilos, y la flecha verde denota interacción electrostática.³²

El efecto de ciclación de los ésteres de aminoalquilo terciario, especialmente de los ésteres de aminoetilo, se ha reportado anteriormente.³⁵⁻³⁷ En las formas neutras de estos ésteres, el átomo de nitrógeno del grupo amino (rico en electrones) puede ser ligeramente deslocalizado hacia el carbono de carbonilo espacialmente adyacente como se muestra en el **Figura 3b**. Esta interacción se estabiliza presumiblemente a través de la estabilización por resonancia del par de electrones libres y el grupo C=O conjugado, produciendo una conformación cíclica para este monómero u otro análogo. Cuando el grupo amino está protonado, también podría formarse una estructura cíclica similar a través del enlace de hidrógeno intramolecular entre el átomo de hidrógeno recién unido y el oxígeno del carbonilo electronegativo (**Figura 3c**). Sin embargo, la influencia sobre la hidrólisis ácida o alcalina ejercida por estas dos conformaciones cíclicas podría ser ligeramente diferente.

Para el anillo neutro, tanto la hidrólisis ácida como la alcalina se acelerarían debido a la rotación restringida del grupo carbonilo, que proporcionó un estado de transición estabilizado para el ataque de OH⁻ o H⁺. Pero para el anillo protonado, el impedimento estérico adjunto o una reducción menor de la densidad de electrones en el oxígeno del carbonilo impediría el ataque electrofílico hasta cierto punto y haría difícil predecir la situación de catálisis ácida.^{35,38}

En general, la conformación del anillo facilitaría la hidrólisis alcalina, pero la haría complicada para la hidrólisis ácida.

En base a lo anterior, Arredondo et al.³⁹ reportaron el estudio cinético de la polimerización de metacrilatos de dialquilamino etilo como PDMAEMA, PDEAEMA y el PDPAEMA en masa y en solvente polar (*tert*-butanol) vía RAFT. El uso de *tert*-butanol como medio de polimerización permitió minimizar la aparición de reacciones secundarias indeseables; con lo cual se pudo analizar el comportamiento del peso molecular (M_n) que aumenta linealmente con respecto a la conversión, observándose distribuciones de peso molecular estrechas (MWD) a lo largo de la reacción y dispersidades bajas ($\mathcal{D} \leq 1.2$) (**Figura 4**). Este comportamiento indica un buen control para los tres metacrilatos de dialquilamino etilo en estudio.

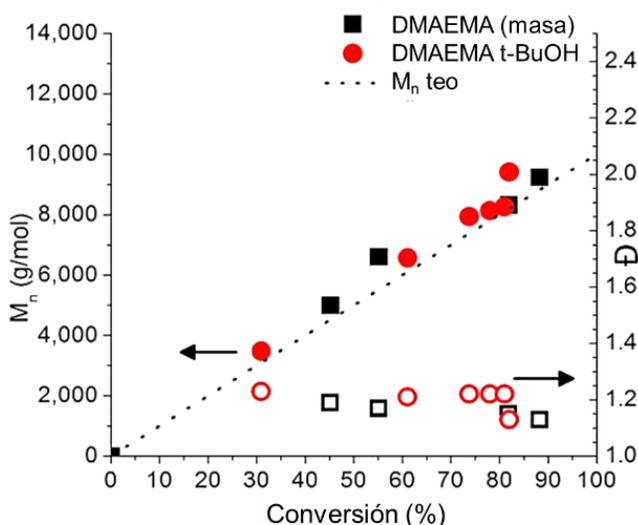


Figura 4. Evolución de M_n vs conversión de PDMAEMA en masa y en *tert*-butanol mediante polimerización RAFT a 70 °C. $[M]_0:[CTP]_0:[I]_0 = 318:5:1$.³⁹

Por otra parte, Rodríguez et al.⁴⁰ reportaron la síntesis del poli[acrilato de 2-(dietilamino)] etilo (DEAEA) mediante polimerización RAFT en etanol a 70°C. En ese trabajo fue posible confirmar la hidrólisis del monómero de DEAEA mediante la asignación de las nuevas señales observadas en la región de los protones vinílicos del ácido acrílico (AA) (**Figura 5**).

Para inhibir la influencia de hidrólisis en la polimerización, se llevó a cabo la síntesis de PDEAEA adicionando un exceso pequeño de equivalentes molares de ácido trifluoroacético (TFA) (con respecto al monómero). Los resultados mostraron claramente que la cinética de polimerización fue influenciada drásticamente por la protonación del monómero. En presencia del exceso de TFA, la hidrólisis del monómero se inhibió por completo y la conversión de DEAEA⁺ alcanzó el 80% en pocas horas.

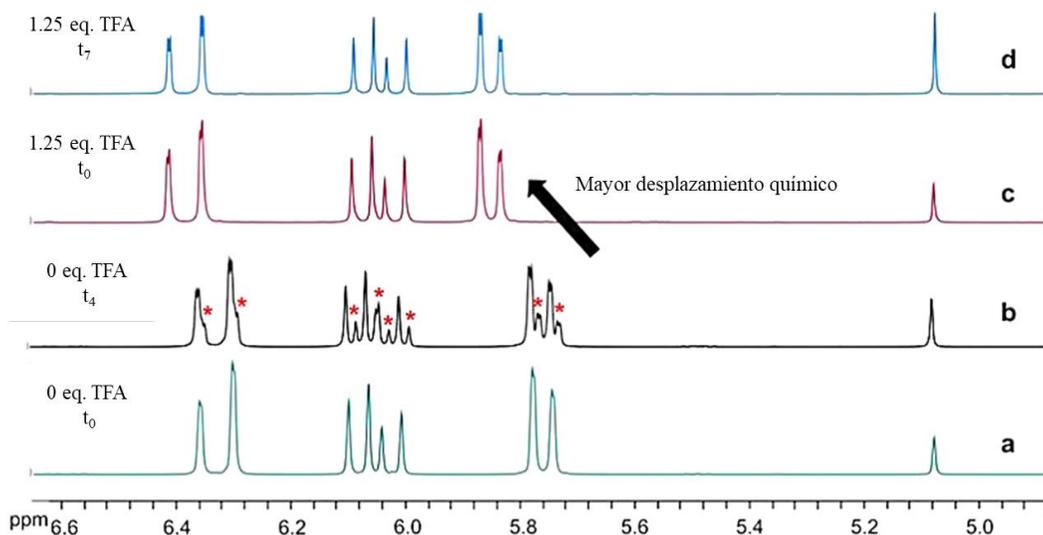


Figura 5. Influencia de TFA en la aparición de nuevas señales en la región vinílica del espectro de RMN ¹H (*, debido a la hidrólisis de DEAEA en ácido acrílico y 2-dietilaminoetanol): t₀ (a) y t₄ (b) para la homopolimerización de DEAEA sin TFA, t₀ (c) y t₇ (d) para la homopolimerización de DEAEA⁺ en presencia de 1.25 equivalentes de TFA.⁴⁰

3.1.3. Macromonómeros de PEGMAs

El PEG lineal, debido a su biocompatibilidad, baja toxicidad y solubilidad en disolventes orgánicos y acuosos, es el polímero sintético disponible en el mercado más estudiado en bioaplicaciones. Los polímeros y copolímeros que contienen cadenas largas laterales de PEG se utilizan en recubrimientos biocompatibles para agentes de contraste de tomografía por resonancia magnética, sistemas de administración de fármacos, surfactantes, así como comonómeros en polimerización en emulsión o en la síntesis de bioconjugados. Los polímeros con cadenas laterales cortas de PEG se aplican como materiales odontológicos o como electrolitos de gel polimérico en baterías de litio.⁴¹

Por otro lado, el poli[metacrilato de poli(etilenglicol)metil éter] (PPEGMA) es el polímero análogo no lineal (tipo cepillo) del PEG, que además de su biocompatibilidad comparable, tiene la capacidad de generar una gran cantidad de nuevos materiales poliméricos empleando diversas técnicas de polimerización radicálicas.⁴² Además, dependiendo de la longitud de las unidades de PEG, estos polímeros son solubles en agua y muestran LCST adaptable.⁴³ Recientemente, Matyjaszewski *et al.* reportaron el estudio de copolímeros tipo cepillo de PPEGMA con injertos de PEG, los cuales se comportan como materiales elastoméricos blandos.⁴⁴

Los copolímeros de cepillo de PEGMA y metacrilato de 2(2-metoxietoxi) etilo (MEO₂MA) que presentan propiedades termosensibles ajustables se consideran como una alternativa potencial a la PNIPAMA convencional para las bioaplicaciones. Además, debido a su propiedad no adherente, los polímeros tipo cepillo de PEGMA han sido aplicado para generar superficies antiincrustantes resistentes a proteínas.⁴⁴ Wischerhoff *et al.* reportaron que, sorprendentemente, los cepillos de PEGMA con cadenas laterales muy cortas se pueden intercambiar entre bioadherentes y biorrepelentes con solo cambiar la temperatura del medio.⁴⁵

3.1.3.1 Estudios cinéticos

Las estimaciones de los coeficientes cinéticos para la polimerización de PEGMA son muy limitadas en la literatura en comparación con el número muy alto de informes sobre síntesis y aplicaciones de polímeros de PEGMA. En 1996, Xioa *et al.*⁴⁶ reportaron la síntesis de una serie de copolímeros tipo cepillo de acrilamida (AM) y macromonómeros de PEG con diferente longitud de cadena colgante de PEG en solución acuosa.

En la **Figura 6** se puede observar el perfil de la velocidad de polimerización para estos sistemas, mostrando una dependencia clara con peso molecular de la cadena lateral de PEG. Además, este grupo de trabajo estableció una expresión matemática (**Ecuación 1**) para la estimación del coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})$ cuando la difusión no es controlada por la terminación, es decir, la constante de velocidad de terminación (k_t) es solo una función de la temperatura.

$$\ln(1 - X) = -(k_p/k_t^{1/2}) \left(\frac{8f[I]_0}{k_d} \right)^{1/2} \left(1 - \exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right) \right) \quad (1)$$

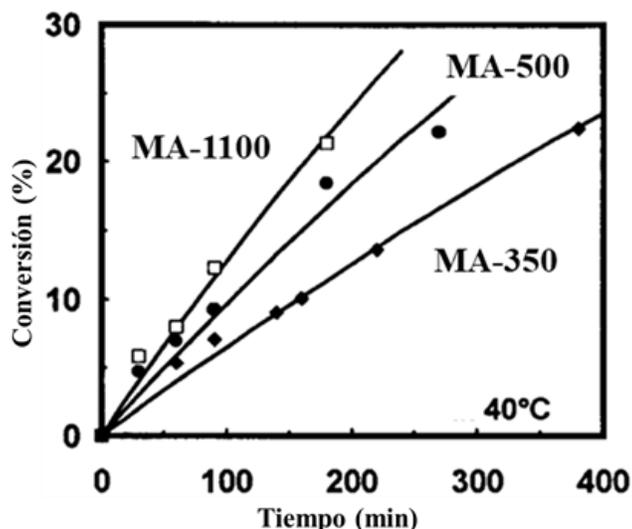


Figura 6. Conversión en función del tiempo para la homopolimerización de macromonómeros de PEG con diferentes longitudes de cadenas colgantes.⁴⁶

Comparando los coeficientes de velocidad obtenidos por medio del ajuste de la **Ecuación 1**, se muestra que para los macromonómeros con diferente longitud de cadena colgante de PEG, la reactividad se incrementa conforme aumenta la longitud de estas cadenas.

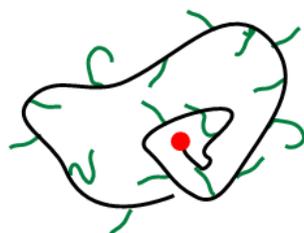
En la **Tabla 3** se puede observar la tendencia marcada que relaciona al coeficiente de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})$ con respecto a la longitud de las cadenas colgantes de PEG. Esto puede deberse a dos posibles efectos: a) el radical protegido por una cadena de polímero en crecimiento, es decir, efecto de la cadena propagante y b) el radical protegido por una cadena colgante del macromonómero, nombrado efecto de cadena colgante (**Figura 7**).

Por lo tanto, si el radical se encuentra lo suficientemente protegido, ya sea por cualquiera de los dos efectos mencionados, la velocidad de terminación se verá afectada, disminuyendo con mayor rapidez comparada con la velocidad de propagación. Sin embargo, es importante mencionar que las condiciones iniciales a las que se reportan estas estimaciones de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})$ no son consistentes, ya que la variación de la concentración tanto del macromonómero como del iniciador no son equivalentes. Como ha sido visto por Quiñonez-Angulo *et al.*⁴⁷, el

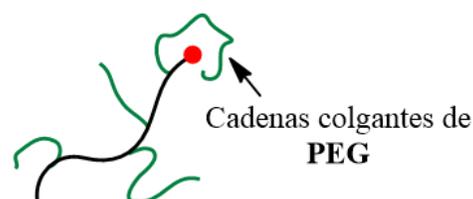
coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})$ es dependiente de la relación monómero:iniciador empleada en el sistema.

Tabla 3. Datos de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})$ obtenidos a partir de la polimerización de AM-PEG, llevada a cabo en tubo de RMN con D₂O a 40 °C.⁴⁶

Muestra	[M] x 10 ⁻² (mol L ⁻¹)	Unidades de PEG	[I] (mmol L ⁻¹)	$(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})$
MA-350	25.2	5	1.81	0.474
MA-500	8.44	9	3.55	0.504
MA-1100	3.85	23	3.83	0.663
MA-3000	4.5	67	0.45	2.46
AM	-	-	-	5.57



Efecto de la cadena **propagante**



Efecto de cadena **colgante**

Figura 7. Descripción esquemática del efecto de protección en radicales propagantes.⁴⁶

Por otro lado, Siegmann *et al.*⁴⁸ han estimado los valores de k_p y k_t para el metacrilato de poli(etilenglicol)etil éter con un peso molecular promedio (M_n) de 246 g mol⁻¹ (PEG_{EE}MA₂₄₆), mediante el método PLP-SEC en masa, tolueno y en tetrahidrofurano (THF); los valores de k_p y k_t se presentan en la **Tabla 4**.

Para PEG_{EE}MA₂₄₆ con tres unidades de etilenglicol, la etapa de propagación fue todavía una reacción controlada químicamente, pero la etapa de terminación fue una reacción controlada por difusión, afectada por el número de unidades de etilenglicol (**Figura 8a**). Cabe señalar que los valores de k_p a 70 °C estimados en THF y en tolueno muestran valores similares, lo que sugiere que la reacción de propagación no se ve fuertemente afectada por la polaridad del solvente.

Tabla 4. Parámetros de Arrhenius de la constante de velocidad k_p y k_t para PEGMA y PEG_{EE}MA variando el solvente (en masa, orgánico o acuoso) y el contenido de monómero.⁴⁷

$$k_p(T) = A_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

Monómero (solvente)	$A_0 \times 10^{-6}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	E_A (kJ mol ⁻¹)	k_p 70 °C	k_t (10 ⁶ L mol ⁻¹ s ⁻¹)
PEG _{EE} MA ₂₄₆ (masa) ⁴⁸	9.3	24.4	1789.4	6.3
PEG _{EE} MA ₂₄₆ (tolueno) ⁴⁸	5.6	24.1	1197.0	4.4
PEG _{EE} MA ₂₄₆ (THF) ⁴⁸	4.8	24.1	1026.0	--
PEG _{EE} MA ₅₀₀ (masa) ⁴³	2.1 ≤ 3.5 ≤ 8.0	21±2	2218.5	--
PEGMA ₅₀₀ , (50 % peso H ₂ O) ⁴³	5.9 ≤ 9.3 ≤ 10.7	21±2	5895.0	9.8±1.2
PEGMA ₅₀₀ , (70 % peso H ₂ O) ⁴³	6.2 ≤ 14.4 ≤ 23.0	21±2	9127.7	4.3±1.2

$$\ln k_p(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 16.58 - \frac{2.1 \times 10^4}{8.3144 \times T(\text{K})} - 1.86 \times 10^{-2} (C_{\text{PEGMA}}(\% \text{ peso}))^{43} \quad (2)$$

Monómero (solvente)	60 °C	Exp. 60 °C	70 °C
PEG _{EE} MA ₅₀₀ (masa) ⁴⁸	1258.25	1120.00	1569.44
PEGMA ₅₀₀ , (30 % peso H ₂ O) ⁴³	2198.38	--	2742.09
PEGMA ₅₀₀ , (50 % peso H ₂ O) ⁴³	3189.05	3200.00	3977.77
PEGMA ₅₀₀ , (70 % peso H ₂ O) ⁴³	4626.13	4769.00	5770.29

En la **Figura 8b** se muestra la dependencia del coeficiente promedio de terminación k_t , en masa, en tolueno y empleando un líquido iónico a 60 °C. Durante la polimerización en masa puede observarse una constancia en el valor de k_t hasta 40%, después de este límite el coeficiente es controlado por difusión. Sin embargo, empleando 80% v/v de tolueno se aprecia que el coeficiente de terminación sufre un menor cambio, permaneciendo constante hasta 60% de conversión.

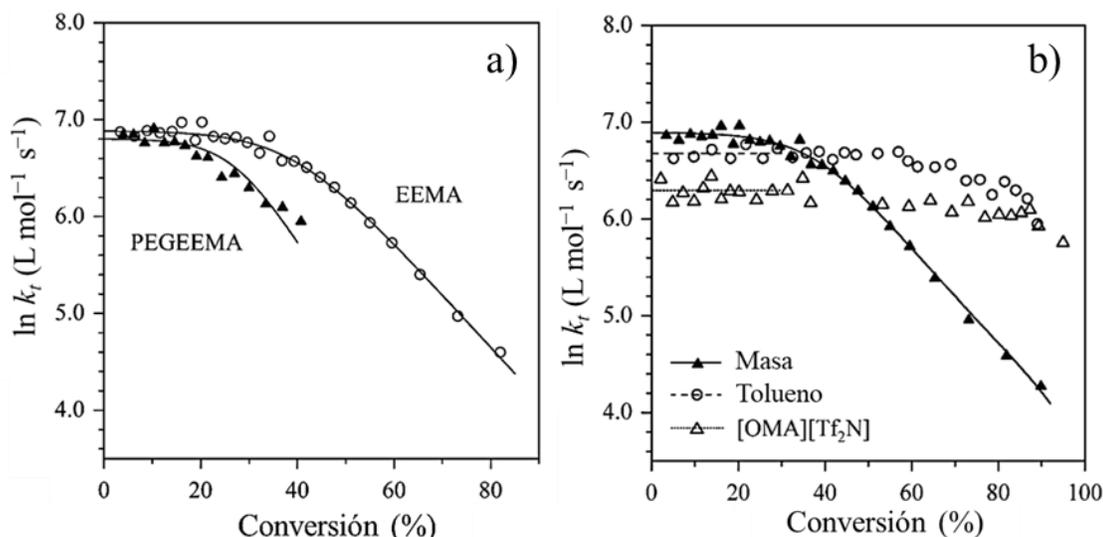


Figura 8. Dependencia de k_t contra la conversión para polymerizaciones de EEMA₁ y PEG_{EE}MA: a) en masa a 60 °C y b) solo polímero de EEMA₁ en masa, 80% v/v de tolueno y 80% v/v de líquido iónico.⁴⁸

La disminución de k_t promedio a conversiones altas de monómero puede asignarse al impedimento de la difusión traslacional debido a la viscosidad alta del medio, al solvente o la concentración de monómero, convirtiéndose en una determinante para la velocidad. Esto puede interpretarse por el efecto que producen las interacciones intermoleculares o intramoleculares entre los grupos éster de PEG y el medio. Un menor grado de interacciones intermoleculares se debe asociar con una formación reducida de agregados grandes.

Por otra parte, Smolne *et al.*⁴³ realizaron estimaciones de k_p y del coeficiente de velocidad de terminación ($k_t^{i,i}$) de PEGMA con un peso molecular de PEGMA ($M_n = 500 \text{ g mol}^{-1}$, $n = 9$ unidades de PEG, PEGMA₉) en solución acuosa mediante técnicas de PLP-SEC (Tabla 4). Al realizar el estudio cinético, se observó que el factor estérico (A_0) se incrementa con el contenido de agua, esto debido al efecto que ejercen las cadenas laterales de etilenglicol, las cuales exhiben interacciones dipolo-dipolo, lo que lleva al impedimento de los movimientos rotacionales internos (Figura 9). Entonces, el valor de k_p se puede estimar mediante la **Ecuación 2** de la **Tabla 4**.

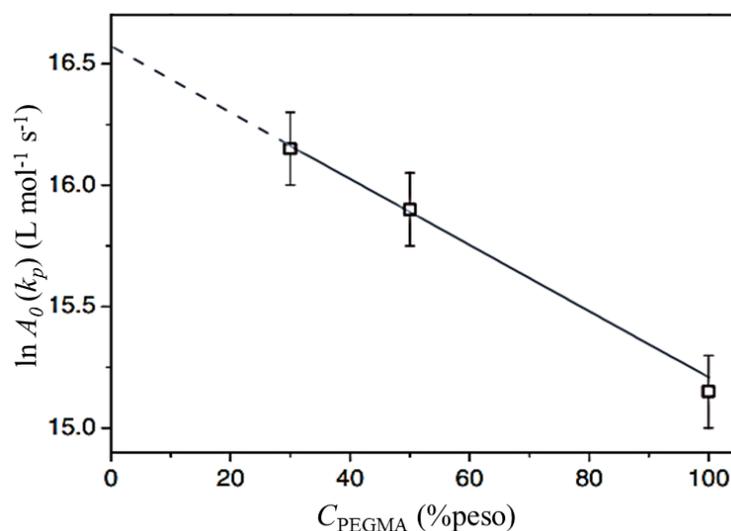


Figura 9. Variación de $A_0(k_p)$ con la concentración de PEGMA₉. Los valores A_0 se determinaron a partir de la gráfica de Arrhenius.⁴³

3.2. Copolimerización por radicales libres

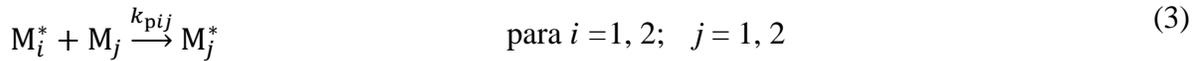
A menudo, es deseable modificar las propiedades de un homopolímero para conseguir ciertas características específicas dependiendo de la aplicación deseada, y esto tal vez no sea posible manipulando únicamente el peso molecular del polímero o mediante modificación química del producto final. Tal vez se esté interesado en lograr propiedades que sean intermedias a dos homopolímeros con características diferentes. Las propiedades de interés pueden incluir cristalinidad, flexibilidad, resistencia a la tracción, punto de fusión, temperatura de transición vítrea, sensibilidad al pH o a la temperatura, solubilidad, entre muchas otras.⁴⁹ Una estrategia eficaz para obtener materiales poliméricos con características específicas deseadas es la copolimerización por radicales libres, la cual consiste en la adición sucesiva de monómeros gracias a la elevada reactividad de los radicales libres.

Por supuesto, la adición de más de un tipo de monómero a la mezcla de reacción da como resultado una complejidad añadida en los mecanismos de reacción cinética. Esta complejidad surge debido a que las velocidades relativas de polimerización dependen de la estructura de cada monómero, así como aquella de los radicales, y en algunos casos a los solventes empleados. Esto afecta a la composición polimérica, a la distribución de la secuencia del monómero y al peso molecular del polímero.⁴⁹

3.2.1. Modelo cinético terminal: Ecuación de Mayo Lewis

En general, es muy difícil predecir la velocidad de copolimerización de dos monómeros basada sólo en el conocimiento de las velocidades de homopolimerización individuales de los monómeros. Sin embargo, para la mayoría de los sistemas de copolimerización, es posible determinar y modelar la composición de copolímero usando el denominado modelo de primer orden de Markov o modelo terminal.

Este modelo, propuesto inicialmente por Mayo y Lewis en 1944⁵⁰, postula que la reactividad química de una cadena propagante depende solamente de la naturaleza química de la unidad monomérica activa en el extremo de la cadena. De acuerdo con el “modelo terminal”, la ecuación de copolimerización se estableció en relación con la etapa de propagación (**Ecuación 3**), etapa donde se produce el consumo de comonomero más significativo.



Siendo M_i^* una cadena propagante que termina en monómero i , y k_{pij} la constante de velocidad de propagación del monómero j con una cadena de propagación de tipo i .

A partir del balance de masa para cada tipo de monómero, suponiendo que se forman cadenas largas (hipótesis de cadena larga o LCH), se obtiene la **Ecuación 4**.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{p11}[M_1^*][M_1] + k_{p21}[M_2^*][M_1]}{k_{p12}[M_1^*][M_2] + k_{p22}[M_2^*][M_2]} \quad (4)$$

Para eliminar las concentraciones de los radicales propagantes a partir de la **Ecuación 4**, se asume el *estado cuasi-estacionario* (QSSA por sus siglas en inglés) para las cadenas de propagación, resultando en la **Ecuación 5**.

$$[M_1^*] = \frac{k_{p21}[M_2^*][M_1]}{k_{p12}[M_2]} \quad (5)$$

Remplazando la concentración de la **Ecuación 4** en la **Ecuación 5**, seguida de la división del numerador y denominador resultante por $k_{p21}[M_2^*][M_1]$, reordenando y escribiendo el resultado en términos de los parámetros r_1 y r_2 definidos por la **Ecuación 7** dan como resultado

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{[r_1][M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (6)$$

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \qquad r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (7)$$

Los parámetros r_1 y r_2 se conocen como relaciones de reactividad de los monómeros 1 y 2, respectivamente.

La **Ecuación 6** se conoce como ecuación de copolimerización o de Mayo-Lewis y el significado físico de esta se aprecia mejor expresándose en términos de fracciones molares. Si f_i es la fracción molar del monómero remanente i y F_i es la fracción molar de monómero i en el copolímero formado instantáneamente, entonces

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \qquad f_2 = 1 - f_1 \quad (8)$$

$$F_1 = \frac{\frac{d[M_1]}{dt}}{\frac{d[M_1]}{dt} + \frac{d[M_2]}{dt}} \qquad F_2 = 1 - F_1 \quad (9)$$

Utilizando las definiciones de las **Ecuaciones 8** y **9**, en combinación con la **Ecuación 6** y la regla de la cadena, la **Ecuación 6** puede reescribirse como

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (10)$$

La **Ecuación 10** es otra forma de expresar la ecuación de copolimerización y de esta manera proporciona directamente la composición instantánea de un copolímero formado cuando la composición de la alimentación está dada por f_1 y f_2 .⁴⁹

La ecuación de copolimerización puede aplicarse a copolimerizaciones vía radicalica, catiónica y aniónica, aunque los valores de r_1 y r_2 para cualquier par de comonómeros pueden ser drásticamente diferentes dependiendo del modo de iniciación.⁸

3.2.2. Tipos de copolímeros

La estructura del copolímero depende en cada momento de la reacción (entre otros factores) de las concentraciones relativas de comonomero y de su reactividad (polaridad, resonancia y factores estéricos). Los copolímeros tienen una distribución de composición química que depende de la distribución del peso molecular. Desde el punto de vista de la arquitectura de la cadena, los copolímeros se pueden clasificar en cuatro tipos: estadístico/aleatorio, alternado, bloques y gradiente. Esta clasificación se basa en la distribución de los enlaces del monómero 1 (M_1) y el monómero 2 (M_2).⁵¹

3.2.2.1. Estadístico/aleatorio

Los copolímeros estadísticos presentan una secuencia de monómeros que sigue una ley estadística específica (por ejemplo, estadística Markoviana de orden cero, uno, dos). Los copolímeros aleatorios son un caso especial de copolímeros estadísticos. En la **Figura 10** se ilustra la estructura mencionada. Si A y B son los dos monómeros que forman el copolímero, la nomenclatura es poli(A-*stat*-B) para copolímeros estadísticos y poli(A-*ran*-B) para el caso aleatorio. Cabe señalar que a veces los términos aleatorio y estadístico se utilizan indistintamente.⁴⁹



Figura 10. Representación esquemática de un copolímero aleatorio.⁴⁹

3.2.2.2. Alternado

Los copolímeros alternados tienen una composición equimolar de los componentes siguiendo un patrón alternante regular **Figura 11**. La nomenclatura para este tipo de estructura es poli(A-*alt*-B). Los copolímeros aleatorios y alternantes se han sintetizado habitualmente mediante técnicas tradicionales (radicales libres, aniónicos y catiónicos); Sin embargo, se han sintetizado muchos copolímeros usando la polimerización de radicales controlada/viviente.⁴⁹



Figura 11. Representación esquemática de un copolímero alternado.⁴⁹

3.2.2.3. Bloques

Los copolímeros en bloque contienen secuencias largas de cada uno de los tipos de monómeros. La nomenclatura recomendada para estos copolímeros es poli *A-block*-poli B, aunque a veces se denominan poli(*A-block*-B) o simplemente poli(*A-b*-B). La **Figura 12** muestra una ilustración de un copolímero en bloques.⁴⁹



Figura 12. Representación esquemática de un copolímero en bloques.⁴⁹

3.2.2.4. Gradiente

Los copolímeros de gradiente son aquellos en los que una porción inicial de la cadena es rica en un monómero y pobre en el otro, y la concentración de este monómero disminuye gradualmente a lo largo de la longitud de la cadena, mientras que la concentración del segundo monómero aumenta gradualmente, como se muestra en la **Figura 13**. No hay nomenclatura recomendada para este tipo de estructura.⁴⁹



Figura 13. Representación esquemática de un copolímero gradiente.⁴⁹

3.2.3. Constante de velocidad de copolimerización (k_p^{cop})

Si bien el modelo terminal representa efectivamente la composición del copolímero para la mayoría de los sistemas, no proporciona una descripción tan buena del comportamiento de propagación de la polimerización. Las anomalías de velocidad se han atribuido previamente a las reacciones de terminación y se han representado mediante la introducción de mecanismos de terminación cruzada físicamente irreales.

Fukuda *et al.*⁵² demostraron que las desviaciones de la velocidad de polimerización se deben a la insuficiencia del modelo terminal para describir la propagación, con evidencia adicional obtenida mediante la aplicación de la técnica PLP-SEC para medir k_p^{cop} . Muchos sistemas comunes muestran desviación de la cinética de propagación terminal, incluidos los sistemas de estireno-metacrilato, estireno-acrilato y acrilato-metacrilato.

Como se muestra en la **Figura 14**, los valores de k_p^{cop} medidos pueden ser más altos o más bajos que las predicciones del modelo terminal, con la desviación sustancial en algunos casos.

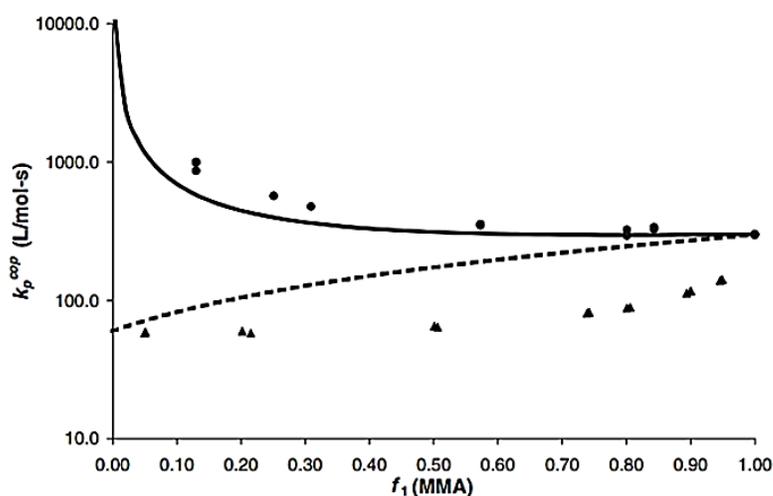


Figura 14. Relación entre la composición de monómero f_1 y el coeficiente de velocidad de propagación promediado del copolímero correspondiente, k_p^{cop} . Las líneas se calculan asumiendo la cinética del modelo de terminal y los puntos son datos experimentales para: MMA-*n*BA (—, ●) y MMA-estireno (---, ▲) a 20 °C.⁵³

El modelo de “*efecto de la unidad penúltima*”, toma en cuenta la influencia de la unidad penúltima de monómero del radical polimérico en crecimiento en la cinética de propagación, proporciona una buena representación de este comportamiento (**Ecuación 11**).

$$k_p^{cop} = \frac{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}{(r_1 f_1 / \bar{k}_{p11}) + (r_2 f_2 / \bar{k}_{p22})} \quad (11)$$

$$\bar{k}_{p11} = \frac{k_{p111} [r_1 f_1 + f_2]}{r_1 f_1 + [f_2 / s_1]} \quad (12)$$

$$\bar{k}_{p11} = \frac{k_{p222}[r_2 f_2 + f_1]}{r_2 f_2 + [f_1/s_2]} \quad (13)$$

Los parámetros adicionales s_1 y s_2 , llamados relaciones de reactividad de radicales, capturan el efecto de la penúltima unidad en la velocidad de adición de monómeros (**Ecuaciones 14 y 15**).

$$s_1 = \frac{k_{p211}}{k_{p111}} \quad (14)$$

$$s_2 = \frac{k_{p122}}{k_{p222}} \quad (15)$$

Un valor mayor que la unidad para s_i indica que una unidad de comonómero- j en la penúltima posición aumenta la velocidad de adición del monómero- i al radical- i en comparación con el caso de homopolimerización.⁵³

3.2.4. Comportamiento de la composición del copolímero

Las composiciones de copolímeros son funciones de las relaciones de reactividad y composiciones de alimentación de los monómeros. Dependiendo de los valores relativos de las relaciones de reactividad, los sistemas de copolimerización muestran un comportamiento de composición diferente. Las copolimerizaciones se pueden clasificar principalmente en tres tipos, basándose en si el producto de las dos relaciones de reactividad monomérica $r_1 r_2 = 1$, $r_1 r_2 < 1$ o $r_1 r_2 > 1$, correspondiendo a ideales, azeotrópica y en bloques respectivamente.⁵¹

3.2.4.1. Composición ideal

Esta se define por la condición $r_1 = r_2 = 1$ y corresponde a sistemas en los que ambos tipos de cadenas propagantes muestran la misma preferencia de propagación, ya sea con uno u otro de los monómeros, ya que en este caso:

$$\frac{k_{p11}}{k_{p12}} = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (16)$$

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (17)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (18)$$

La **Figura 15** muestra un gráfico de la **Ecuación 18** para diferentes valores de las relaciones de reactividad r_1 . Obsérvese que cuando una de las dos proporciones es mucho mayor que la otra, el contenido del monómero en el copolímero será mucho mayor que el contenido de ese monómero en la alimentación. En una reacción discontinua, esto conduciría a un agotamiento rápido de ese monómero y, por lo tanto, a una deriva de composición significativa con el progreso de la conversión de la reacción. Esto se ilustra en la **Figura 16**, en particular, el inciso b) para un sistema en el que $r_1 = 28.6$ y la alimentación inicial del monómero es $f_1 = 0.2$.

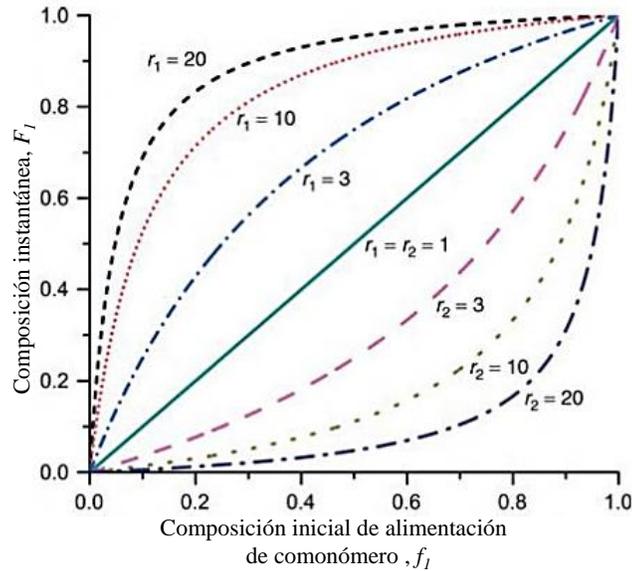


Figura 15. Dependencia de la composición instantánea de copolímero F_1 en la composición inicial de alimentación de comonómero f_1 en un copolímero ideal.⁴⁹

3.2.4.2. Composición alternada

Esta se define por la condición $r_1 = r_2 = 0$, lo que indica que en estos sistemas, la propagación cruzada se ve favorecida sobre la homopropagación. En este caso:

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = 1 \quad (19)$$

$$F_1 = 0.5 \quad (20)$$

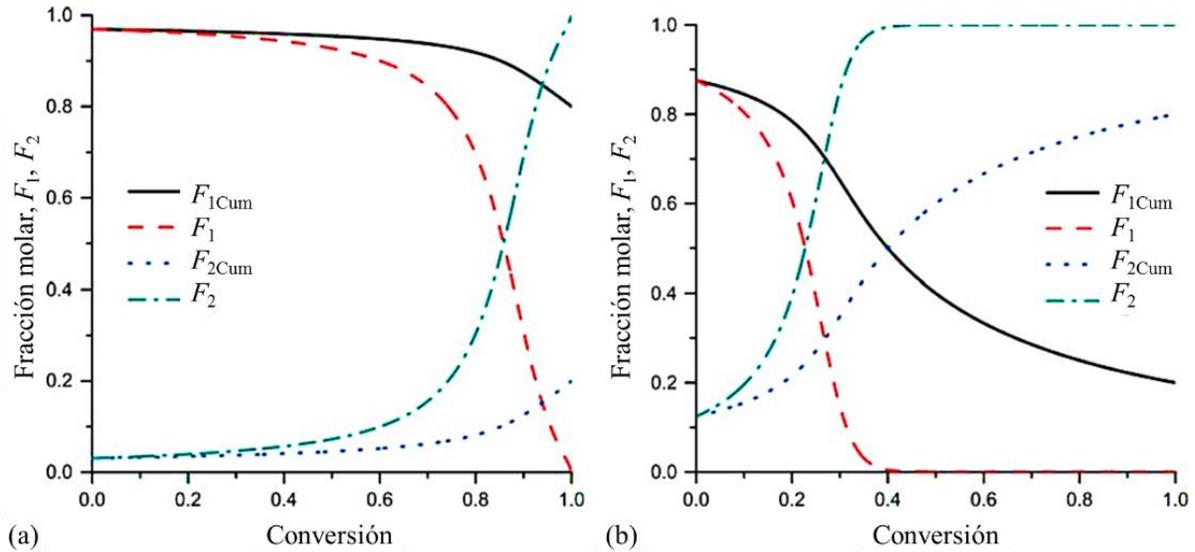


Figura 16. Variaciones en las composiciones de copolímeros acumulativos (F_{1Cum}), así como en las composiciones instantáneas (F_i) en función de la conversión para: (a) sistema de acrilamida (M_1)–estireno (M_2), $f_{1,0} = 0.8$, $f_{2,0} = 0.2$, $r_1 = 8.97$, $r_2 = 0.65$; (b) sistema MMA (M_1)–acetato de vinilo (M_2), $f_{1,0} = 0.2$, $f_{2,0} = 0.8$, $r_1 = 28.6$, $r_2 = 0.04$.⁴⁹

Hay dos tipos de comportamiento alternante: el comportamiento alternado extremo y el moderado. Ambos r_1 y r_2 son cero en el comportamiento alternante extremo y los dos monómeros entran en el copolímero en cantidades equimolares en un arreglo alternado no aleatorio a lo largo de la cadena de copolímero.⁸

3.2.4.3. Composición azeotrópica

Algunos sistemas de copolimerización no son estrictamente alternantes, pero muestran una tendencia hacia la alternancia. Esto ocurre cuando r_1 y $r_2 < 1$. La tendencia alterna aumenta cuando las relaciones de reactividad se acercan a cero. Una característica interesante de estos sistemas es que presentan la denominada composición azeotrópica, en la que $F_1 = f_1$.

A esta composición, el copolímero formado tiene la misma composición que los monómeros en la alimentación y, por lo tanto, los sistemas que copolimerizan bajo esta condición no muestran deriva composicional. Se puede demostrar que una condición necesaria para que las relaciones de reactividad muestren un punto azeotrópico tienen que satisfacer que tanto r_1 y $r_2 < 1$ o ambos r_1 y $r_2 > 1$.

Para obtener una ecuación para calcular la composición azeotrópica, se puede emplear la **Ecuación 16**.

$$f_1^A = \frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)} \quad (21)$$

La **Figura 17** muestra el comportamiento de la **Ecuación 10** para diferentes valores de r_1 a un valor fijo de $r_2 = 0.1$. A medida que el valor de r_1 aumenta de 0.1 a 20, el comportamiento del sistema cambia de un sistema de copolimerización casi alternante a uno ideal (e incluso más allá cuando, por ejemplo, $r_1 = 20$). Obsérvese que todas las curvas correspondientes a los valores de $r_2 < 0.1$ cruzan la línea de $F_1 = f_1$ en sus composiciones azeotrópicas.

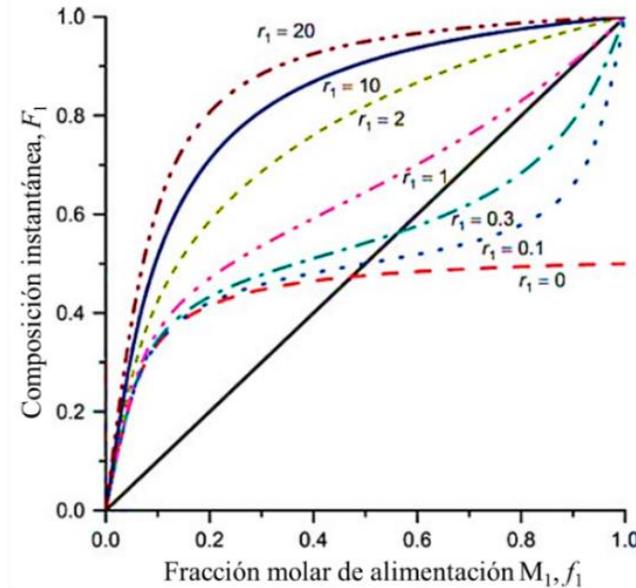


Figura 17. Dependencia de la composición instantánea de copolímero F_1 en la composición inicial de alimentación de comonómero f_1 para diferentes valores de r_1 ; $r_2 = 0.1$.⁴⁹

3.2.4.4. Composición en bloques

Si tanto r_1 como r_2 son mayores que la unidad (y por tanto también $r_1 r_2 > 1$) existe una tendencia a formar un copolímero de bloque, en el que hay bloques de ambos monómeros en la cadena. Este tipo de comportamiento rara vez se encuentra.

3.2.5. Estimaciones de relaciones de reactividad

Las relaciones de reactividad se encuentran entre los parámetros de mayor importancia para el estudio de la composición en la ecuación de copolimerización, ya que pueden predecir la composición de copolímero, posible microestructura de cualquier mezcla de partida y son indispensables para la estimación de la velocidad de copolimerización, el peso molecular y la distribución del peso molecular.⁵¹

El método que se usa con mayor frecuencia en la actualidad para estimar relaciones de reactividad de monómeros consiste en llevar a cabo una copolimerización de baja conversión (aproximadamente $< 20\%$) en varias composiciones de alimentación de monómeros, esto con el fin de minimizar los errores en el uso de la ecuación diferencial. Posteriormente, se determina la composición de copolímero directamente o indirectamente por el análisis de la composición de alimentación de los monómeros.

Las técnicas utilizadas para dichos análisis incluyen marcaje radioisotópico y espectroscopia (IR, UV, RMN). Las composiciones de alimentación de comonómero se analizan típicamente por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) o cromatografía de gases (GC).⁸

Los métodos tradicionales para estimar relaciones de reactividad de monómeros se basan, primeramente, en linealizar la ecuación de copolimerización o de Mayo-Lewis y a continuación, estimar las relaciones de reactividad de los monómeros gráficamente o por el método de mínimos cuadrados lineales. La linealización de la ecuación de composición de copolímero distorsiona las distribuciones de error asociadas con los datos.⁵⁴

Se han utilizado métodos diversos para obtener relaciones de reactividad de monómeros a partir de los datos de composición de copolímero involucrando una serie de datos experimentales y procesando estos por medio de métodos de ajustes no lineales.⁸

3.2.5.1. Métodos lineales

Los métodos lineales, como Fineman-Ross (FR)⁵⁵ y Kelen-Tüdös (KT)⁵⁶, siguen siendo técnicas sencillas muy populares para estimar las relaciones de reactividad. Estos métodos proponen una linealización de la Ecuación 10, la cual es una ecuación inherentemente no lineal. Por lo tanto, son estimaciones insatisfactorias y técnicas estadísticamente incorrectas, lo que lleva a aproximaciones inadecuadas de parámetros.^{57,58}

3.2.5.2. Métodos no lineales

3.2.5.2.1. Método de Tidwell-Mortimer (TM)

El método de TM es una de las técnicas más comunes a utilizar cuando se desea aplicar técnicas más apropiadas como el método de mínimos cuadrados no lineales (*NLLS*), dado que es considerado uno de los procedimientos más exactos para la determinación de los valores de los índices de reactividad de monómeros. El método es una modificación del procedimiento de ajuste de curva tal que la suma de los cuadrados de la diferencia entre las composiciones observadas y las calculadas son minimizadas.⁵⁹

Brevemente, el método TM consiste en estimar los valores iniciales de r_1 y r_2 , un conjunto de cálculos se realiza mediante la suma de los cuadrados de las diferencias entre las composiciones observadas y las calculadas. La suma es minimizada por iteraciones, obteniéndose por lo tanto los índices de reactividad. Este procedimiento evalúa las r_i 's que se han estimado y verifica que los datos sean consistentes con la ecuación de composición del copolímero por métodos de mínimos cuadrados no lineales. El procedimiento TM consiste en lo siguiente: se estiman los parámetros de r_i 's iniciales (obtenidos por algún otro método o suponiendo los valores), G_i se calcula por medio de la expresión:

$$G_i = \frac{(r_2 f_{2i}^2 + f_{1i} f_{2i})}{(r_2 f_{2i}^2 + 2f_{1i} f_{2i} + r_1 f_{1i}^2)} \quad (22)$$

La diferencia d_i , entre las composiciones del polímero observadas y calculadas (en este caso, el objetivo es minimizar la suma de los cuadrados de las diferencias por iteración), las derivadas parciales $\delta G_i/\delta r_1$, $\delta G_i/\delta r_2$ y el estimado de mínimos cuadrados b_1 y b_2 se determinan por medio de:

$$d_i = F_{2i} - G_i \quad (23)$$

$$\frac{\partial G_i}{\partial r_1} = \frac{-f_{1i}^2(r_2 f_{2i}^2 + f_{1i} f_{2i})}{P^2} \quad (24)$$

$$\frac{\partial G_i}{\partial r_2} = f_{2i}^2 \left(\frac{r_2 f_{2i}^2 + f_{1i} f_{2i}}{P^2} \right) \quad (25)$$

Donde:

$$P = r_2 f_{2i}^2 + 2f_{1i} f_{2i} + r_1 f_{1i}^2 \quad (26)$$

$$b_1 = \left[\frac{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_2})^2}{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_1})^2} \sum d_i \left(\frac{\partial G_i}{\partial r_1} \right) - \frac{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_2}) (\frac{\partial G_i}{\partial r_1}) \sum d_i (\frac{\partial G_i}{\partial r_2})}{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_1})^2} \right] / C \quad (27)$$

$$b_2 = \left[n \frac{\sum d_i (\frac{\partial G_i}{\partial r_2})}{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_1})^2} - \frac{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_2})^2}{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_1})^2} \sum d_i \left(\frac{\partial G_i}{\partial r_1} \right) \right] / C \quad (28)$$

$$C = n \left[\frac{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_2})^2}{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_1})^2} \right] - \left(\frac{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_2})}{\sum (\frac{\partial G_i}{\partial r_1})} \right)^2 \quad (29)$$

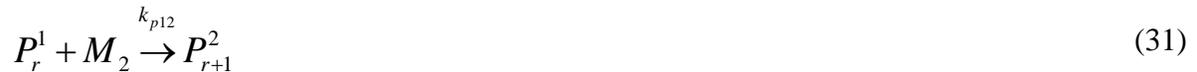
Los valores de $S_k = [\sum (d_i)^2]_k$ para $r_2 = r_2^{\text{anterior}} + [(k-1)/2]b_1$ y $r_1 = r_1^{\text{anterior}} + [(k-1)/2]b_2$ son determinados para valores de $k = 1, 2$ y 3 ; para $S_4 = [\sum (d_i)^2]_4$ para $r_2 = r_2^{\text{anterior}} + Vb_1$ y $r_1 = r_1^{\text{anterior}} + Vb_2$, donde:

$$V = 0.5 + \frac{(S_1 - S_3)}{4(S_1 - 2S_2 + S_3)} \quad (30)$$

Si $S_4 < S_1$ se repite el proceso usando las nuevas r_i 's obtenidas. Si $S_4 > S_1$, entonces se reevalúa V después de haber dividido en dos b_1 y b_2 . El procedimiento se repite hasta que $\Sigma(d_i)^2$ se reduce a su valor mínimo.⁶⁰

3.2.5.2.2. Ajuste de mínimos cuadrados a la curva de F_i vs conversión

Las reacciones de copolimerización se realizan comúnmente para controlar las propiedades intermedias entre las de los dos homopolímeros, con los cuatro pasos de propagación para la copolimerización típica, como se describe en el modelo terminal descrito en las **Ecuaciones 30-33**.



Utilizando estos cuatro pasos de propagación, la composición del copolímero instantáneo, se describe mediante la ecuación de Mayo–Lewis o de copolimerización (**Ecuación 10**). El error en las estimaciones puede reducirse evaluando el cambio diferencial en la composición del monómero con la conversión o utilizando una forma integrada de la ecuación de Mayo-Lewis. Con las relaciones de reactividad estimadas a partir de la forma diferencial del modelo terminal en términos de consumo relativo de f_i .

$$\frac{df_1}{dX} = \frac{f_1 - F_1}{1 - X} \quad (34)$$

Con la composición de copolímero F_I calculada por la **Ecuación 10**, X es la conversión de monómero y la condición inicial $f_I = f_{I0}$ en $X = 0$. Al evaluar la deriva de la composición del monómero con este método de integración numérica directa, la estructura del error se puede reducir significativamente en relación con otros métodos para determinar las relaciones de reactividad.⁶¹

3.2.6. Efectos del solvente en la composición del copolímero de tipo metacrilato

Los efectos de los solventes en las relaciones de reactividad (r_i) y los coeficientes de velocidad de propagación de copolimerización (k_p^{cop}) generalmente no se observan durante la copolimerización de radicales de éster metacrílico. Sin embargo, los comonómeros que contienen grupos hidroxilo, como el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), conducen a desviaciones significativas de las expectativas tanto para r_i como para k_p^{cop} , un efecto que es altamente dependiente del solvente.⁶²

En la cinética de homopropagación radicalica, los efectos de los solventes pueden surgir tanto de interacciones no específicas como específicas entre el monómero y el solvente.⁶³ En el caso de interacciones no específicas con solventes, la k_p medida por PLP-SEC puede manifestarse como un valor aparente (k_p^{app}) que puede ser diferente que el valor obtenido en masa, y que se correlaciona con las diferencias de los volúmenes molares entre el monómero y el solvente. Por ejemplo, en solución de tolueno, la $k_p^{app}/k_{p,masa}$ para MMA (volumen molar inferior que tolueno) es mayor que la unidad, mientras que $k_p^{app}/k_{p,masa}$ para el metacrilato de isobornilo (iBoMA) (volumen molar superior que tolueno) es menor que la unidad.⁶⁴ Este fenómeno puede interpretarse como una competencia entre moléculas de monómero y solvente para posicionarse en el sitio radical; si el tamaño del monómero es menor que el de una molécula de solvente, entonces la concentración de monómero en el sitio de reacción será mayor que su concentración analítica, de modo que la k_p^{app} medida por PLP-SEC será mayor que $k_{p,masa}$ y viceversa.

La influencia de los enlaces de hidrógeno (enlace-H) sobre la cinética de propagación para metacrilatos de n -alquil éster se ha reportado para muchos sistemas. Actualmente, esta influencia se entiende como una asociación entre el grupo hidroxilo y metacriloilcarbonilo, la

cual reduce la densidad electrónica alrededor del doble enlace, haciéndolo un sitio más reactivo hacia la adición de radicales, reflejándose en un aumento de k_p .⁶⁵ La **Figura 18** muestra la posible interacción intermolecular/intramolecular del grupo hidroxilo con: un alcohol como solvente, monómero con grupos hidroxilo en su estructura en solventes inertes (como tolueno y xilenos). Además, el efecto del enlace-H en la solución para metacrilatos de *n*-alquil éster también puede verse afectado por solventes como la dimetilformamida (DMF) o el THF.⁶³

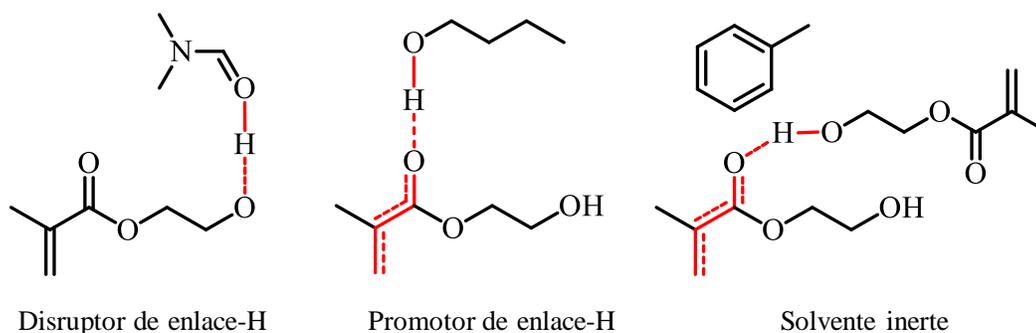
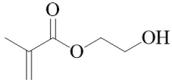
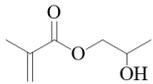
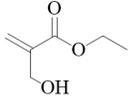


Figura 18. Esquemas simplificados que demuestran las posibles interacciones de los enlaces-H con los solventes (disruptor y promotor de enlace-H) y no específicas (solventes inertes) en la polimerización en solución de ésteres metacrílicos.⁶²

En base a lo anterior, Rooney *et al*⁶² estudiaron el efecto del solvente sobre la k_p de monómeros que contienen grupos hidroxilo en su estructura como HEMA, metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA) y hidroximetacrilato de etilo (EHMA). En la **Tabla 5** se puede observar que al emplear un solvente que rompe el enlace-H, se alcanza un valor mínimo para k_p , mientras que al emplear un solvente promotor de enlaces-H, se observa un aumento en el valor de k_p en comparación con los valores de k_p obtenidos en masa para HEMA y HPMA. Al usar tolueno, un solvente inerte (promueve interacciones específicas de enlaces-H entre monómeros), se obtuvieron valores de k_p elevados en comparación con los obtenidos por la polimerización en masa de HPMA y EHMA; curiosamente, a medida que la fracción en peso de tolueno aumenta del 25 al 75%, el valor de k_p de EHMA aumenta en aproximadamente un 60% en el intervalo de 10–30 °C. Posteriormente, se determinó que la influencia de la dipolaridad y polarizabilidad de los solventes es más influyente en el valor de k_p para HPMA que sus habilidades clásicas de enlaces-H.⁶²

Tabla 5. Influencia del solvente sobre el valor de k_p para monómeros que contienen grupo hidroxilo en su estructura.⁶²

Monómero	k_p en varios tipos de solventes (L mol ⁻¹ s ⁻¹)				Condiciones
	Masa	Disruptor de enlace-H	Promotor de enlace-H	Inerte	
HEMA 	1201	--	973 (<i>n</i> -butanol)	--	50% vol monómero a 22 °C
HPMA 	1211	720 (2.8 M en THF)	1170 (3.0 M en BzOH)	1350 (2.7 M en Tolueno)	57% vol monómero a 40 °C
EHMA 	--	580 (1.8 M en THF)	647 (1.7 M en 1-propanol)	1635 (1.8 M en Tolueno)	75% vol monómero a 15 °C

3.3. Relaciones de reactividad para copolimerizaciones de monómeros conteniendo grupos amino y macromonómeros de PEGMA.

En la **Tabla 6** se presenta un resumen de las relaciones de reactividad de las copolimerizaciones de monómeros que contienen grupos amino y/o macromonómeros PEGMA encontrados en la literatura. Como se puede observar no son muchos los sistemas que cuentan con este estudio cinético.

3.4. Polimerización radicalica por transferencia de cadena de adición fragmentación reversible (RAFT)

La polimerización RAFT es uno de los métodos más robustos y versátiles para controlar la polimerización radicalica. Con la selección adecuada del agente RAFT para los monómeros y condiciones de reacción, es aplicable para la mayoría de los monómeros sujetos a polimerizaciones radicalicas. El proceso se puede utilizar en la síntesis de homopolímeros, copolímeros aleatorios, dibloques, tribloques y estrella, entre otras arquitecturas más complejas, que incluyen microgeles y polímeros tipo cepillo.¹⁰ El mecanismo RAFT es un poco más complejo que el de radicales libres convencional. El proceso que se conoce como pre-equilibrio,

es un paso anterior al equilibrio de desactivación. El paso crítico en el mecanismo RAFT es el equilibrio adición-fragmentación que se aprecia en la **Figura 19**.

Tabla 6. Relaciones de reactividad para copolímeros conteniendo PEGMA y/o monómeros con grupo amino.⁴⁷

Monómeros		r_1	r_2	Solvente	Temp. (°C)	Iniciador	Ref.
M_1	M_2						
PEGMA ₃₀₀	DMAEMA	0.66	0.93	Tolueno	70	AIBN	66
PEGMA ₅₀₀	DEAEMA	0.81	0.73	Etanol	70	ACVA	47
PEGMA ₄₇₅	MMA	--	0.95	Tolueno	90	AIBN	67
PEGMA ₁₁₀₀	MMA	--	0.93	Tolueno	90	AIBN	67
PEGMA ₂₀₈₀	MMA	--	0.95	Tolueno	90	AIBN	67
PEGMA ₄₇₅	MMA	--	0.60	Tolueno	90	AIBN/ATRP	67
PEGMA ₁₁₀₀	MMA	--	0.76	Tolueno	90	AIBN/ATRP	67
PEGMA ₂₀₈₀	MMA	--	0.76	Tolueno	90	AIBN/ATRP	67
PEGMA ₄₇₅	MMA	--	0.75	Tolueno	80	ABCN/ATRP	68
MMA	DEAEMA	--	0.96	Tolueno	90	AIBN	67
MMA	DMAEMA	--	0.98	Tolueno	90	AIBN	67
MMA	TBAEMA	--	0.97	Tolueno	90	AIBN	67
MMA	DEAEMA	--	0.74	Tolueno	90	AIBN/ATRP	67
MMA	DMAEMA	--	0.79	Tolueno	90	AIBN/ATRP	67
MMA	TBAEMA	--	0.69	Tolueno	90	AIBN/ATRP	67
Tbma	DMAEMA	1.26	9.97	CDCl ₃	50	AIBN	67
SMA	DMAEMA	0.65	1.40	CDCl ₃	50	AIBN	67

Al igual que en la polimerización vía radicales libres convencional, la fuente de iniciación típicamente es un compuesto tipo *azo*, o un iniciador peróxido. La adición de monómero a los radicales es rápida, creando cadenas propagantes. Al principio de la polimerización, el paso de la adición de los radicales propagantes sobre el agente de transferencia de cadena comprende una constante de velocidad de adición, k_a , generando una especie radicalica intermedia primaria. Las especies radicalicas intermedias se pueden

fragmentar, generando sus reactivos iniciales con una constante de velocidad k_f , o especies durmientes y también radicales salientes (R^\bullet). Los radicales poliméricos generados pueden reaccionar con el durmiente con una constante k_a o reiniciar la polimerización por adición de monómero, formando las especies propagantes. La secuencia de reacciones descrita en la **Figura 19** es típicamente considerada como parte del mecanismo RAFT. Por esto, la probabilidad que la transferencia de cadena ocurra eficientemente, puede ser descrita por la razón entre las constantes $k_f/(k_f + k_a)$ y el tiempo de duración del pre-equilibrio depende de las magnitudes relativas de k_a , y k_f .

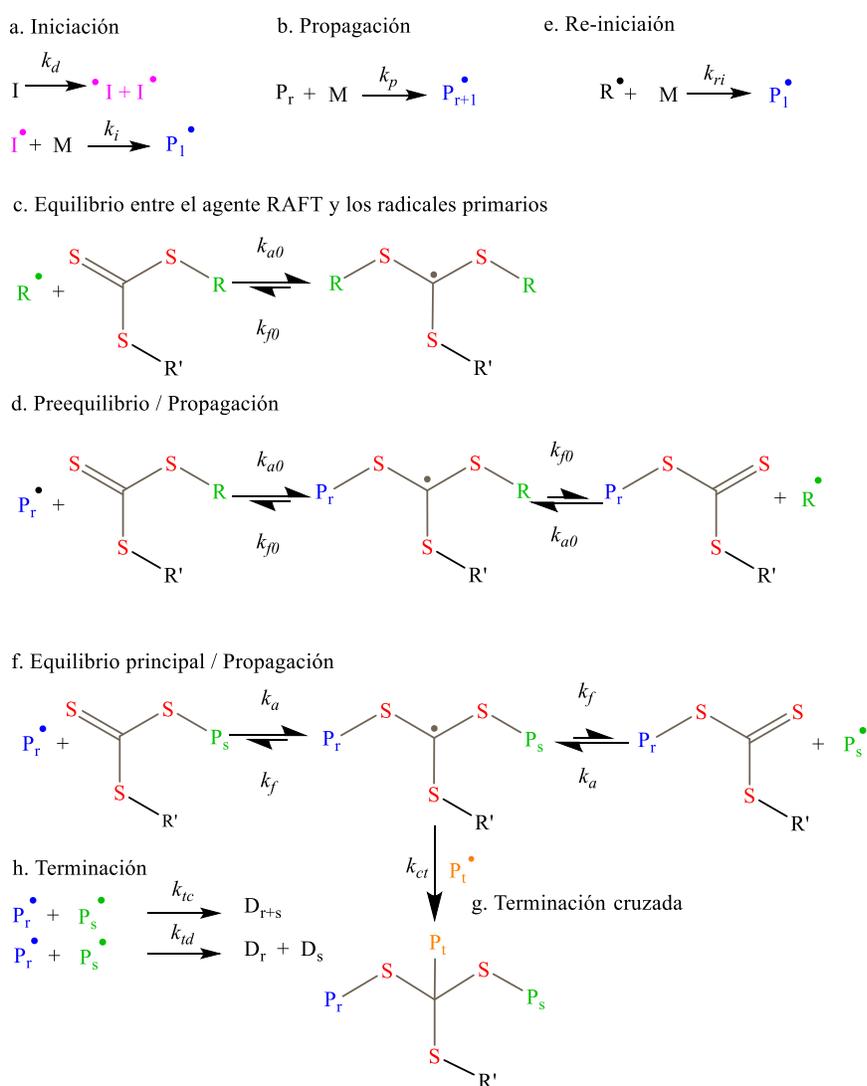


Figura 19. Mecanismo propuesto de la polimerización radicalica por transferencia de cadena de adición fragmentación reversible (RAFT).

La formación la formación rápida de un pre-equilibrio es esencial para asegurar el crecimiento de las cadenas propagantes por un corto periodo antes de ser convertido al estado durmiente. Además, la formación rápida de radicales salientes ($R\cdot$) asegura que la mayoría de las cadenas sean iniciadas casi simultáneamente, permitiendo la preparación de polímeros con distribuciones de peso molecular esbeltas. La concentración de radicales primarios derivados del iniciador térmico es significativamente más pequeña que la concentración de agente RAFT en solución (controlado por la relación $[agente\ RAFT]_0:[I]_0$), causando que muchas de las cadenas poliméricas sean iniciadas por los radicales R.

La propagación en la polimerización RAFT ocurre de una manera similar al mecanismo de radicales libres convencional por adición rápida de R al monómero generando las especies P_m . Las especies propagantes; sin embargo, no sufren preferentemente un evento de terminación, sino más bien una reacción de transferencia de cadena reversible con una cadena durmiente. El tiempo de vida del radical propagante es del orden de ~ 0.1 ms.⁶⁹ Esta escala de tiempo únicamente permite la adición de un monómero por ciclo de activación-desactivación. Una vez que el agente RAFT es convertido a especie durmiente, el pre-equilibrio se completa, estableciendo el equilibrio principal. Durante el equilibrio principal, un intercambio rápido de los grupos-finales ditioéster ocurre entre las especies intermediarias durmientes y las especies propagantes impartiendo una característica viviente en la reacción de polimerización. Por esto, bajo las condiciones de equilibrio, la fragmentación de las especies radicálicas intermedias a cualquiera de los dos brazos laterales, resulta en la producción de especies poliméricas estadísticamente iguales en longitud. Como sucede con todas las técnicas polimerización radicálicas controladas, los eventos de terminación no pueden ser enteramente suprimidos. Los dos eventos de terminación que están presentes en mayor grado en la polimerización por radicales libres, acoplamiento radicálico y desproporcionamiento, son también parte de la polimerización RAFT.⁷⁰

3.4.1. Características

En la polimerización RAFT, así como en otras técnicas de polimerización RDRP, el peso molecular del polímero se puede predeterminar con base en la estequiometría de la reacción. Las condiciones incluyen una razón elevada de $[agente\ RAFT]_0:[I]_0$ y la elección adecuada del

agente RAFT. El peso molecular promedio en número ($M_{n,teo}$), se puede obtener a partir de la **Ecuación 35**.

$$M_{n,teo}(g\ mol^{-1}) = \left[\left(\frac{[M]_0 M_{WM} X}{[\text{agente RAFT}]_0 + 2f[I]_0(1 - e^{-k_d t})(1 - \frac{f_c}{2})} \right) \right] + M_{WCTA} \quad (35)$$

Donde $[M]_0$, $[\text{agente RAFT}]_0$, M_{WM} , $M_{W\ agente\ RAFT}$, X , f y f_c representan la concentración inicial del monómero, la concentración inicial del agente RAFT, el peso molecular del monómero, el peso molecular del agente RAFT, la conversión, la eficiencia del iniciador y factor de acoplamiento ($f_c = 1$, 100% de terminación bimolecular por combinación; $f_c = 0$, 100% de terminación bimolecular por desproporción), respectivamente.

Para que una polimerización RAFT resulte exitosa depende de la selección del agente RAFT para los monómeros específicos y las condiciones de reacción. Se han propuesto protocolos para la selección del agente RAFT, de modo que las polimerizaciones de la mayoría de los monómeros presenten buen control en la adición, para proporcionar un retardo mínimo y una alta fracción de cadenas vivas. Las propiedades requeridas del agente RAFT se muestran en la **Figura 20**.

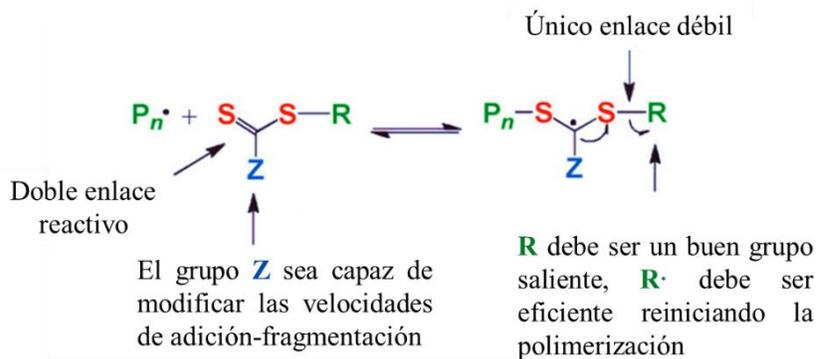


Figura 20. Propiedades para un agente RAFT efectivo.

Una amplia gama de compuestos a base de tiocarbonyl se han reportado para su uso en el proceso. La efectividad de un agente RAFT depende del monómero que se desee polimerizar y está determinada por las propiedades del grupo saliente radical **R** y el grupo activador **Z**. Para determinados agentes RAFT, tales como los ditiobenczoatos o algunos ditiocarbamatos, se ha observado una disminución de la velocidad de polimerización con

respecto a la polimerización análoga FRP que nos muestra un periodo de inhibición, seguido por un efecto retardante a medida que crece la concentración de dicho agente.⁶⁹

3.4.2. Estudios de RAFT con polímeros conteniendo grupos amino y PEGMA

En los últimos años, los copolímeros de tipo cepillo bien definidos que contienen cadenas laterales de PEG han mostrado un impacto científico creciente y se convirtieron en materiales versátiles en bio- y nanotecnología. Debido a sus propiedades únicas, como la solubilidad en la mayoría de los disolventes y la biocompatibilidad, se aplican como conjugados de fármacos poliméricos, resistentes a la contaminación biológica, modificadores de superficie, lubricantes, dispersantes y floculantes. La creciente demanda de copolímeros de tipo cepillo con estructura compleja y peso molecular predeterminado indica que solo los métodos contemporáneos de síntesis de polímeros como la polimerización radicalica con desactivación reversible pueden satisfacer el caso.⁷¹

Makuska *et al.*⁷² reportaron por primera vez la síntesis de copolímeros tipo cepillo en dibloque vía polimerización RAFT en el que las unidades repetitivas de ambos bloques son de metacrilato de poli(óxido de etileno)metil éter (otro nombre común para mencionar a los PEGMA) con diferentes longitudes de cadenas de PEO (PEO = PEG) pero con diferentes longitudes de cadenas de PEO (PEO_xMEMA, $x = 5, 9, 19, y 43$) (**Figura 21**). La polimerización RAFT de con cadenas cortas de PEO ($x = 5, 9$) fue controlable, lo que permitió alcanzar conversiones muy altas (más del 97%) de los monómeros y sintetizar polímeros tipo cepillo con baja dispersidad ($\mathcal{D} < 1.1$).

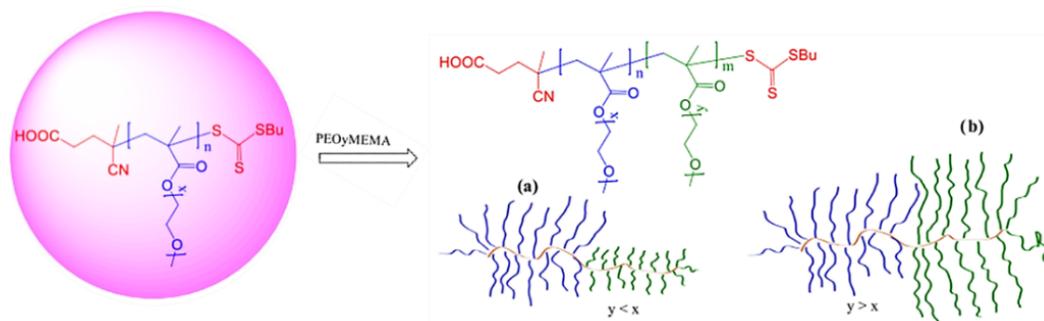


Figura 21. Ilustración gráfica de la posible extensión de la cadena de PPEO_xMEMA-CTA: a) por PEO_yMEMA con cadenas laterales de PEO más cortas; b) por PEO_yMEMA con cadenas laterales más largas de PEO.⁷²

La polimerización RAFT de PEO_xMEMA con cadenas largas de PEO ($x = 19, 43$) también fue controlable, pero la polimerización se detuvo en aproximadamente un 90% de conversión y los productos tuvieron una dispersidad ligeramente mayor ($D = 1.1-1.2$). El período de inducción de la polimerización RAFT de los metacrilatos de PEO fue directamente proporcional y las constantes de velocidad fueron inversamente proporcionales a la longitud de las cadenas laterales de PEO. El trabajo concluye que para obtener copolímeros tipo cepillo en dibloque con baja dispersidad mediante polimerización RAFT, primero se debe polimerizar el metacrilato con cadenas de PEO más cortas.

Por otra parte, McClellan *et al.*⁷³ reportaron la síntesis de una nueva familia de copolímeros en bloques de DMAEMA, DEAEMA o DPAEMA bien definidos vía polimerización RAFT para incorporar metacrilato de oligo(etilenglicol)metil éter (OEGMA) para promover la biocompatibilidad y la estabilidad coloidal y un bloque que responde al pH para la complejación de ácidos nucleicos (NA) y el escape endosomal (**Figura 22**). Todos los copolímeros en bloque fueron capaces de unirse a NA a valores de pH de 5 y 7 (donde las aminas terciarias estaban mayormente protonadas), mientras que los copolímeros no pudieron unirse efectivamente a NA a un pH de 9 (donde se protonaron < 2% de las aminas terciarias).

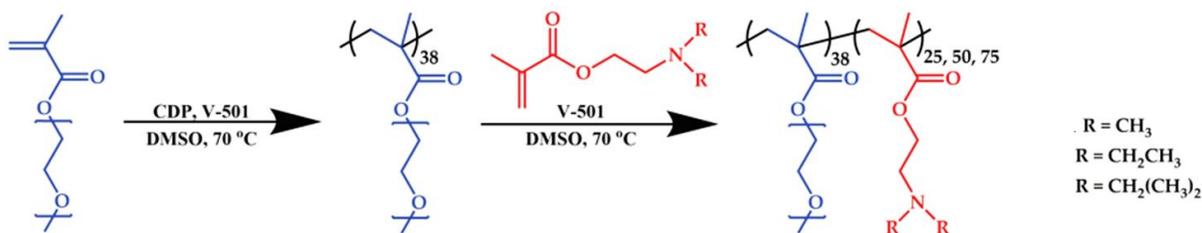


Figura 22. Esquema de la polimerización RAFT de OEGMA y la posterior extensión de la cadena con monómeros que contienen aminas terciarias para formar copolímeros dibloques sensibles al pH para el suministro de NA.

3.5. Remoción de contaminantes en agua residual

3.4.3.1. Contaminantes emergentes presentes en el agua residual

El término de contaminantes emergentes (CE) generalmente se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan

inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud.

Los CE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas; también incluyen la síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos ya existentes,⁷⁴ de los cuales existe información disponible limitada sobre el efecto que puede causar en la salud humana y en la ecología.⁷⁵ Entre los CE destacan contaminantes como fármacos, compuestos perfluorados, productos de cuidado personal, pesticidas, disruptores endócrinos y residuos de metales pesados, principalmente.

3.4.3.1.1. Caolín

El nombre de caolín se deriva del término chino "*Kauling*" que significa cresta alta, el nombre de una colina cerca de Jauchau Fu, China, donde este material se extrajo hace siglos para la cerámica. El principal constituyente, la caolinita, es un silicato de aluminio hidratado de la composición aproximada $2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.⁷⁶

Estructuralmente, el caolín consiste en láminas octaédricas de alúmina y láminas tetraédricas de sílice apiladas alternativamente y tiene la fórmula teórica $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$ y la composición teórica 46.54% SiO_2 , 39.5% Al_2O_3 , 13.96% H_2O . La forma de un cristal de caolín perfectamente ordenado es *pseudo*-hexagonal, pero el orden puede variar desde un alto grado, hasta un cristal mal ordenado donde la forma no es determinante.⁷⁷ La disposición de los átomos en el grupo de caolinita se muestra en la **Figura 23**.

Las propiedades eléctricas superficiales de caolín se han reportado con anterioridad. Se cree que la carga en los bordes se debe a la protonación/desprotonación de los grupos hidroxilo expuestos y depende del pH de la solución.⁷⁸ El caolín juega un papel importante en los estudios de floculación, ya que, funciona como un agente que simula la turbidez que podría existir en un sistema de agua residual.

El caolín presenta carga superficial negativa en un intervalo de pH de 3 a 14 (**Figura 24**), debido a la desprotonación de los grupos hidroxilo presentes en su estructura, lo cual es de interés para el proceso de floculación, ya que en agua se encuentra como una dispersión, al alcanzar su punto isoelectrico este comienza a sedimentar por sí solo.⁷⁹

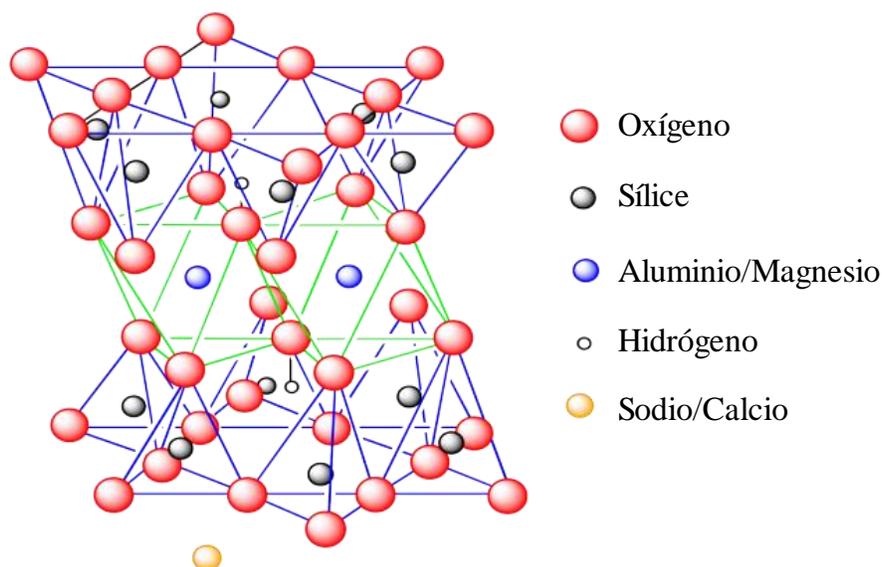


Figura 23. Esquema de la estructura química del caolín.⁷⁷

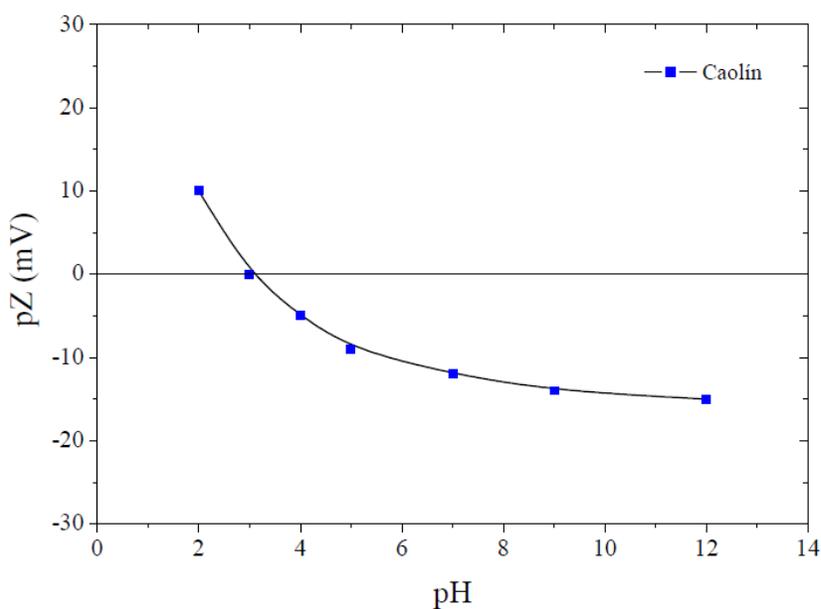


Figura 24. Estudio de Potencial Zeta (ζ) de caolín.⁷⁹

3.4.3.1.2. Metales pesados: Cadmio y Arsénico

Específicamente, la contaminación del agua por metales pesados ocasionada por vía antrópica y natural, está afectando drásticamente la seguridad alimentaria y salud pública.⁸⁰ Además se ha reportado la presencia de metales pesados y metaloides tales como mercurio, arsénico, plomo, cadmio, zinc, níquel y cromo en aguas residuales provenientes de algunas industrias o trabajo agrícola.⁸¹

a) Cadmio (Cd)

Uno de los metales pesados de interés es el cadmio, el cual forma parte de la composición natural de algunas rocas y suelos y provoca una liberación al medio ambiente cercana a 25,000 toneladas. Por otra parte, por vía antrópica las concentraciones en el ambiente pueden ser incrementadas considerablemente ya que es un metal ampliamente utilizado en la industria y productos agrícolas, y esto ha producido una alta demanda en su producción.⁸²

El cadmio es un elemento que en un medio acuoso puede formar compuestos complejos con una solubilidad baja; en medio ácido se encuentra el metal en una forma ionizada, mientras que a partir de un pH = 7 se observa un porcentaje significativo de estos compuestos hidrolizados (**Figura 25**).⁸³

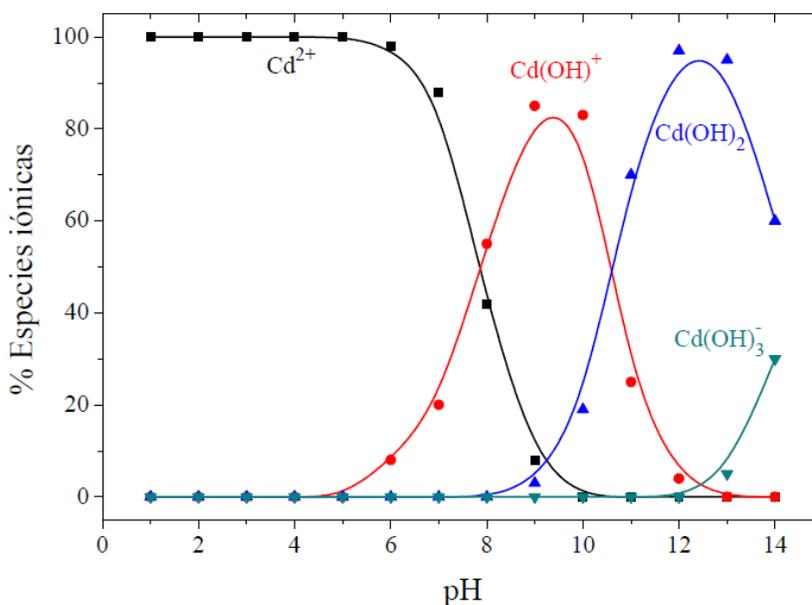


Figura 25. Diagrama de especiación del cadmio en agua.⁸³

En la **Figura 26** se observan algunos complejos de cadmio sintetizados a partir de compuestos como: sulfadimidina,⁸⁴ ácido etilendiaminetetraacético (EDTA)⁸⁵ y 2-piridil cetona benzoil hidracina⁸⁶ que contienen grupos funcionales amina, amida y/o carboxilo teniendo el papel de ligando que forman quelatos.

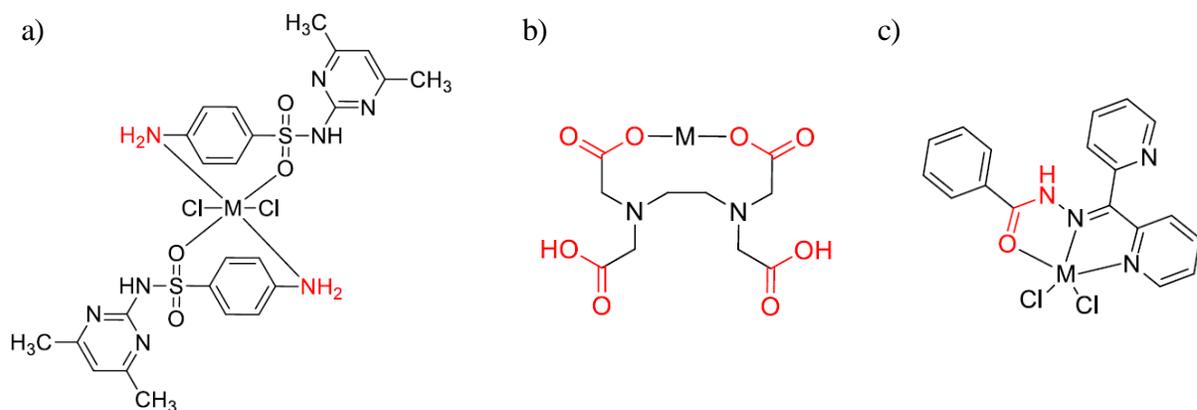


Figura 26. Complejos de cadmio: a) sulfadimidina,⁸⁴ b) EDTA⁸⁵ y c) 2-piridil cetona benzoil hidracina.⁸⁶

b) Arsénico (As)

La contaminación de agua por arsénico es de índole mundial y en las últimas décadas ha sido el objetivo principal de estudio de muchas investigaciones debido al impacto en materia de salud pública.

El arsénico se ha utilizado como medicamento y veneno desde hace aproximadamente 4000 años. Los efectos tóxicos de los compuestos que contienen arsénico están bien documentados. La toxicología del arsénico en el ser humano es bien conocida y la ingestión de tan solo 100 mg puede dar como resultado un envenenamiento severo. Una concentración de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ es suficiente para contribuir a varios trastornos como el de piel, vejiga y otros cánceres. No hace mucho tiempo la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, (EPA) redujo el nivel máximo permitido de arsénico en agua potable a 10 ppb.⁸⁷

El arsénico inorgánico es un metaloide ampliamente distribuido en el ambiente como componente natural en rocas sedimentarias, rocas volcánicas y en aguas geotérmicas y en

algunos casos, es dispersado durante actividades antropogénicas. En el medio natural, el arsénico se encuentra en compuestos de azufre y óxidos, y se distribuye a través del agua como un proceso milenario de la erosión de las rocas y el suelo. El agua es uno de los principales medios de transporte de arsénico en el ambiente. Su presencia predomina en lugares con actividad geotérmica.⁸⁸

El arsénico generalmente existe en la forma inorgánica en los abastecimientos de agua. Es más estable en los estados de oxidación (V), (III), (-III) y (0). Cuando el As se encuentra en estado de oxidación (V), se pueden presentar las siguientes especies pentavalentes: AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , y H_2AsO_4^- . Para el caso del estado de oxidación (III), las especies que se pueden encontrar son AsO_3^{3-} , $\text{As}(\text{OH})_3$, y $\text{As}(\text{OH})_4^-$. Se sabe que el pH determina la especie predominante (arseniato o arsenito); el H_3AsO_3 existe en un intervalo de 0 a 9, y el H_3AsO_4 predomina en un intervalo de 0 a 2.5.⁸⁹ En la **Figura 28** se muestran los diagramas de especiación para As (III) y As (V).

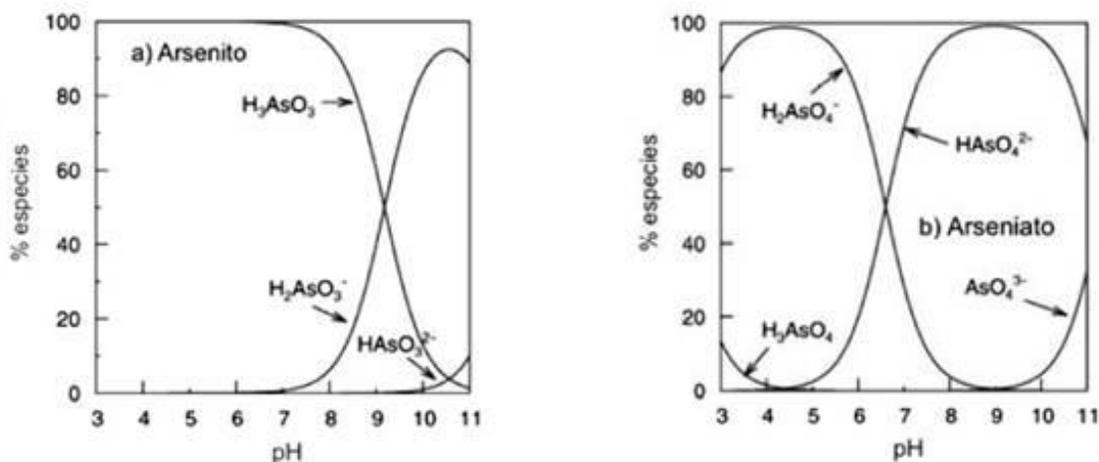


Figura 27. Diagramas de especiación de a) arsenito y b) arseniato en función del pH.¹¹

El arsénico, en forma soluble, generalmente se encuentra en estado de oxidación (III) y (V), siendo los únicos estados probables que pueden ser encontrados en abastecimientos de agua potable. En México, el agua subterránea representa una fuente importante de abastecimiento para la sociedad, ya que su utilización abarca la agricultura, la industria y el consumo humano. Se ha detectado la presencia de As en cuerpos de agua utilizados para el abastecimiento de la

población en regiones como: la Comarca Lagunera, San Luis Potosí, Guanajuato, Hidalgo, Morelos, Zacatecas y Chihuahua (**Figura 28**). En estos lugares se alcanzan concentraciones superiores a lo señalado por la NOM-127-SSA1-1994, que a partir del año 2005 es de 0.025 mg L^{-1} (0.025 ppm).⁹⁰

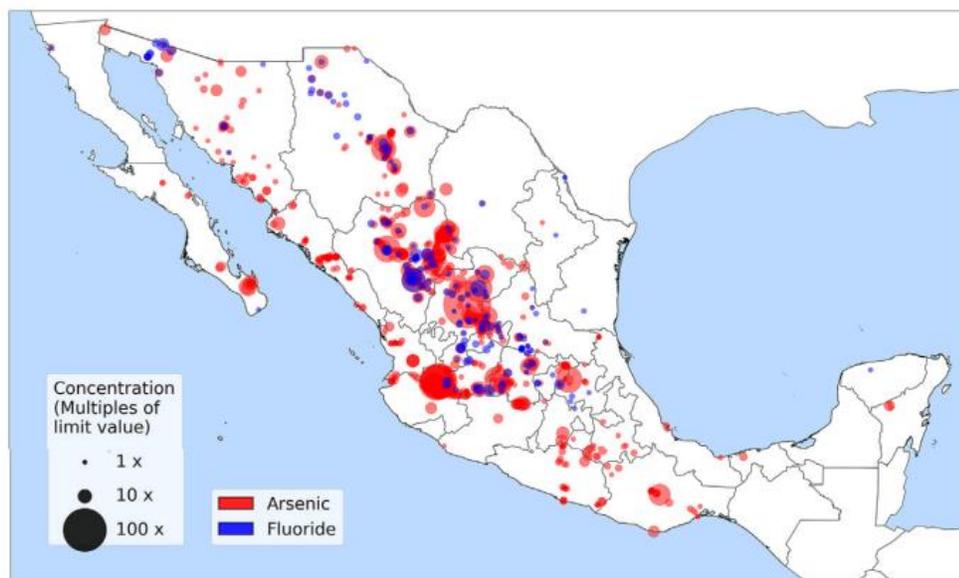


Figura 28. Co-ocurrencia de arsénico (rojo) y flúor (azul) en México. El tamaño del marcador es proporcional al número de veces que ese sitio excede el límite de seguridad. Solo se muestran los sitios en o por encima del límite ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ para As; $1500 \mu\text{g L}^{-1}$ para F).⁸⁷

3.4.4.2. Aplicación de polímeros conteniendo TAMAs como fluculantes

En base a la necesidad demandante mencionada anteriormente, Dang *et al.*⁹¹ realizaron recubrimientos con materiales inteligentes utilizando una mezcla de copolímeros aleatorios a base de metacrilato de dodeilo (DMA), metacrilato de 3-(trimetoxisilil) propilo (TMSPMA) y DMAEMA y en nanopartículas de SiO_2 (NPSiO_2) en diferentes sustratos (tela de algodón, papel filtro y espuma de poliuretano).

La tela de algodón recubierto de copolímero/ SiO_2 exhibió un comportamiento *in situ* sensible al pH, haciendo que la solución ácida se propagara completamente sobre su superficie, mientras que las soluciones básicas y neutras permanecieron sin cambios en su forma (**Figura 29**). Estos materiales modificados se aplicaron como surfactantes en procesos de separación de

aceite en agua, agua en aceite y aceite en emulsiones acuosas, así como la absorción y liberación (*in situ* y *ex situ*) de aceite a través de cambios de pH en el medio.⁹¹

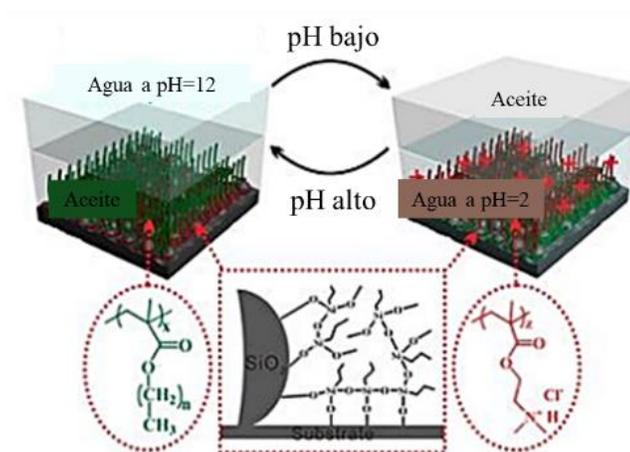


Figura 29. Mecanismo de respuesta esquemática del recubrimiento inteligente.⁹¹

Por otra parte, Liu *et al.*⁹² sintetizaron copolímeros aleatorios lineales e hiperramificados a base de *N*-isopropilacrilamida (NIPAM) y clorhidrato de metacrilamida de 2-aminoetilo (AEMA) vía FRP y RAFT, respectivamente (**Figura 30**). Los polímeros hiperramificados sintetizados con grupos colgantes que contienen aminas primarias, se probaron como floculantes para la separación sólido-líquido de la suspensión de la arcilla de caolinita.

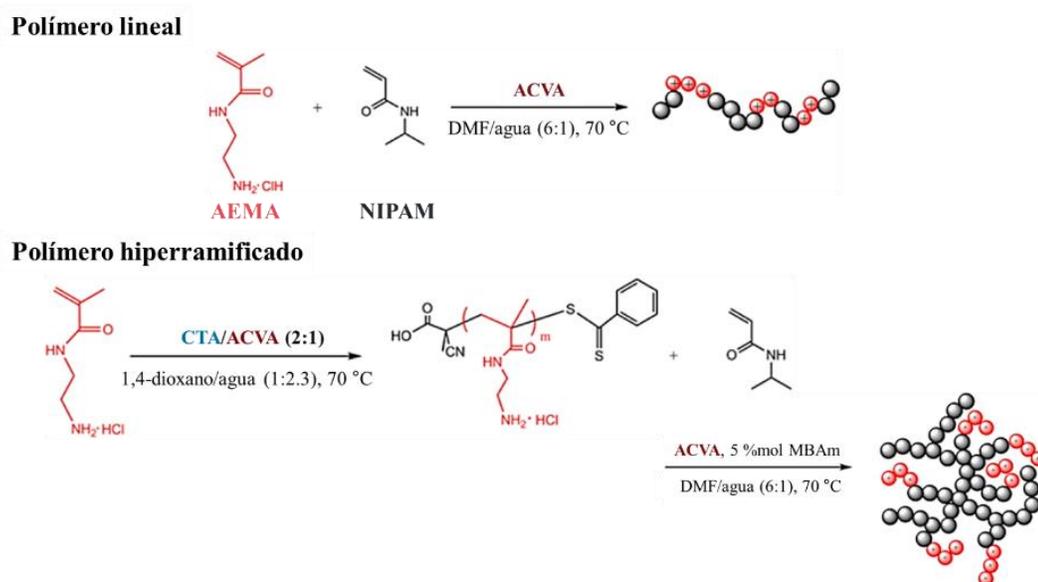


Figura 30. Síntesis de copolímeros lineales e hiperramificados de poli(AEMA)-*b*-poli(NIPAM).⁹²

Para este sistema se estudiaron los efectos de la temperatura, la densidad de carga del polímero y la arquitectura del polímero en la floculación de partículas. Las suspensiones tratadas con los polímeros hiperramificados a base de aminas sensibles a la temperatura mostraron una separación notable de las partículas finas a una dosis baja de polímero (10 ppm) y a temperaturas de 40 °C.

En comparación con otros polímeros estudiados, tales como homopolímeros y copolímeros lineales e hiperramificados, los copolímeros hiperramificados conteniendo aminas mostraron una mejor remoción de partículas a 40 °C, mostrando la formación de un agregado sedimentado correspondiente a las arcillas floculadas (**Figura 31**). Este fenómeno de separación sólido-líquido se debe a las interacciones hidrofóbicas de los segmentos de PNIPAM o de la captura de partículas libres debido a la exposición de cargas positivas superficiales a temperaturas superiores a la LCST.⁹²

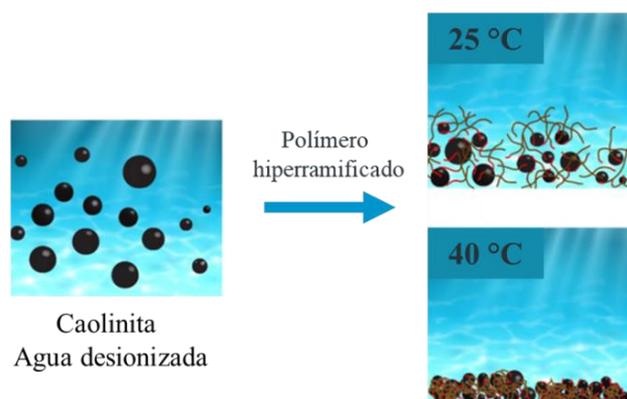


Figura 31. Mecanismos representativo de floculación de los copolímeros de poli(AEMA)-*b*-poli(NIPAM) a 40 °C.⁹²

3.6. Hipótesis

Con la información cinética se tendrá la capacidad de ajustar la composición, estructura química, la longitud de la cadena principal y las cadenas laterales en los copolímeros, generando sistemas agregados con estabilidad coloidal, así como también la sensibilidad a un estímulo externo (ΔpH), haciendo posible su aplicación como floculantes en el tratamiento de agua residual.

IV. EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, solventes y gases

4.1.1. Reactivos

Metacrilato de butilo (BMA), metacrilato de 2-(*N,N*-dietilamino)etilo) (DEAEMA), metacrilato de 2-(*N,N*-dimetilamino)etilo (DMAEMA), Metacrilato de 2-etoxietilo (EEMA₁), metacrilato de poli(etilenglicol)metil éter (PEGMA_n) con peso molecular de 500 y 1100 g mol⁻¹ ($n = 9$ y 23 unidades de PEG), 4,4'-azobis (ácido cianoaléxico) (ACVA 98%, Sigma Aldrich), hidruro de sodio (NaH, 60% en aceite mineral, Aldrich), disulfuro de carbono (SC₂, anhidro ≥99%, Sigma Aldrich), yodo metálico (I), tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃), sulfato de magnesio (MgSO₄), caolín (Formula lineal ~ Al₂Si₂O₅(OH)₄, Sigma-Aldrich).

4.1.2. Solventes

Acetona (99.6%, Fermont), agua desionizada, cloroformo deuterado (CDCl₃ 99.8% deuterio, Sigma Aldrich), diclorometano (DCM, 99.9%, Fermont), etanol (99.8%, Sigma Aldrich), *n*-hexano (Fermont), éter etílico anhídrido (99.9%, Fermont), 1-dodecanotiol (DoSH, ≥ 98%, Sigma Aldrich), acetato de etilo (EtOAc, 99%, Sigma Aldrich), *tert*-butanol (ACS reagent, ≥ 99.0%, Sigma Aldrich).

4.1.3. Gases

Nitrógeno (N₂, 99.997 % alta pureza, Infra), argón (Ar, 99.998 % alta pureza, Infra).

4.2. Equipos

- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear (NMR, Bruker NanoBay 400 MHz, magneto Ascend y Bruker 500 MHz Avance III HD con Bruker BBO H&F CryoProbe).
- Cromatógrafos de permeación de gel:

- a) Waters con detectores Wyatt Technology; el equipo consta de columnas en serie Shodex Asahipak (GF-IG 7B, GF-510 HQ, GF-310 HQ), bomba HPLC 515 Waters, desgasificador Waters, dispersor de luz con 18 detectores a diferentes ángulos ($\lambda=633$ nm, Dawn DSP, Wyatt Technology), módulo de control de temperatura Waters. Las condiciones de operación se llevaron a cabo en metanol filtrado con membranas de teflón de $0.02 \mu\text{m}$ de diámetro de poro, la velocidad de flujo de 0.3 mL min^{-1} , con tiempo de elución de 85 min a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, las muestras se prepararon a una concentración de solución de 20 mg mL^{-1} .
- b) Waters[®] ACQUITY[®] Advanced Polymer Chromatography[™] System; el equipo consta de columnas en serie de 125 y 450μ (intervalo de pesos moleculares de 1000 a $400\,000 \text{ g mol}^{-1}$), bomba isocrática, detector de índice de refracción. Las condiciones de operación se llevaron a cabo en THF grado HPLC filtrado con membranas de teflón de $0.02 \mu\text{m}$ de diámetro de poro, la velocidad de flujo de 0.3 mL min^{-1} , con tiempo de elución de 15 min a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, las muestras se prepararon a una concentración de solución de 20 mg mL^{-1} . Los pesos moleculares se reportan en relación con PEG de 238 a $217\,000 \text{ g mol}^{-1}$ para la calibración de las columnas.
- c) Agilent Technologies HPLC 1100; el equipo consta de columnas PL-Gel (10^3 , 10^5 , and 10^6 \AA), detector de índice de refracción. Las condiciones de operación se llevaron a cabo en THF grado HPLC filtrado con membranas de teflón de $0.02 \mu\text{m}$ de diámetro de poro, la velocidad de flujo de 1 mL min^{-1} , con tiempo de elución de 28 min a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, las muestras se prepararon a una concentración de solución de 1 mg mL^{-1} . Se usaron estándares de poliestireno (de 162 a $3\,900\,000 \text{ g mol}^{-1}$) para la calibración de la columna sin corrección de Mark-Houwink. Los pesos moleculares se reportan en relación con el poliestireno.

- Equipo de dispersión de luz dinámica (DLS), ZetaSizer (Nano-ZS) nano series, Malvern Instruments. Modelo: ZEN3690 (Láser rojo de 630 nm). Medición de dispersión con detector a 90° del láser.
- Equipo de liofilización, Freeze DrySystem/ Freezone 4.5 LABCONCO.
- Colorímetro portátil DR/890 (HACH, Loveland, CO, EE. UU.) con haz de luz a una altura de 5 mm y un intervalo de longitud de onda de 420, 520, 560, 610 nm.
- Espectrofotómetro de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, Optima 8300, PerkinElmer).

4.3. Purificación de monómeros

En un primer paso, se purificó BMA, DMAEMA y DEAEMA por destilación al vacío antes de usarse, a 50 °C y 30 mmHg. Los monómeros de EEMA, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ se hicieron pasar por una columna de alúmina neutra. Los monómeros mencionados permanecieron en refrigeración antes de su uso.

4.4. Alcohólisis de monómeros con grupos amino

Fue necesario realizar estudios para monitorizar la evolución de la transesterificación de DEAEMA y DMAEMA en etanol a 4 h. Los monómeros con grupos amino se disolvieron por separado en etanol con una concentración de 0.5 M (concentración máxima en los copolímeros). El tiempo inicial de la reacción se registró una vez que se inyectó el monómero en el etanol a 70 °C. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos, se concentraron y diluyeron en CDCl₃ para el análisis inmediato por RMN ¹H.

Para determinar la alcohólisis de DEAEMA y DMAEMA se cuantificó el grado de alcohólisis relativa (A_r) mediante la **Ecuación 36**

$$A_r(\%) = \frac{\int H_\varphi}{\int H_\varphi + \int H_4} \times 100 \quad (36)$$

Donde φ y χ denotan la integración de las señales de hidrógeno de etileno del 2-(dietilamino)etanol ($\text{HO-CH}_2\text{CH}_3$) y los hidrógenos de oximetileno ($-\text{CH}_2\text{OOC}-$) de DEAEMA, respectivamente.

4.5. Síntesis de homopolímeros de DMAEMA, EEMA, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ vía FRP

Dentro de la primera etapa, se llevaron a cabo las homopolimerizaciones de los monómeros de DMAEMA, EEMA₁ y PEGMA₂₃ mediante una reacción de polimerización en solución siguiendo una cinética por radicales libres, con el fin de conocer las condiciones de polimerización óptimas para el sistema.

Las síntesis se llevaron a cabo en etanol como solvente, a 70 °C. A continuación se describe a detalle el procedimiento: en un matraz de fondo redondo de tres bocas (100 ml), se adicionaron los monómeros de interés variando la relación molar $[\text{M}]_0:[\text{ACVA}]_0$, disueltos completamente en un volumen total de 40 mL de etanol, respectivamente. Se colocó dentro de la mezcla de reacción un agitador magnético, un termómetro digital y se utilizaron tapones de hule para sellar el matraz, se colocó la mezcla de reacción en un sistema de atmósfera inerte con burbujeo de nitrógeno, durante 30 min, bajo agitación moderada y constante, sumergido el matraz en un baño de aceite mineral previamente calentado a 70 °C. Simultáneamente se disolvió el iniciador ACVA en 20 mL de etanol, respectivamente para cada homopolímero y estos se adicionaron a la solución precalentada en el matraz de fondo redondo por medio de inyección a través del tapón de hule asegurándose de no introducir oxígeno al matraz. A partir de la adición del iniciador a la mezcla de reactivos se inició el conteo del tiempo de reacción, el cual fue de 180 min. Concluido el tiempo de reacción, el matraz se retiró del baño de aceite y se colocó en un recrystalizador de vidrio conteniendo agua y hielo.

Purificación y secado

Las soluciones obtenidas de la síntesis se concentraron a presión reducida por 30 min, para retirar el exceso de solvente de la reacción.

La purificación de los homopolímeros obtenidos de DMAEMA y EEMA se realizaron mediante la precipitación por solvente orgánico (*n*-hexano en frío). La solución concentrada se

dispersó con unas gotas de DCM y se vertió gota a gota en un vaso de precipitados conteniendo *n*-hexano en frío (siendo este cinco veces mayor el volumen de la solución de homopolímero) manteniendo una agitación magnética vigorosa y constante durante 10 min. Posteriormente, el sobrenadante turbio se centrifugó a 3000 rpm por un tiempo de 10 min. Después de centrifugar, los materiales precipitados se sometieron a 4 ciclos más de lavado/precipitado cada uno. Finalmente, los homopolímeros puros se secaron en un horno de vacío a 30 °C por 48 horas.

La purificación de los homopolímeros de PEGMA₂₃ se realizó mediante diálisis en agua desionizada, con una membrana MWCO de 12-14 kDa por ocho días con agitación magnética constante, haciendo 3 cambios de agua diarios. Los productos dializados se liofilizaron. Finalmente, el producto se almacenó a una temperatura de -10 °C.

4.6. Estimación del coeficiente de velocidad aparente ($k_p / \langle k_t \rangle^{1/2}$)

Se usó la ecuación reportada por Xiao *et al.*⁴⁶ (**Ecuación 1**) para estimar el coeficiente de velocidad aparente ($k_p / \langle k_t \rangle^{1/2}$). La estimación del coeficiente ($k_p / \langle k_t \rangle^{1/2}$) se obtiene por medio de un ajuste lineal de la Ecuación 1 a los datos experimentales obtenidos para cada concentración inicial de iniciador.

4.7. Síntesis de copolímeros vía FRP

Los estudios cinéticos se realizaron bajo la síntesis de poli(DEAEMA-*co*-EEMA₁), poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃), poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉), poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃) y poli(BMA-*co*-PEGMA₉). Estos sistemas se sintetizaron mediante polimerización en solución variando las composiciones de alimentación de monómeros (relaciones molares 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 90:10) usando etanol. Por ejemplo, 50:50 %mol (0.786 g; 2.50 g) (DMAEMA/PEGMA₉), se usó la entrada de gas nitrógeno para eliminar el oxígeno durante 30 min. Posteriormente, se inyectó en el sistema un 10% en moles de iniciador ACVA con respecto a los monómeros disueltos en etanol (20 mL) cuando se alcanzó la temperatura de polimerización deseada. Se dejó la copolimerización durante 90 min a 70 °C. Se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos usando una jeringa desgasificada. La reacción se detuvo

introduciendo las muestras en un baño de agua fría y se calcularon la conversión de monómero mediante espectroscopia de RMN ^1H .

Los productos obtenidos de la síntesis de poli(DEAEMA-*co*-EEMA₁), poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) y poli(BMA-*co*-PEGMA₉) se purificaron con ciclos de lavado/precipitado con *n*-hexano frío (esto es cinco veces el volumen de la solución de polímero). El ciclo "*disolver/precipitar*" se realizó de 6 a 8 veces para cada muestra, con el fin de eliminar completamente el monómero residual.

Los copolímeros puros se secaron en un horno de vacío a 30 °C durante 48 h. Los productos de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃), poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) y poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃) se purificaron por diálisis en agua desionizada ligeramente ácida (pH = 4.5-5), con una membrana MWCO de 12-14 kDa durante 7 días con agitación magnética constante, con tres cambios de agua diarios. Finalmente, los productos dializados se liofilizaron y el producto puro se almacenó a una temperatura de -10 °C.

4.8. Estimación de relaciones de reactividad

Para los estudios cinéticos de los sistemas de poli(DEAEMA-*co*-EEMA₁), poli(DEAEMA-*co*-MMA), poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃), poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉), poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃) y poli(BMA-*co*-PEGMA₉) se variaron las fracciones molares en la alimentación de los monómeros desde 0.0 hasta 1.0.

Para la estimación de las relaciones de reactividad, se siguieron varios métodos numéricos lineales y no lineales. No obstante, los métodos lineales (como Fineman-Ross⁵⁵ y Kelen-Tüdös)⁵⁶ no se utilizaron para estimar las relaciones de reactividad finales, ya que se ha demostrado que son técnicas estadísticamente inapropiadas;⁹³ sin embargo, se utilizaron para estimar los valores iniciales requeridos para los métodos no lineales. Es importante señalar que las técnicas de estimación lineales se han utilizado principalmente en estimaciones ya reportadas de las relaciones de reactividad de los sistemas que contienen TAMAs a conversiones bajas.^{22,94-}

Aunque el cambio en la composición del comonomero se siguió en función del tiempo de reacción, solo los datos de conversión baja (< 20%.) se utilizan para evitar reacciones secundarias provenientes de la transesterificación de los monómeros TAMA que dan como resultado un proceso de terpolimerización en conversiones medias y altas, como se discutirá más adelante. Las relaciones de reactividad de conversión baja se estimaron utilizando dos métodos numéricos no lineales: Tidwell-Mortimer (TM)⁵⁹ y el método de mínimos cuadrados no lineales (*NLLS*). En el método *NLLS*, las relaciones de reactividad para la Ecuación de Mayo-Lewis (**Ecuación 10**) se estimaron usando la función de minimización *fmincon* en Matlab 2015a,⁹⁸ y la función objetivo definida por la **Ecuación 37**:

$$\min \sum_{i=1}^n \left(F^P(f_i) - F^M(f_i) \right)^2 \quad (37)$$

s.t.

$$r_1, r_2 \geq 0$$

$$r_1, r_2 \in R$$

Aquí, $F_i^P(f_i)$ denota la composición de copolímero predicha de i en la composición inicial del monómero i , y $F_i^M(f_i)$ es la composición de copolímero medida de i en la composición inicial del monómero i . El coeficiente de determinación, denotado R^2 , se calculó de acuerdo con la **Ecuación 38**:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{Res}}{SS_{Tot}} \quad (38)$$

$$SS_{Res} = \sum_{i=1}^n \frac{\left(F_1^P(f_i) - F_1^M(f_i) \right)^2}{n-1} \quad (39)$$

$$SS_{Tot} = \sum_{i=1}^n \frac{\left(F_1^P(f_i) - \widehat{F}_1^M \right)^2}{n-1} \quad (40)$$

En un modelo no lineal, la covarianza-varianza de las razones de reactividad ($\hat{\beta}_p$) se estima mediante la **Ecuación 41**:

$$\text{var } \hat{\beta}_p = SS_{\text{Res}} \sqrt{\left\{ \left(J^T J \right)^{-1} \right\}_{pp}} \quad (41)$$

donde J es la matriz de derivadas del modelo no lineal con respecto a los parámetros (similar a la matriz Jacobiana del sistema) y $\left\{ \left(J^T J \right)^{-1} \right\}_{pp}$ es igual al p -ésimo término de la diagonal en la matriz. Cada elemento de J viene dado por:

$$J_{ij} = \frac{\partial F(x_i, \beta)}{\partial \beta_j} \quad (42)$$

Para esto, se llevaron a cabo copolimerizaciones a bajas conversiones (aproximadamente < 20%) en varias composiciones de alimentación (90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 %mol) de monómeros. Posteriormente, se determinó la composición de cada copolímero por medio del análisis de RMN ^1H y se aplicaron las metodologías respectivas, mencionadas en los antecedentes, para cada método de estimación.

4.9. Evolución de la composición del copolímero con conversión.

En este trabajo se predice la concentración de monómero remanente *versus* la conversión (X_{global}) utilizando las expresiones reportadas por Guerrero-Sánchez *et al.*⁹⁹

$$\frac{d[M_1]}{dX} = \frac{([M_1]_0 + [M_2]_0)}{1 + \left(\left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \right) \frac{[M_1] + r_2 [M_2]}{[M_2] + r_1 [M_1]} \right)} \quad (43)$$

$$\frac{d[M_2]}{dX} = \frac{([M_1]_0 + [M_2]_0)}{1 + \left(\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \frac{[M_2] + r_1 [M_1]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right)} \quad (44)$$

donde $[M_1]_0$ y $[M_2]_0$ son las concentraciones iniciales y $[M_1]$ y $[M_2]$ las concentraciones instantáneas de los dos monómeros. La composición de comonómero correspondiente se obtiene mediante la **Ecuación 45 y 46**:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (45)$$

$$f_2 = 1 - f_1 \quad (46)$$

4.10. Síntesis del agente de transferencia RAFT: 4-((dodeciltio) carbonotioil) ácido 4-cianopentanóico (CDP).

Para la síntesis del agente RAFT se siguió la metodología establecida por Moad *et al.*¹⁰⁰ Se goteó cuidadosamente 15.4 g de 1-dodecanotiol (76 mmol) a una suspensión en agitación constante de NaH (60% en aceite mineral, 3.15 g, 79 mmol) en 150 mL de Et₂O seco a una temperatura entre 5 y 10 °C. Se observó una evolución fuerte de hidrógeno en la solución, donde el NaH grisáceo se tornó en una suspensión espesa y blanca de dodecanotiolato de sodio.

Después de 60 min, la mezcla de reacción se enfrió a 0 °C y se añadió gota a gota el CS₂ (6 g, 79 mmol). La solución se dejó en agitación durante una hora para proporcionar un precipitado amarillo espeso de S-doceciltritiocarbonato de sodio amarillo.

La solución se filtró para eliminar el NaH residual, el producto filtrado se lavó con 150 mL de Et₂O seco. La mezcla se purgó con argón y se dejó en agitación durante 30 min, posteriormente se añadieron 4.4416 g de yodo metálico (I_(s)), (0.035 mol) y se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Los precipitados formados de NaI insolubles en éter etílico se eliminaron por filtración y se lavaron usando una solución acuosa de Na₂S₂O₃ 1 M para eliminar el I_(s) sin reaccionar.

El producto orgánico se secó usando MgSO₄, y el solvente residual se eliminó a presión reducida dando como resultado el disulfuro bis-(dodecil-sulfaniltiocarbonil), un polvo amarillo-naranja.

Posteriormente, una solución ACVA (12.61 g, 0.045 mol) y disulfuro bis-(dodecilsulfaniltiocarbonil) (16.46 g, 0.030 mol) en acetato de etilo (200 mL) se calentó a reflujo durante 24 h. La solución se lavó con agua (3×100 mL) para eliminar el ACVA sin reaccionar, y se concentró a presión reducida. El producto se purificó usando cromatografía de columna instantánea (eluyente DCM: *n*-hexano = 3:7), y eliminando el disolvente se obtuvo como resultado 4-((dodeciltio) carbonotioil) ácido 4-cianopentanóico (CDP).

4.11. Síntesis de homopolímeros de DEAEMA, DMAEMA, EEMA₁, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ vía RAFT

De manera análoga a la síntesis vía FRP, los homopolímeros se sintetizaron en etanol como solvente, a 70 °C. A continuación se describe a detalle el procedimiento: en un reactor enchaquetado de tres bocas (100 ml), se adicionaron los monómeros de interés y el agente de transferencia RAFT (CDP) variando la relación molar de monómero, CDP e iniciador $[M]_0:[CDP]_0:[I]_0$, disueltos completamente en un volumen total de 50 mL de etanol, respectivamente.

Para que la agitación fuera constante, se empleó agitación magnética dentro de la mezcla de reacción, se colocó la mezcla de reacción en un sistema de atmósfera inerte con burbujeo de argón, durante 30 min. Simultáneamente se disolvió el iniciador ACVA en 10 mL de etanol, respectivamente para cada homopolímero y estos se adicionaron a la solución precalentada en el reactor por medio de inyección asegurándose de no introducir oxígeno al matraz. A partir de la adición del iniciador a la mezcla de reactivos se inició el conteo del tiempo de reacción, el cual fue de 24 a 48 h. La purificación se llevó a cabo tal y como se describe para la polimerización por FRP de cada homopolímero.

4.12. Síntesis de copolímeros vía RAFT

La síntesis de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉), poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) y poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) se llevaron a cabo vía RAFT en solución de etanol a 70 °C, siguiendo la metodología modificada de Klimkevicius y Makuska.⁷²

En un reactor enchaquetado se colocaron los monómeros de interés variando las composiciones de alimentación de monómeros (relaciones molares 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 90:10) y el agente RAFT (CDP) variando la relación molar $[M]_0:[CDP]_0:[I]_0$. Por ejemplo, para el sistema de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) sintetizado bajo una relación molar $[M]_0:[CDP]_0:[I]_0 = [500:10:1]$ se añadieron al reactor 103 mL de etanol, los monómeros (por ejemplo: en un relación en 50:50 % mol, 1.61 g; 9.55 g) (DEAEMA:PEGMA₂₃) y el CDP (0.14 g). La mezcla de reacción se burbujeó 30 min antes de inyectar en el sistema 1% mol de iniciador ACVA (0.001 g) con respecto a los monómeros disueltos en etanol, esto una vez que se alcanzó la temperatura de polimerización deseada. Además, se mantuvo la agitación magnética a 350 rpm durante 24-48 h a 70 °C. Cabe mencionar que la $[M]_0$ en solución fue menor al 20% p/p para todos los casos de copolímeros sintetizados. La purificación se llevó a cabo tal y como se describe para la polimerización por FRP de cada copolímero. El sistema de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) también se sintetizó en *tert*-butanol, bajo las condiciones ya mencionadas.

4.13. Caracterización de homo- y copolímeros

4.13.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

Por esta técnica de caracterización fue posible calcular la conversión y composición de los homo- y copolímeros. Todos los análisis se realizaron a 30 °C con 100 scans para las resonancias de 400 MHz y 500 MHz.

Las muestras se prepararon disolviendo 20 mg de muestra en CDCl₃. Las mediciones se realizaron en tubos de resonancia Wilmad de precisión para 400 MHz, conteniendo para cada análisis 0.7 mL de muestra en solución. El desplazamiento químico de las señales se calibró mediante el patrón de tetrametilsilano (TMS). Los espectros de hidrógeno fueron procesados con el paquete informático ACD/D+H NMR Viewer 12.01 (Advanced Chemistry Development, 2008).

4.13.2. Cromatografía de permeación de gel

Este método se utilizó para obtener el peso molecular y dispersidad de los homo- y copolímeros sintetizados vía FRP y RAFT en etanol a 70 °C. Los resultados reportados son los

pesos moleculares obtenidos mediante el uso de tres equipos de cromatografía bajo diferentes condiciones de operación, enlistados en la sección 4.2. Se utilizó el software *Peak Fit* (versión 4.12, *Seasolve*) para desconvolucionar las curvas de GPC.

4.13.3. Dispersión de luz dinámica (DLS) y Potencial Zeta (ζ).

Mediante la técnica de Dispersión de luz dinámica (DLS) y Potencial Zeta (ζ) se obtuvo el diámetro hidrodinámico (D_h), el índice de polidispersidad (PDI) y la carga superficial de los polímeros dispersos a una concentración de 2 mg mL^{-1} . Las dispersiones se analizaron en una celda capilar DTS1060 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Los datos se obtuvieron a diferentes valores de pH ajustando con HCl (0.1 M) y NaOH (0.1 M) en un intervalo de pH de 3 a 10. Los datos se adquirieron por triplicado. Se evaluó la intensidad de dispersión y D_h correspondiente a cada temperatura utilizando la ecuación de Stokes-Einstein para esferas.

4.14. Evaluación de copolímeros como floculantes

4.14.1. Preparación de muestras

4.14.1.1. Soluciones de polímeros

Para evaluar los copolímeros sintetizados como floculantes, se probaron los copolímeros sintetizados de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) en *tert*-butanol variando las relaciones molares de monómeros (30:70, 50:50 y 70:30 % mol) DEAEMA:PEGMA₉, respectivamente. Se prepararon soluciones de polímero a una concentración de 5000 ppm en agua desionizada a un pH = 4.5 dejándose en agitación durante 24 h, para posteriormente ser usadas en las pruebas de floculación.

4.14.2. Dispersiones de caolín

Los estudios de floculación de caolín se realizaron para evaluar el desempeño de los polímeros en el proceso de floculación. Se prepararon dispersiones de caolín de 50 ppm en agua desionizada a diferentes pH (4, 7 y 9) y temperatura ambiente, usando un sistema de ultrasonido (50HT, VWR) operante a 50/60 Hz y agitación magnética por 24 h.

4.14.3. Soluciones de arsénico (III) y (V)

Las soluciones estándar de arsénico se prepararon con arseniato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) para la especie As (V) y trióxido de arsénico (As_2O_3) para la especie As (III) según lo reportado por W. Conway.¹⁰¹ Todas las soluciones utilizadas para los experimentos de remoción de arsénico se prepararon a partir de las soluciones madre antes de realizar las pruebas.

a) Solución de arsénico (V) a partir de Na_2HAsO_4

Para preparar 100 mL de solución de Na_2HAsO_4 (0.013 M), se pesó 0.42 g de la sal y se aforó a 100 mL de agua desionizada. La concentración final debería de ser de 1000 ppm de As (V).

b) Solución de arsénico (III) a partir de As_2O_3

Para preparar 100 ml de solución de As_2O_3 (0.0025 M), se empleó el procedimiento de W. Conway.¹⁰¹ Se pesó 0.5 g de As_2O_3 , el cual se secó previamente en una estufa a 110 °C durante 1 h, y se transfirió a un vaso de precipitados de 250 mL. Se le agregó de 0.5 a 1 g de NaOH, 5 mL de agua desionizada (previo burbujeo para desplazar el oxígeno disuelto) y se agito calentando ligeramente (30-40 °C). Posteriormente, se diluyó a 50 mL y se neutralizo con HCl (6 N), empleando rojo de metilo como indicador. Finalmente, se le agregó 0.5 g de NaHCO_3 y se aforo a 100 mL. La concentración final debería de ser aproximadamente de 3785 ppm como As (III).

4.14.4. Muestras de agua residual

Se tomaron alícuotas de 15 mL de agua residual recolectada del efluente de la planta de tratamiento de “Monte de los Olivos” en Tijuana, Baja California, México. Para evaluar la floculación con los polímeros las muestras de agua residual se agitaron previamente 24 h y se usaron bajo las condiciones de su recolección.

4.14.5. Evaluaciones

4.14.5.1. Determinación de turbidez

El proceso de floculación se evaluó en pruebas por lote en recipientes con 15 mL de la dispersión de caolín. Se adicionaron volúmenes distintos de las soluciones de polímero (0.03, 0.15, 0.3, 0.75 y 1.5 mL), se agitaron por 5 min y se dejaron en reposo a temperatura ambiente (25 ± 1 °C) durante 60 min para que la floculación se lleve a cabo. Se tomó 2 mL de la superficie del sobrenadante a diferentes tiempos y se realizaron diluciones con un factor de 10, se determinó la turbidez a diferentes tiempos con un colorímetro DR/890 (HACH, fuente de luz de LED: $\lambda = 420, 520, 560$ y 610 nm). El método se basa en determinar la intensidad de la dispersión de luz medida a un ángulo de 90° . El desempeño de los floculantes poliméricos se evaluó a temperatura ambiente (25 ± 1 °C) y a valores de pH en un intervalo de 2 a 10.

4.14.5.2. Determinación de arsénico y cadmio por espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

La adsorción de arsénico se estudió por lote a valores de pH de 4, 7 y 9 en recipientes de 15 mL para un sistema con una concentración de arsénico de 10 ppm. Primeramente, se prepararon las soluciones de As (V), As (III) y Cd(II) ajustando el pH de las soluciones y se mantuvo y se agitaron por 15 min, posteriormente, se añadieron las soluciones de polímeros correspondientes al experimento a realizar, previamente disueltos. Las dispersiones se dejaron en reposo por 60 min a temperatura ambiente, tomando alícuotas de 2 mL de la superficie del sobrenadante a diferentes tiempos. Los experimentos se realizaron por triplicado.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Estudios cinéticos de homopolímeros vía FRP

5.1.1. Alcohólisis de monómeros con grupos amino

La hidrólisis de algunos TAMAs en agua se ha reportado ampliamente,^{34,35,102} pero la información sobre la inestabilidad de los monómeros en solventes orgánicos como etanol y otros alcoholes primarios es escasa. Por lo tanto, se estudió la velocidad de transesterificación de DEAEMA y DMAEMA en etanol en ausencia de iniciador térmico, utilizando RMN ¹H para estimar el grado de alcohólisis relativa (A_r) (**Ecuación 36**) mediante el seguimiento del subproducto derivado de la reacción de transesterificación.

En la **Figura 32a** se muestran los espectros de RMN ¹H del estudio de la cinética de transesterificación DEAEMA en etanol a 70 °C, observando el desplazamiento de la señal ϕ correspondiente a los hidrógenos de etileno del producto 2-(dietilamino)etanol (HO-CH₂CH₃-) a 3.65 ppm y la señal δ de los hidrógenos de oximetileno (-CH₂OOC-) de DEAEMA a 4.09 ppm. Los espectros de RMN ¹H para el sistema DMAEMA se muestran en el Anexo 1.1.

Los monómeros DEAEMA y DMAEMA exhibieron porcentajes de A_r similares en tiempos de reacción por debajo de una hora (**Figura 32b**). Sin embargo, el DEAEMA exhibió una reactividad de alcohólisis más alta que DMAEMA después de 120 min de reacción, produciendo aproximadamente el doble de 2-(dietilamino) etanol (17 y 7% en mol, respectivamente). Este mismo efecto fue observado y atribuido a la catálisis básica por Bories *et al.*²⁹ Por lo tanto, los TAMAs son altamente propensos a la transesterificación espontánea, siendo DEAEMA > DMAEMA. Además, es importante tomar en cuenta que no se observan subproductos debido a la transesterificación antes de los 20 min de reacción a 70 °C. Sin embargo, la formación de monómero de metacrilato de etilo, el segundo subproducto de la reacción de transesterificación, debe afectar a las composiciones de comonómero y copolímero en el sistema en tiempos más prolongados.

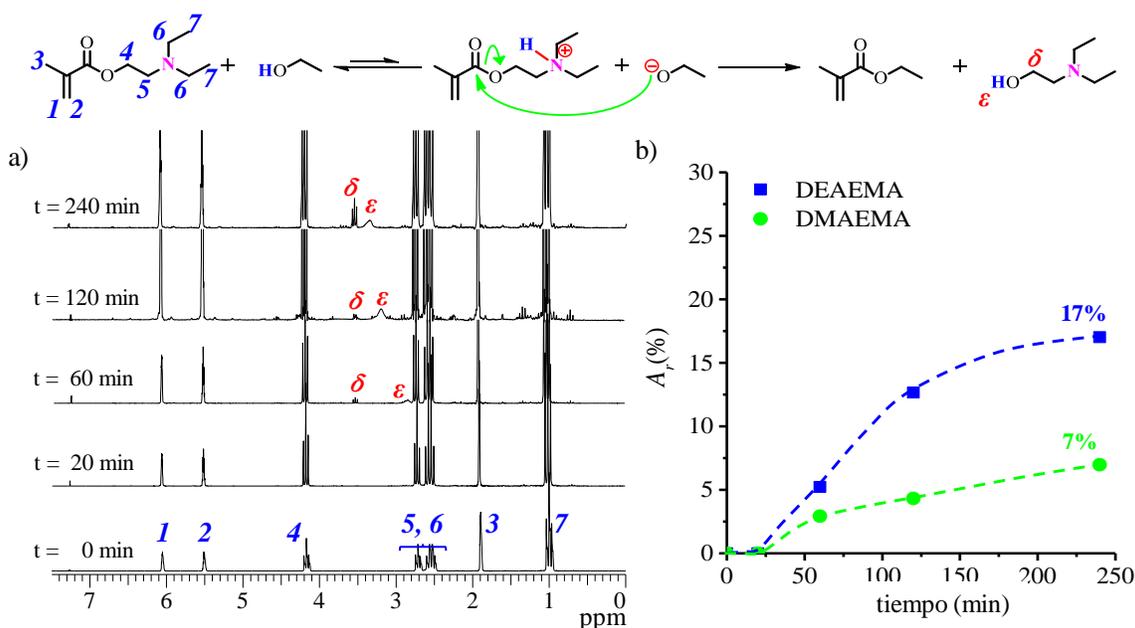


Figura 32. Alcohólisis de DEAEMA a 70 °C en etanol. a) Espectros de RMN ^1H de DEAEMA a 4 h; b) grado de alcohólisis relativo (A_r) de DEAEMA y DMAEMA.

5.1.2. Homopolimerización de DMAEMA vía FRP

Partiendo de la metodología de síntesis explicada anteriormente, se llevó a cabo la polimerización de PDMAEMA en etanol a 70 °C durante 180 min. En esta sección se confirmó la síntesis del polímero esperado y el estudio cinético de la polimerización por radicales libres convencional.

5.1.2.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

Primeramente, las señales de los hidrógenos correspondientes a la estructura de monómero y homopolímero de DMAEMA fueron identificadas y analizadas por RMN ^1H . En la **Figura 33** se presentan los espectros de RMN ^1H en CDCl_3 para: a) monómero DMAEMA, b) homopolímero de DMAEMA con monómero residual y c) homopolímero de DMAEMA puro. El espectro de RMN ^1H típico para al monómero DMAEMA se observa en la **Figura 33a**, donde las señales asignadas como 1 y 2 con desplazamiento químico a 6.11 y 5.56 ppm pertenece a los hidrógenos de la unidad vinílica. A 4.26 ppm se observa la señal 4 de hidrógeno de metileno unido a oxígeno. En un desplazamiento químico de 2.62 y 2.30 ppm se aprecian las

señales 5 y 6 de los hidrógenos de metileno y metilos unidos a nitrógeno, respectivamente. Por último, en 1.95 ppm se observa la señal 3 del hidrógeno de metilo unido a la unidad vinílica.

Por otra parte, en la **Figura 33b** se observa el espectro de RMN ^1H para la síntesis de PDMAEMA sin purificar, en el cual se observa señales anchas características de materiales poliméricos y la presencia de las señales de hidrógenos vinílicos entre 5 y 6 ppm correspondientes al monómero. En la **Figura 33c**, se observa un espectro de RMN ^1H con ausencia de señales correspondientes a monómero. En un desplazamiento químico de 4.11 ppm se observa la señal γ correspondiente a los hidrógenos del metileno unido a oxígeno. A 2.67 y 2.39 ppm se encuentran las señales 5 y 6 correspondientes a los hidrógenos de metileno y metilos unidos a nitrógeno. En 1.83 y 1.73 ppm se observan las señales a del hidrógeno de metileno de la cadena principal, así como entre 1.25-0.88 ppm se encuentra la señal β de los protones del metilo unido a la cadena principal que se desdoblan por isomería táctica.

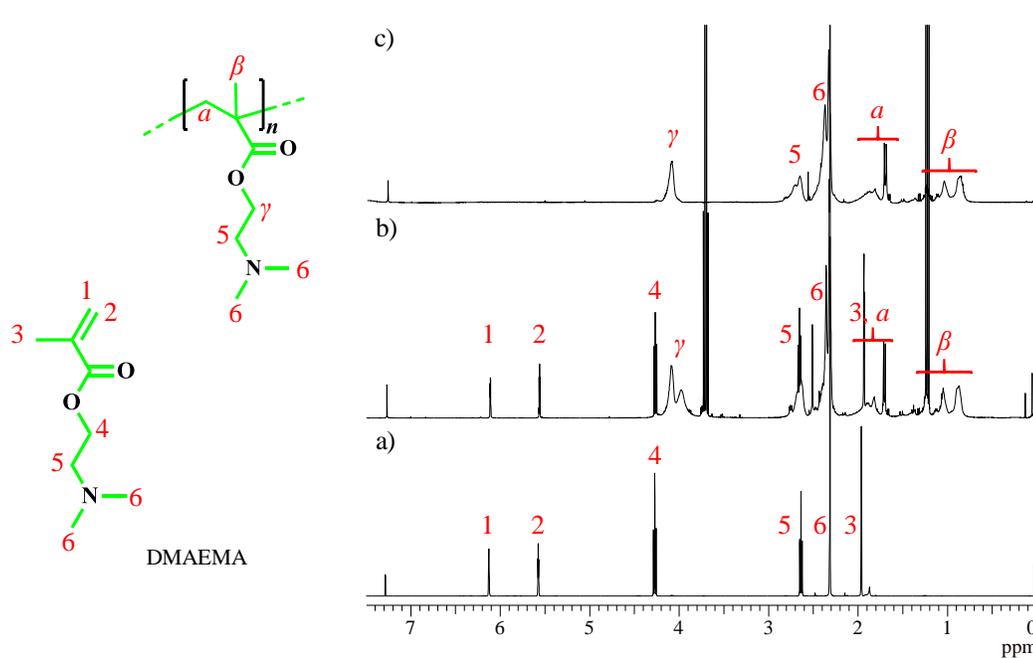


Figura 33. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 para: a) monómero DMAEMA, b) homopolímero de DMAEMA con monómero residual y c) homopolímero de DMAEMA puro.

Los valores de conversión se calcularon con la **Ecuación 47** a partir de la integración de la señal 4 y γ de monómero DMAEMA y PDMAEMA, respectivamente.

$$\text{Conversión} = \frac{\int H_\gamma}{\int H_\gamma + \int H_4} \quad (47)$$

5.1.2.2. Estudios cinéticos

Se estudió la cinética de polimerizaciones de DMAEMA variando la concentración de iniciador ACVA (0.1, 0.5, 1 y 3 mmol) con el objetivo de calcular el valor del coeficiente $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ para el DMAEMA a 70 °C en etanol. En la **Figura 34a** y **c** se muestran los perfiles de conversión *versus* tiempo para DMAEMA y DEAEMA,⁴⁷ respectivamente. En éstas se observa una tendencia clara donde la velocidad de consumo del monómero se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial de iniciador $[ACVA]_0$, para ambos casos. Esto último es algo evidente debido a que el aumento de la concentración de radicales primarios en la etapa de iniciación permite adicionar una mayor concentración de monómero, obteniendo un incremento en la velocidad de polimerización.

En la **Figura 34b** y **d** se muestra el ajuste lineal de la Ecuación 1 para una variación de $[M]_0:[ACVA]_0$ de [100:3], [100:1], [100:0.5] y [100:0.1] en la polimerización de DMAEMA y DEAEMA, respectivamente. Se puede ver que el ajuste de datos es excelente en la polimerización de DEAEMA; sin embargo, en la polimerización de DMAEMA estos están más dispersos, resultando en una R^2 mayor.

Posteriormente, la expresión, reportada por Xiao *et al.*⁴⁶ (**Ecuación 1**), se usó para estimar el coeficiente $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$. La eficiencia del iniciador (f) no se conoce para el sistema en investigación, por lo tanto, como en la literatura se ha reportado, la eficiencia media de los iniciadores tipo *azo* comunes es aproximadamente 0.50 – 0.70 ($f = 0.60$). El coeficiente $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ se obtuvo por ajuste lineal de la Ecuación 1 a los datos experimentales obtenidos para cada proporción de $[ACVA]_0$ (**Figura 34b**) y el valor obtenido de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app} = 0.23$ ($L mol^{-1} s^{-1})^{1/2}$. Comparable con el valor obtenido para PDEAEMA por Quiñonez-Angulo *et al.*⁴⁷ el cual fue de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app} = 0.39$ ($L mol^{-1} s^{-1})^{1/2}$ (**Figura 34d**).

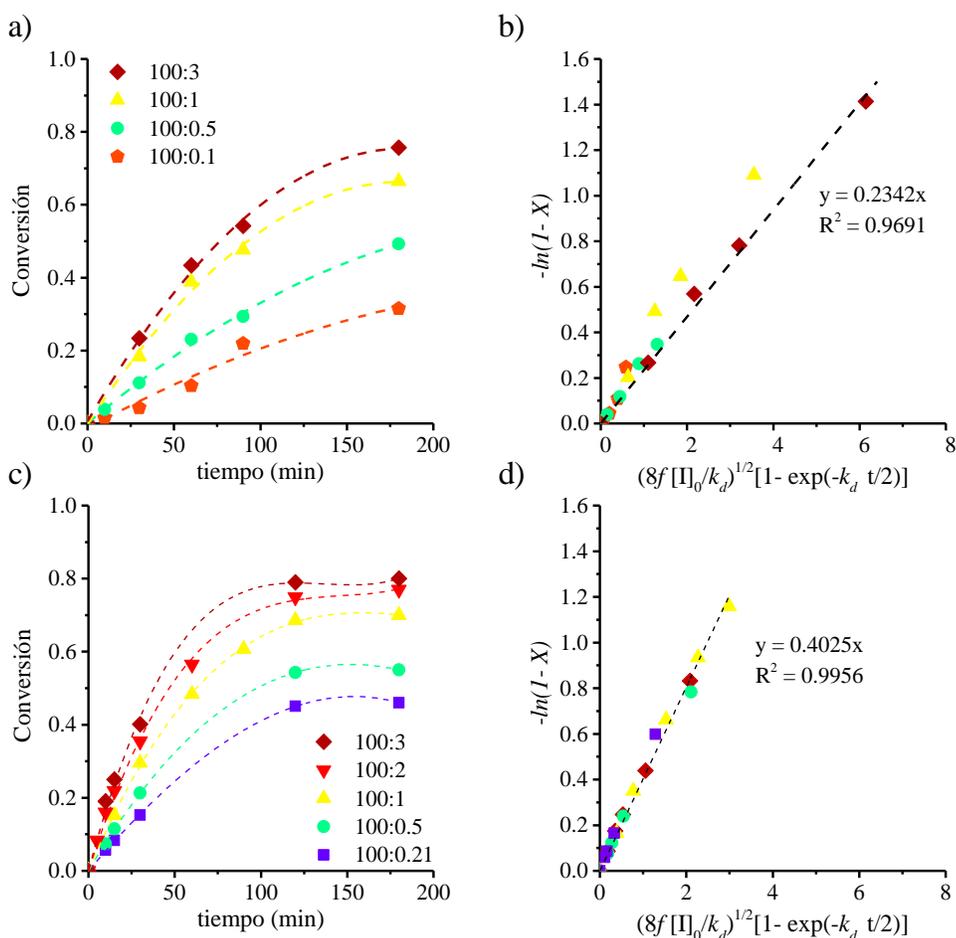


Figura 34. Estudio cinético de la homopolimerización DMAEMA y DEAEMA⁴⁷ en etanol a 70 °C. a) y c) Evolución de los perfiles de conversión variando las relaciones iniciales de $[M]_0:[ACVA]_0$ (mostradas en las etiquetas), las líneas discontinuas indican tendencias. b) y d) Ajuste lineal de la **Ecuación 1** diferentes relaciones de $[M]_0:[ACVA]_0$, las líneas de puntos son las regresiones lineales.

Además, la estimación de las constantes de velocidad de terminación promedio en longitud de cadena $\langle k_t \rangle$ con base a las constantes de velocidad de propagación (k_p) reportadas por Kockler *et al.*⁵ para el DMAEMA y DEAEMA en masa son 1580.2 y $1845.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Por lo tanto, los valores de $\langle k_t \rangle$ calculados son 2.23×10^7 y $4.55 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para DEAEMA y DMAEMA, respectivamente. Esto concuerda con lo esperado, ya que al presentar menor impedimento estérico en las cadenas laterales el DMAEMA exhibirán constantes cinéticas (k_p y $\langle k_t \rangle$) más altas. Por otro lado, el DEAEMA presentará coeficientes cinéticos menores que el DMAEMA, debido a que los grupos alquílicos de las aminas son más

largos. Además, para cualquier concentración inicial de iniciador, los efectos de inhibición o terminación son despreciables hasta 120 min para relaciones de $[\text{DMAEMA}]_0:[\text{ACVA}]_0$ por debajo de [100:1], siendo la velocidad de polimerización de primer orden con respecto a la concentración de monómero como se muestra en la gráfica de $(\ln[M]_0/[M])$ en función del tiempo en la **Figura 35** para la homopolimerización de DMAEMA.

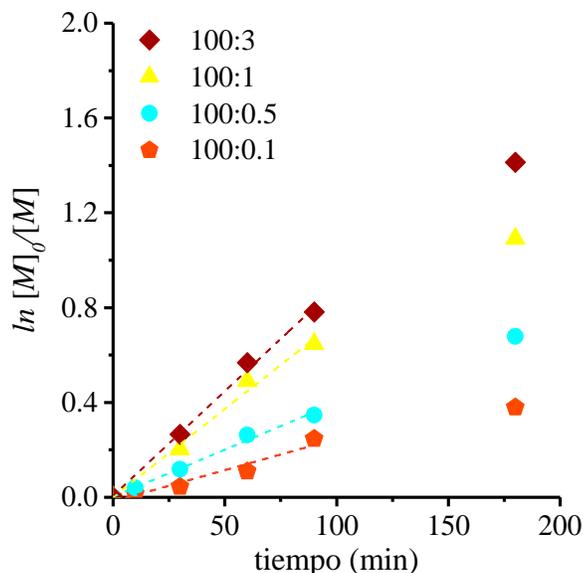


Figura 35. Comportamiento de la concentración de monómero con respecto al tiempo, variando la concentración del iniciador en la homopolimerización de DMAEMA.

5.1.3. Homopolimerización de EEMA₁ vía FRP

Para el estudio de la polimerización de EEMA₁ en etanol a 70 °C se realizaron experimentos cinéticos durante 180 min con fin de conocer el comportamiento del homopolímero y caracterizarlo.

5.1.3.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

Las señales de los hidrógenos correspondientes a la estructura de homopolímero de EEMA₁ fueron identificadas y analizadas por RMN ¹H. La **Figura 36a** muestra el espectro de RMN ¹H de PEEMA₁ ($n = 1$ unidad de EG) con monómero residual a 180 min. Las señales asignadas como 1 y 2 con desplazamiento químico de 6.25 y 5.51 ppm correspondientes a los

hidrógenos de la unidad vinílica, así como la señal 4 y η son típicas de los hidrógenos de metileno unido a oxígeno de monómero y polímero de EEMA₁, respectivamente.

En un desplazamiento químico de 3.65-3.40 ppm se aprecian las señales 11 y 12 de los hidrógenos de metileno unidos a oxígeno. Las señales α y 3 se observan en un desplazamiento químico entre 2.10 y 1.5 ppm. Por último, en el intervalo de 1.95 y 0.80 ppm se observa la señal β y 13 de los hidrógenos del metilo unido a la unidad vinílica y el metilo terminal de la cadena colgante de EG de EEMA₁.

Los perfiles de conversión de los monómero se obtuvieron mediante la **Ecuación 48** a partir de la integración de las señales 4 y η para cada tiempo de reacción y se muestran en la **Figura 36a**. Se aprecia que la velocidad de polimerización de PEEMA₁ se incrementa ligeramente en relación al aumento de la proporción de [ACVA]₀, tal y como se espera en una polimerización radicalica convencional típica.

$$\text{Conversión} = \frac{\int H_{\eta}}{\int H_{\eta} + \int H_4} \quad (48)$$

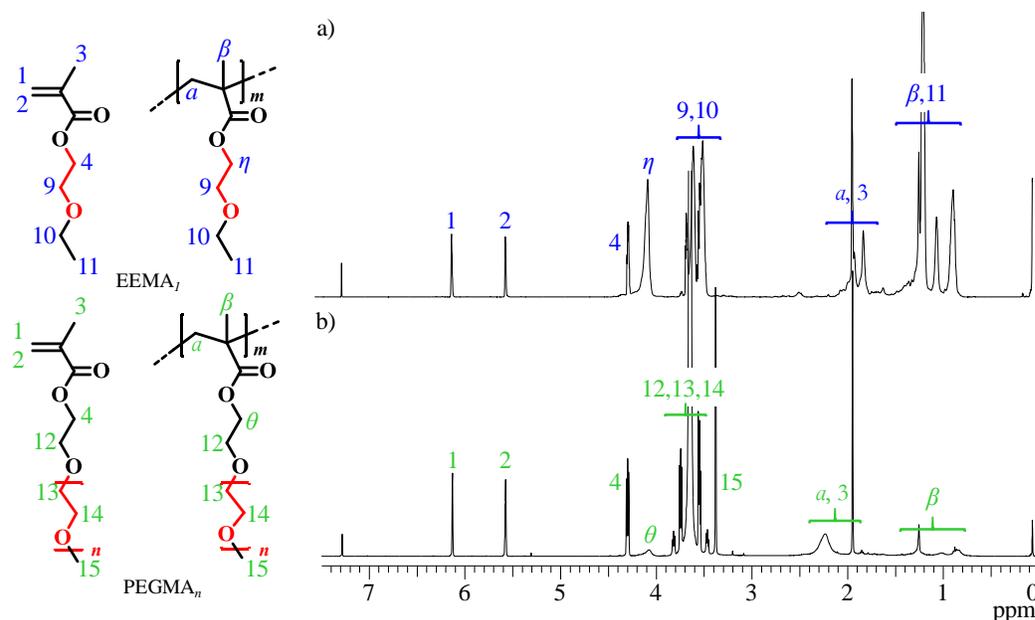


Figura 36. Espectro de RMN ¹H en CDCl₃ de: a) homopolímero de EEMA₁ y b) homopolímero de PEGMA_n con monómero residual, respectivamente.

5.1.3.2. Estudios cinéticos

La estimación del coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ para el EEMA₁ a 70 °C en etanol, se llevó a cabo al variar la concentración inicial de iniciador (0.1, 0.5, 1 y 12 mol) en la relación [EEMA₁]₀: [ACVA]₀. En la **Figura 37b**, se observa el ajuste lineal de la **Ecuación 1** a los datos experimentales obtenidos. Los valores obtenidos de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ se incrementan desde 0.42 a 2.83 (L mol⁻¹ s⁻¹)^{1/2} cuando la proporción de [ACVA]₀ es menor. Esto puede atribuirse a la menor concentración de radicales primarios provenientes del iniciador, generando cadenas de longitudes más largas, afectando la constante de terminación $\langle k_t \rangle$.

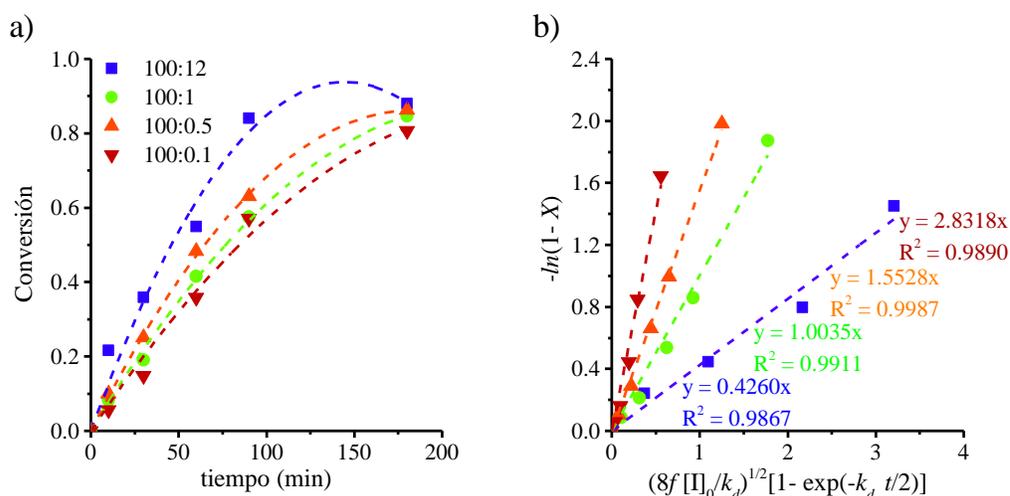


Figura 37. Estudio cinético de la homopolimerización de PEEMA₁ en etanol a 70 °C variando la proporción de [ACVA]₀. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando diferentes proporciones iniciales [ACVA]₀ mostradas en las etiquetas, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la **Ecuación 1** a diferentes proporciones inicial de [ACVA]₀, las líneas de puntos son las regresiones lineales. [EEMA₁]₀ = 0.08 mol L⁻¹.

Se realizó el estudio cinético variando la proporción inicial de [EEMA₁]₀. En la **Figura 38a** se aprecia un incremento en la velocidad de polimerización al aumentar las proporciones de EEMA₁ desde 50 a 200 mol, este comportamiento es el esperado para una polimerización radicalica convencional típica. Así mismo, en la **Figura 38b**, los valores obtenidos de los coeficientes $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ se incrementan de 0.88 a 1.00 (L mol⁻¹ s⁻¹)^{1/2} para las relaciones [EEMA₁]₀: [ACVA]₀ de [50:1] y [100:1], respectivamente. Si la proporción de [EEMA₁]₀ es alta (200 mol) la $\langle k_t \rangle$ se incrementa a lo largo de la polimerización, observándose que el

comportamiento no se sigue el *pseudo*-primer orden de reacción con respecto al EEMA₁ o al ACVA y no ajusta linealmente con la **Ecuación 1**.

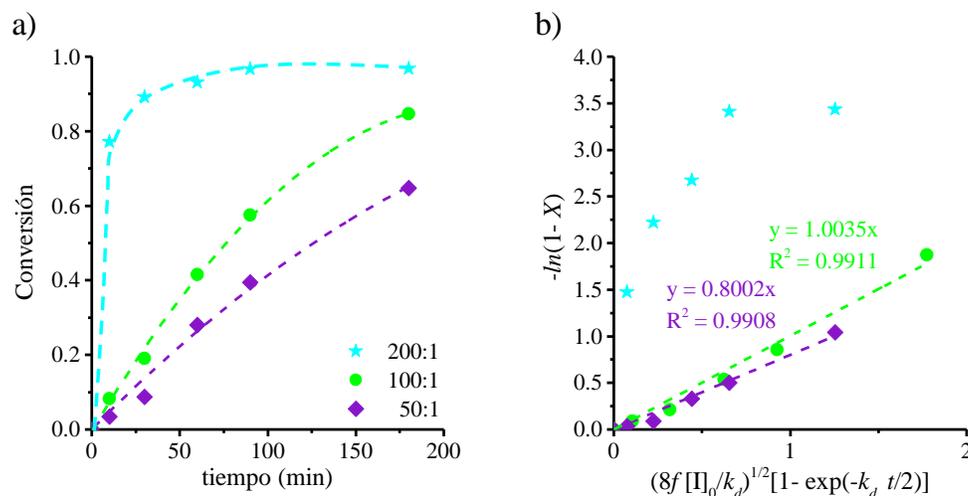


Figura 38. Estudio cinético de la homopolimerización de EEMA₁ en etanol a 70 °C variando la proporción de [EEMA₁]₀. a) Evolución de los perfiles de conversión a diferentes proporciones iniciales de [EEMA₁]₀ mostradas en las etiquetas, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la **Ecuación 1** a diferentes proporciones iniciales de [ACVA]₀, las líneas de puntos son las regresiones lineales. [ACVA]₀ = 0.0004 mol L⁻¹.

5.1.3.3. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: THF a 40 °C)

Se realizó el estudio cinético de peso molecular (M_n) para PEEMA₁ vía FRP mediante GPC con fase móvil de THF (HPLC) a 40 °C variando: a) la concentración [ACVA]₀, b) la concentración [EEMA₁]₀ y c) el solvente orgánico. En la **Figura 39a** se aprecia cómo la evolución del peso molecular de PEEMA₁ respecto a la conversión permanece constante al variar la [ACVA]₀ de 0.5 a 12 mmol. Además, en la **Figura 39b** se observa que la dispersidad permanece constante al incrementarse la conversión. Por otra parte, en la **Figura 39c** se observó que al aumentar la proporción inicial de [EEMA₁]₀ se obtienen polímeros de mayor peso molecular. La dispersidad no presenta un comportamiento con tendencia clara a través de la conversión (**Figura 39d**).

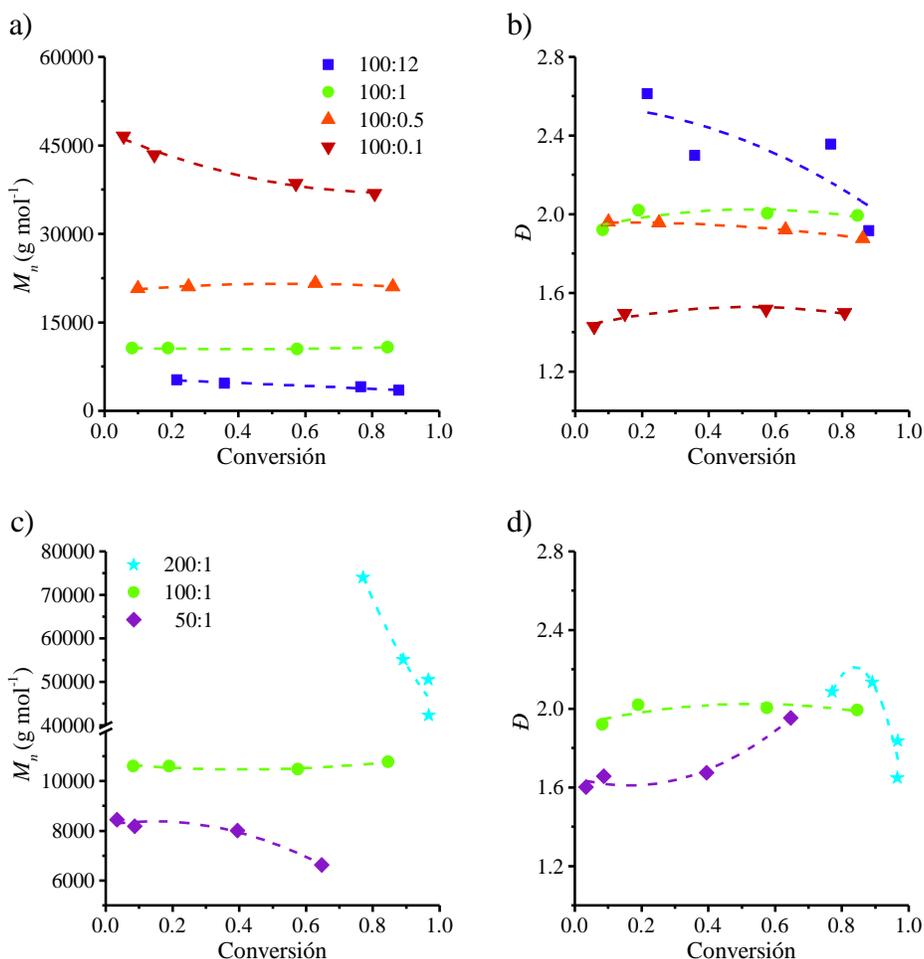


Figura 39. Comportamiento del M_n y dispersidad para la síntesis de PEEMA₁ en etanol a 70°C: a) y b) variación de la proporción inicial de [ACVA]₀, c) y d) variación de la proporción inicial de [EEMA]₁.

5.1.4. Homopolimerización de PEGMA₉ vía FRP

El estudio cinético para PPEGMA₉ ($n = 9$ unidades de EG) sintetizado vía FRP en etanol a 70 °C, se reportó previamente.⁴⁷ Sin embargo, se retomaron dichos sistemas para seguir con el estudio cinético de M_n .

5.1.4.1. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: THF a 40 °C)

Mediante GPC con fase móvil de THF (HPLC) a 40 °C se evaluó el efecto de los siguientes parámetros en la síntesis del PPEGMA₉: concentración inicial de monómero,

iniciador y tipo de disolvente orgánico; los resultados se muestran en la **Figura 40**. Al aumentar la concentración de iniciador $[ACVA]_0$ de 0.1 a 12 mmol se observa un decremento en el peso molecular con respecto al tiempo, tal y como es esperado para una polimerización vía FRP (**Figura 40a**). Además, en la **Figura 40b** se aprecia que la dispersidad aumenta al incrementarse el tiempo de reacción. Por otra parte, en la **Figura 40c** se muestra que el peso molecular se incrementa considerablemente al aumentar la concentración inicial de $[PEGMA_9]_0$. Es claro que la dispersidad aumenta con respecto al tiempo, además de incrementarse al aumentar la $[PEGMA_9]_0$ (**Figura 40d**). Para una relación $[PEGMA_9]_0:[ACVA]_0 = [100:1]$ se evaluó el comportamiento de M_n variando el solvente orgánico (THF y *1-4*-dioxano), se puede observar que existe una ligera diferencia del peso molecular obtenido con respecto al tiempo, siendo mayor el peso cuando se usa *1-4*-dioxano como medio de reacción, tal y como se muestra en la **Figura 40e**. Sin embargo, al usar THF y *1-4*-dioxano, la dispersidad del sistema se incrementa linealmente a lo largo de la reacción (**Figura 40f**).

5.1.5. Homopolimerización de PEGMA₂₃ vía FRP

En esta sección se llevó a cabo la polimerización de PEGMA₂₃ ($n = 23$ unidades de EG) en etanol a 70 °C durante 180 min, llevando a cabo experimentos cinéticos a fin de conocer el comportamiento del homopolímero.

5.1.5.1. Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

Las señales de los hidrógenos correspondientes a la estructura de monómero y homopolímero de PEGMA₂₃ fueron identificadas y analizadas por RMN ¹H. En la **Figura 36b** se presenta el espectro de RMN ¹H en CDCl₃ de PPEGMA₂₃ con la asignación de los hidrógenos de las estructuras de polímero y monómero residual. A 6.25 y 5.51 ppm se observan las señales *1* y *2* asignadas a los hidrógenos de la unidad vinílica, así como la señal *4* y θ son típicas de los hidrógenos de metileno unido a oxígeno de monómero y polímero de PEGMA₂₃, respectivamente. En un desplazamiento químico de 3.80-3.40 ppm se aprecian las señales *7*, *8* y *9* de los hidrógenos de metilenos unidos a oxígeno. Los hidrógenos de metilo unido a oxígeno asignados como la señal *10* aparecen a 3.38 ppm. Las señales *a* y *3* se observan en un

desplazamiento químico entre 2.40 y 1.90 ppm. Por último, en el intervalo de 1.45 y 0.80 ppm se observa la señal β de los hidrógenos del metilo unido a la unidad vinílica PEGMA₂₃.

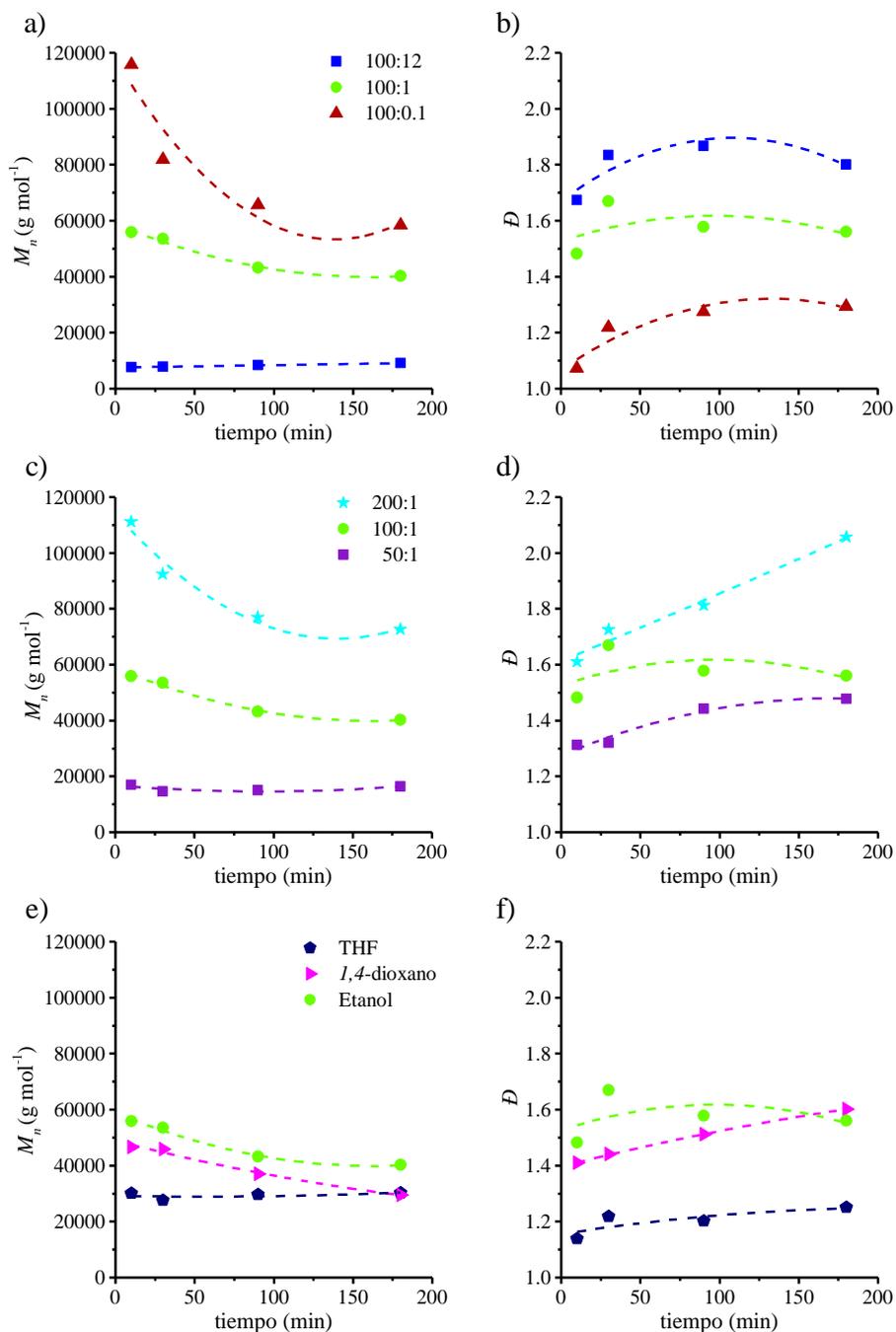


Figura 40. Peso molecular promedio en número y dispersidad para la síntesis de PPEGMA₉: a) y b) variando la proporción inicial de iniciador, c) y d) variación de la proporción inicial de PEGMA₉, e) y f) variación de solvente orgánico. Fase móvil: THF a 40 °C.

Los valores de conversión se calcularon con la **Ecuación 49** a partir de la integración de los protones de las señales θ del PEGMA₂₃ y θ del homopolímero de PEGMA₂₃.

$$\text{Conversión} = \frac{\int H_{\theta}}{\int H_{\theta} + \int H_4} \quad (49)$$

5.1.5.2. Estudios cinéticos

Para los estudios cinéticos de la homopolimerización de PEGMA₂₃, se realizaron cinéticas de polimerizaciones variando la proporción de iniciador ACVA (0.1, 0.5, 1 y 12 fracción mol) con el objetivo de calcular el valor de la relación $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ para el PEGMA₂₃ a 70 °C en etanol.

En la **Figura 41** se muestra la evolución de la conversión de monómero en función del tiempo (t) para PPEGMA de 23 unidades de EG, respectivamente, variándose la concentración inicial de iniciador $[ACVA]_0$, en la que se obtiene el aumento típico de la velocidad de polimerización con mayor $[ACVA]_0$. Para el macromonómero de PEGMA₂₃ se observa una tendencia clara donde la velocidad de consumo del monómero aumenta a medida que aumenta la proporción inicial de iniciador. Llama la atención que la polimerización de PEGMA₂₃ genere un consumo de monómero más lento al aumentar las unidades de EG en la cadena lateral del macromonómero, comparado con el PEEMA₁. Esto puede ser debido a que el impedimento estérico del polímero formado dificulta el acceso del macromonómero al sitio activo.

La estimación de los coeficientes $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ para la polimerización de PEGMA₂₃ se realizaron con el mismo procedimiento utilizado para los homopolímeros mencionados anteriormente, variando la proporción de $[PEGMA_{23}]_0 : [ACVA]_0$. Se varió en (100:12, 100:5, 100:1, 100:0.5 y 100:0.1). Los valores de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ estimados fueron 0.13 a 0.18 (L mol⁻¹ s⁻¹)^{1/2} para PPEGMA₂₃ (**Figura 41b**), siendo estos menores que los valores obtenidos para PEEMA₁ los cuales fueron de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app} = 0.42$ a 2.83 (L mol⁻¹ s⁻¹)^{1/2}.

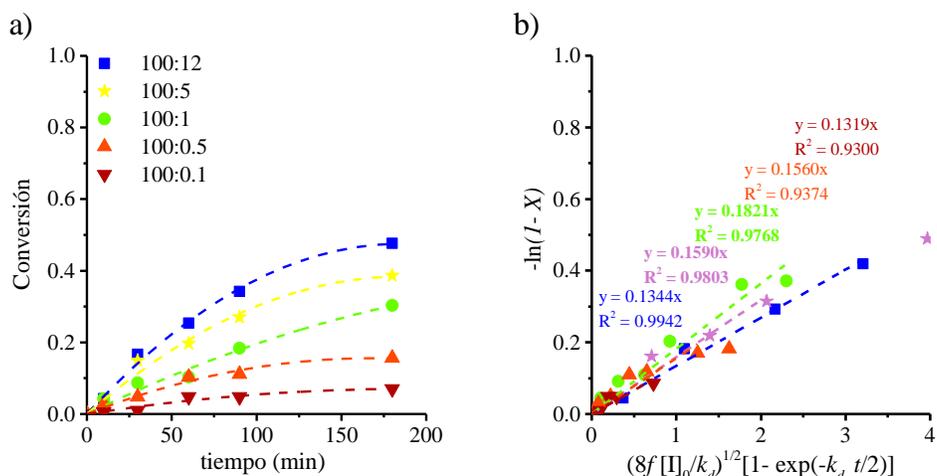


Figura 41. a) Conversión en función del tiempo para la homopolimerización de PEGMA₂₃. b) Ajuste lineal de la **Ecuación 1**, a 5 diferentes relaciones molares de [PEGMA₂₃]₀:[ACVA]₀. [PEGMA₂₃]₀ = 0.08 mol L⁻¹.

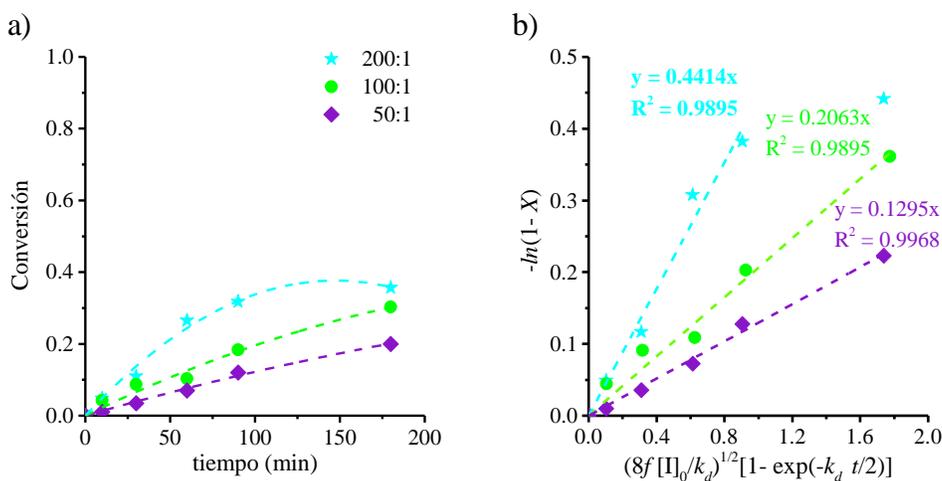


Figura 42. Estudio cinético de la homopolimerización de PEGMA₂₃ en etanol a 70 °C variando la proporción de [PEGMA₂₃]₀. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando diferentes relaciones iniciales [PEGMA₂₃]₀ mostradas en las etiquetas, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la **Ecuación 1** para diferentes proporciones de [ACVA]₀, las líneas de puntos son las regresiones lineales. [ACVA]₀ = 0.0004 mol L⁻¹.

Por otra parte, se realizó el estudio cinético variando la proporción inicial de [PEGMA₂₃]₀. En la **Figura 42a** se aprecia un incremento en la velocidad de polimerización al aumentar las proporciones de PEGMA₂₃ de 50 a 200 mmol. Sin embargo, la velocidad de polimerización es mucho menor cuando se aumentan las unidades de EG de 1 a 23. Así mismo, en la **Figura 42b**, los valores obtenidos de los coeficientes $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ se incrementan de 0.13

a $0.44 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$ para las relaciones $[\text{PEGMA}_{23}]_0:[\text{ACVA}]_0$ de $[50:1]$ y $[200:1]$, respectivamente. Cuando la relación monómero:iniciador es mayor ($200:1 \text{ mmol}$), la velocidad de polimerización tiende a desviarse del comportamiento de *pseudo*-primer orden de reacción con respecto al PEGMA_{23} o al ACVA, comportamiento similar al que presenta el PEEMA_1 bajo las mismas condiciones. Además, se realizó el análisis del peso molecular M_n variando el solvente orgánico (THF y *p*-dioxano) como medio de reacción para una relación de $[\text{PEGMA}_{23}]_0:[\text{ACVA}]_0=[100:1]$. En la **Figura 43a** se puede observar el incremento de la velocidad de polimerización con respecto al tiempo, siendo mayor cuando se usa THF como medio de reacción. Sin embargo, al usar etanol y *p*-dioxano, el perfil de conversión del sistema decrece a lo largo de la reacción. Así mismo, la **Figura 43b** muestra el incremento de los valores de los coeficientes $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ de 0.09, 0.20 y 0.97 $(\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$ para la variación del solvente, siendo $\text{THF} > \text{etanol} > p\text{-dioxano}$, respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse a la formación de posibles enlaces-H entre el monómero de PEGMA_{23} y el solvente, tal y como se muestra en la **Figura 44**.

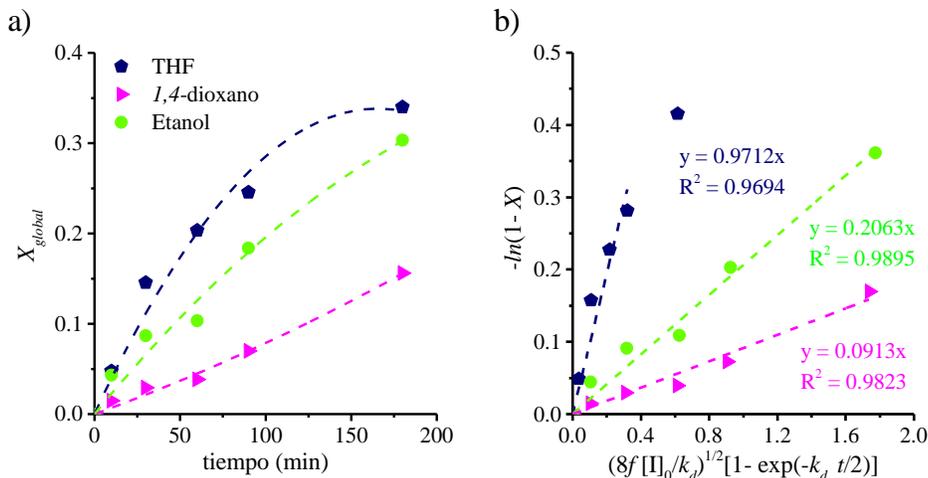


Figura 43. Estudio cinético de la homopolimerización de PEGMA_{23} en etanol a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ variando el solvente orgánico (mencionados en las etiquetas). a) Evolución de los perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican tendencias. b) Ajuste lineal de la **Ecuación 1** para diferentes solventes orgánicos, las líneas de puntos son las regresiones lineales. $[\text{PEGMA}_{23}]_0:[\text{ACVA}]_0 = [100:1]$.

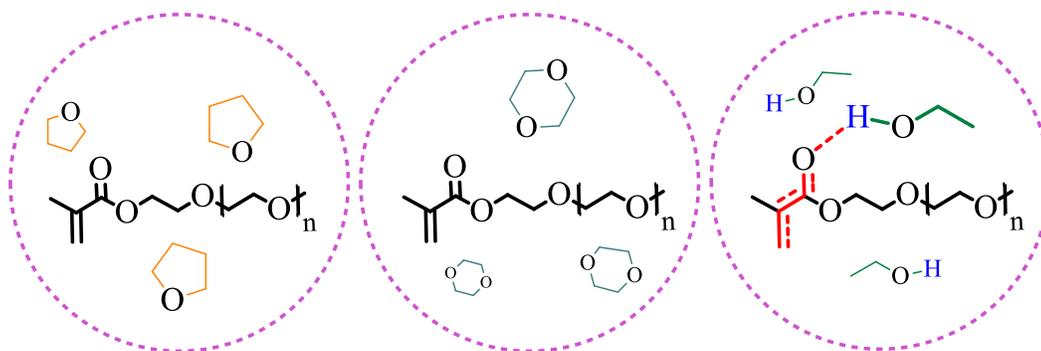


Figura 44. Esquemas simplificados de las posibles interacciones de los enlaces-H con los solventes THF, 1,4-dioxano y etanol en la polimerización en solución de PEGMA₂₃.

Ronney *et al.* han reportado que al usar un solvente orgánico del tipo disruptor de enlace-H en el sistema de HEMA, como lo es el THF y *p*-dioxano, se consideraría tener interacciones intermoleculares entre el monómero y el solvente.⁶² Pero, específicamente para la síntesis de PEGMA₂₃, el THF y *p*-dioxano actúan como solventes inertes, los cuales no presentan interacciones intermoleculares con las moléculas de monómero ni radicales poliméricos. Sin embargo también se ha reportado que el efecto del enlace-H puede verse afectado por solventes como el THF para metacrilatos de *n*-alquil éster.⁶³

5.1.5.3. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: metanol a 35 °C)

Los cálculos del peso molecular promedio en número (M_n) se obtuvieron mediante GPC, primeramente en fase móvil de metanol. Se realizó el estudio cinético de M_n para PPEGMA₂₃ variando: a) la proporción inicial de [ACVA]₀, b) la proporción inicial de [PEGMA₂₃]₀, c) el solvente orgánico. En la **Figura 45a** se aprecia cómo el peso molecular de PPEGMA₂₃ es dependiente de la proporción inicial de [ACVA]₀, ya que a medida que la concentración de iniciador es mayor el peso molecular del PPEGMA₂₃ decrece drásticamente, tal y como se espera para una FRP típica. Además, se observa como el peso molecular disminuye con la conversión, lo cual pudiera ser atribuido a reacciones de transferencia de cadena (monómero, solvente, polímero)⁴⁶, a coeficientes cinéticos dependientes de la concentración de PEGMA, (como ha sido reportado para polimerizaciones de PEGMA₉ en agua)⁴³ y/o por una dependencia de la longitud de cadena o efectos difusivos en los coeficientes cinéticos.

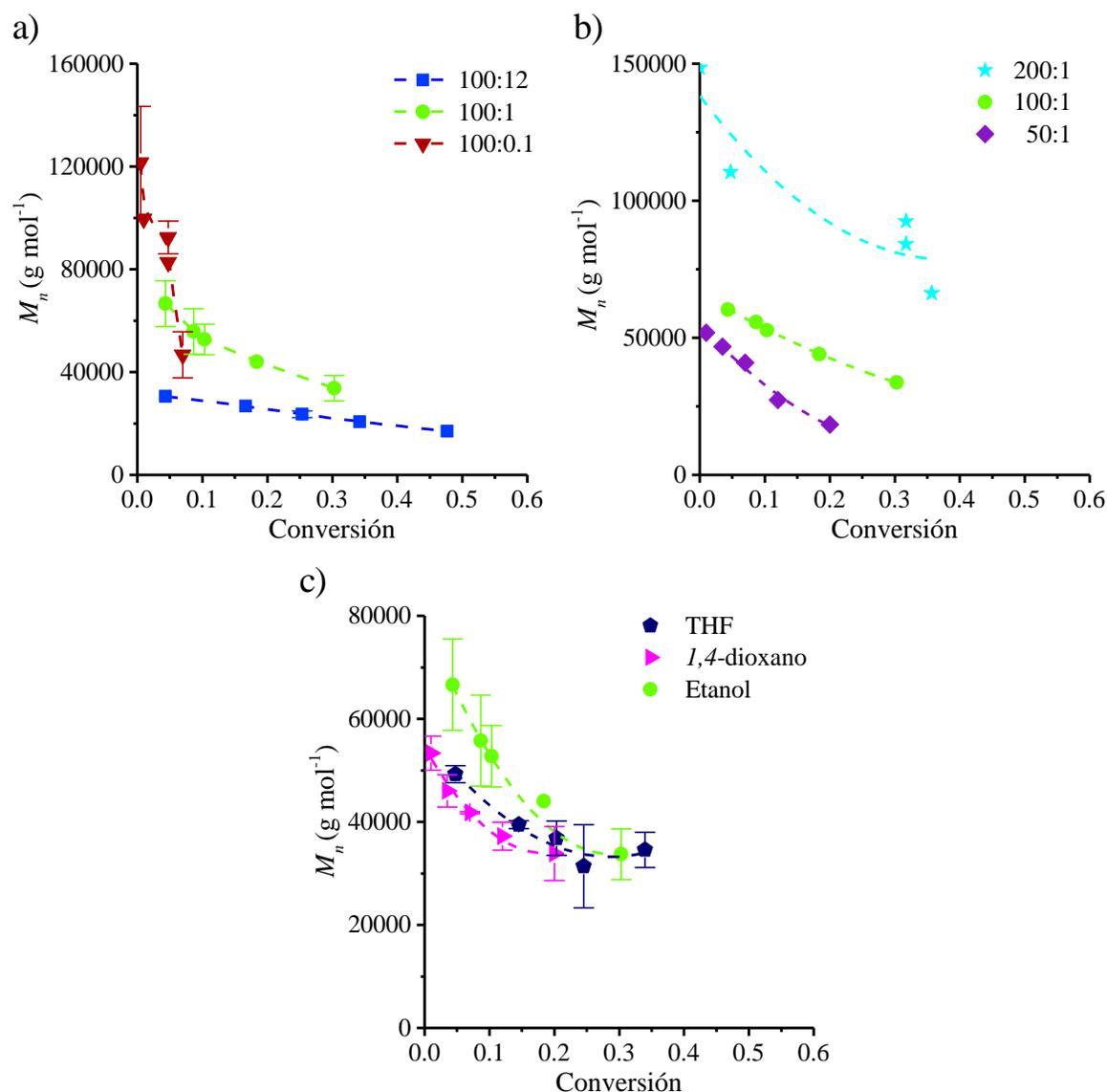


Figura 45. Peso molecular promedio en número para la síntesis de PEGMA₂₃: a) variando la proporción inicial de iniciador, b) variación de la proporción inicial de PEGMA₂₃, c) variación de solvente orgánico. Fase móvil: metanol a 35 °C.

Por otra parte, en la **Figura 45b** se observó que al aumentar la concentración inicial de [PEGMA₂₃]₀ aumenta el peso molecular, en una relación directa, ya que la velocidad de propagación es mayor.

Al evaluar el comportamiento de M_n variando el solvente orgánico (THF, 1,4-dioxano y etanol) para la relación [PEGMA₂₃]₀: [ACVA]₀ = [100:1], se puede observar que existe una

variación en el peso molecular obtenido con respecto a la conversión (**Figura 45c**). Además, se puede observar que, al usar etanol como medio de reacción, el peso molecular es ligeramente mayor comparado con los obtenidos por los otros solventes. Este comportamiento puede atribuirse a que el etanol es considerado un solvente promotor de enlace-H, el cual reduce la densidad electrónica alrededor del doble enlace del grupo metacrilato de PEGMA₂₃, haciéndolo más reactivo hacia la adición de radicales.⁶⁵

5.1.5.4. Cromatografía de permeación de gel (fase móvil: THF a 40 °C)

De forma análoga, se realizó el estudio cinético de M_n para PPEGMA₂₃ mediante GPC con fase móvil de THF (HPLC) a 40 °C, variando algunos de los parámetros mencionados en el apartado anterior.

En la **Figura 46a** se aprecia cómo el peso molecular de PPEGMA₂₃ disminuye con la conversión para la relación [PEGMA₂₃]₀: [ACVA]₀ = [100:1], lo cual pudiera ser atribuido a diversos factores expuestos anteriormente.⁴⁶ Además en la **Figura 46b** se observa que la dispersidad aumenta casi de manera lineal al incrementarse la conversión. Por otra parte, en la **Figura 46c** se observó que al aumentar la proporción inicial de [PEGMA₂₃]₀ se incrementa el peso molecular. Por otra parte, es claro que la dispersidad aumenta con respecto a la conversión, además de incrementarse al aumentar la [PEGMA₂₃]₀ (**Figura 46d**).

Al evaluar el comportamiento de M_n variando el solvente orgánico (THF, *1-4*-dioxano y etanol) para la relación [PEGMA₂₃]₀: [ACVA]₀ = [100:1], se puede observar que existe ligera diferencia del peso molecular obtenido con respecto a la conversión, siendo mayor el peso cuando se usa etanol como medio de reacción, tal y como se muestra en la **Figura 46e**. Sin embargo, al usar *1-4*-dioxano, la dispersidad del sistema disminuye a lo largo de la reacción (**Figura 46f**).

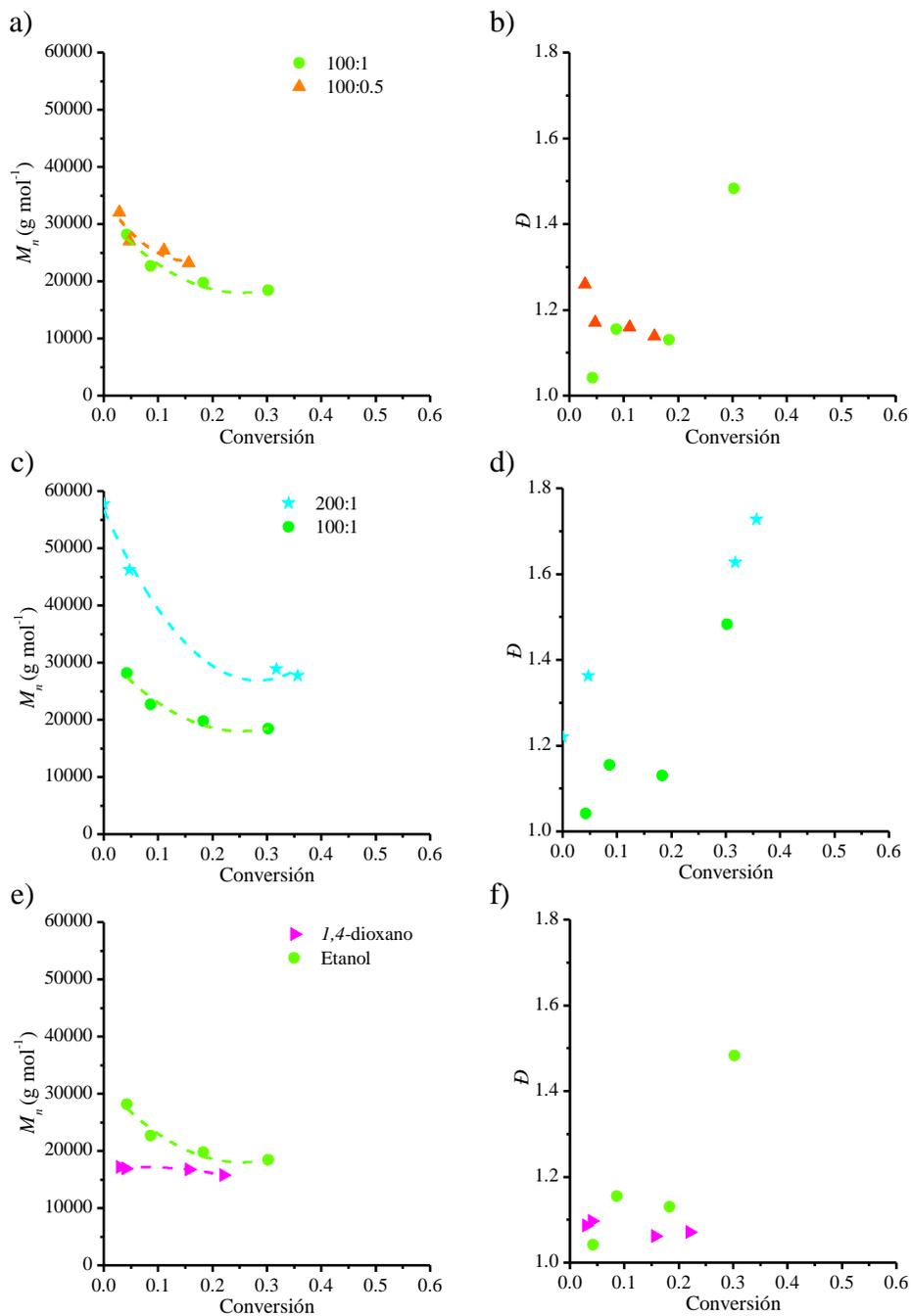


Figura 46. Peso molecular promedio en número y dispersidad para la síntesis de PPEGMA₂₃: a) y d) variando la concentración inicial de iniciador, c) y e) variación de la concentración inicial de PEGMA₂₃, d) y f) variación de solvente orgánico. Fase móvil: THF a 40 °C.

5.2. Estudios cinéticos de la copolimerización vía FRP

Las polimerizaciones de poli(DEAEMA-*co*-EEMA₁), poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃), poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉), poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃) y poli(BMA-*co*-PEGMA₉), se llevaron a cabo como se describió anteriormente, con los productos purificados a los 20 min (conversión < 20%) y se analizaron por RMN ¹H en CDCl₃. En la **Figura 47** se observan las estructuras químicas de los monómeros que se usaron para la síntesis de los sistemas poliméricos. Los espectros se muestran en la **Figura 48**, mientras que el espectro para poli(DEAEMA-*co*-MMA) se muestra en la sección 5.2.2 (**Figura 49**).

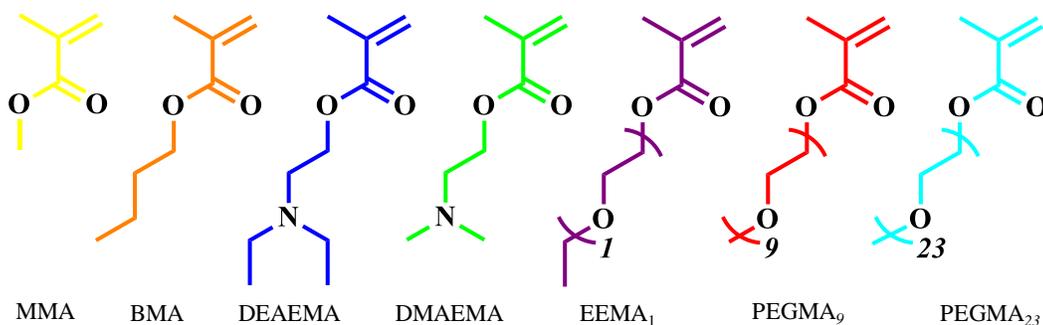


Figura 47. Estructuras químicas de monómeros tipo metacrilato con/sin grupos amino y PEGMAs.

5.2.1. Poli(DEAEMA-*co*-EEMA₁) vía FRP

5.2.1.1. Síntesis y caracterización

La **Figura 48a** muestra el espectro de RMN ¹H para un experimento de copolimerización de una proporción de 50:50% en moles de DEAEMA:EEMA₁, a un tiempo de reacción de 20 min. Se aprecian las señales ω y η con desplazamiento químico de 4.09 ppm correspondiente a los hidrógenos de los metilenos unidos a oxígeno de los metacrilatos de DEAEMA y EEMA₁, respectivamente, así como a 3.61 y 3.52 ppm las señales 9 y 10 típicos de los hidrógenos de metileno unidos a oxígeno de la cadena colgante de EEMA₁, y por último se encuentran las señales 5 y 6 características de los hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno de DEAEMA en un desplazamiento químico de 2.81 y 2.68 ppm.

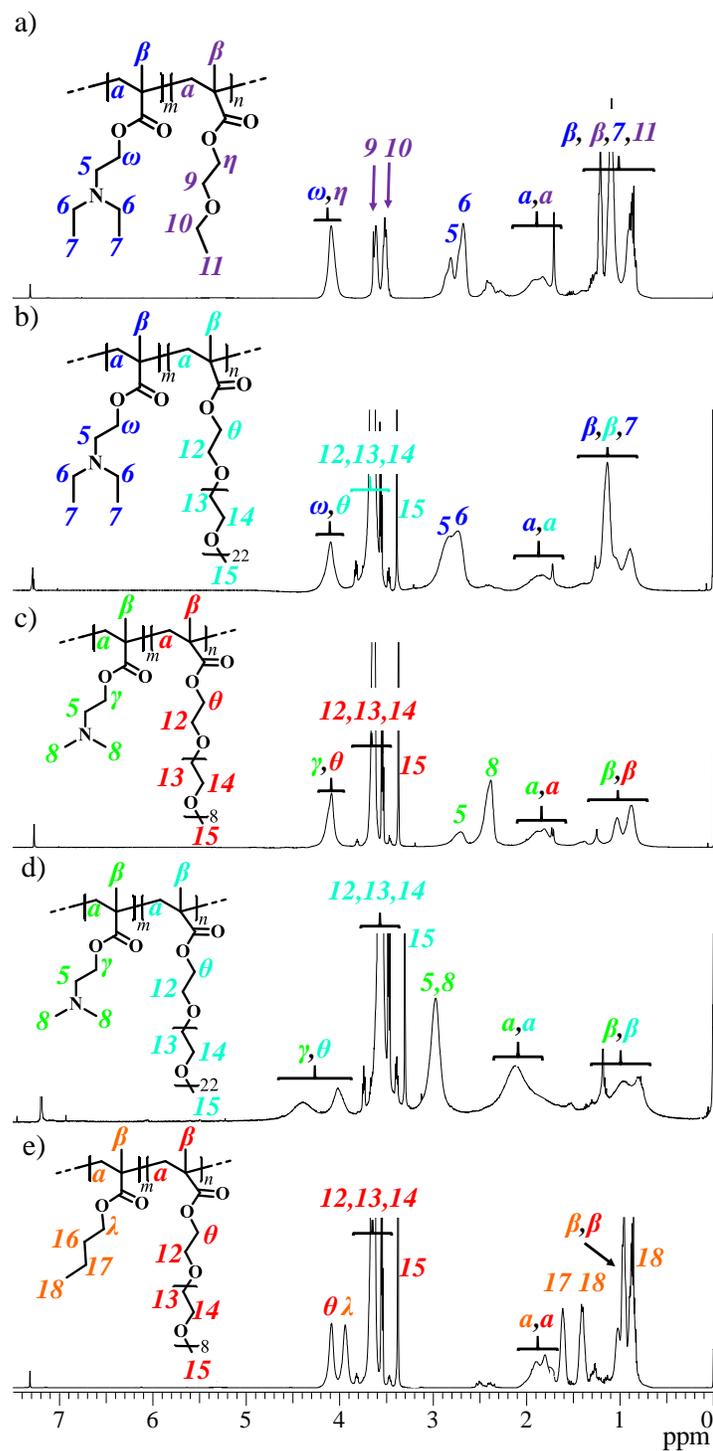


Figura 48. Espectros de RMN ^1H de: a) Poli(DEAEMA-co-EEMA₁), b) Poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃), c) Poli(DMAEMA-co-PEGMA₉), d) Poli(DMAEMA-co-PEGMA₂₃), e) Poli(BMA-co-PEGMA₉) (50:50) en CDCl_3 . Copolimerización durante 20 min a 70°C en etanol (94% vol) utilizando iniciador ACVA, con una relación equimolar inicial de los dos monómeros.

La conversión global (X_{global}) de la copolimerización de DEAEMA con EEMA₁ se estimó utilizando la **Ecuación 50** con las señales asignadas en el espectro de RMN ¹H de las muestras no purificadas tomadas a diferentes tiempos de reacción (Anexo 1.2a). Los valores obtenidos se resumen en la **Tabla 7**.

$$X_{global} = \frac{\int H_{\omega,\eta}}{\int H_{\omega,\eta} + \int H_4} \quad (50)$$

Tabla 7. Conversión, composición del copolímero y coeficiente $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DEAEMA-co-EEMA₁) en etanol, a 70 °C, con [ACVA]₀ = 0.0016 mol L⁻¹ y relación [monómero]₀: [ACVA]₀ = [100:1].

Fracción molar DEAEMA (f_{DEAEMA})	Fracción molar EEMA ₁ (f_{EEMA1})	Conversión (%)	$(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ (L ^{0.5} mol ^{-0.5} s ^{-0.5})	Composición de copolímeros (F_{DEAEMA})	Desviación estándar (σ), $n=3$
0.9	0.1	15	-	0.83	± 0.027
0.7	0.3	8	0.30	0.64	± 0.043
0.5	0.5	10	0.41	0.48	± 0.035
0.3	0.7	19	0.60	0.26	± 0.026
0.1	0.9	18	-	0.10	± 0.025

Es importante considerar el efecto potencial de la reacción de transesterificación DEAEMA en las estimaciones de conversión, ya que la transesterificación consumió un poco más del 10% de DEAEMA durante 90 min a la misma temperatura en ausencia de copolimerización, **Figura 32**.

Desafortunadamente, la complejidad de los espectros de RMN ¹H en la mezcla de monómero-copolímero, específicamente la superposición con señales correspondientes a las unidades de EG de los comonómeros de PEGMA_s (3.4 - 3.7 ppm), hizo imposible identificar y cuantificar el metacrilato de etilo o los subproductos de 2-(dietilamino) etanol, como se presenta en el Anexo 1.2. Sin embargo, es razonable suponer que el DEAEMA consumido por la transesterificación en la mezcla de polimerización sería inferior al 10% debido al consumo paralelo que se produce por polimerización; por tanto, el análisis cinético se lleva a cabo

despreciando el consumo de monómero por alcoholisis. Esta suposición se utiliza para el análisis cinético de todas las copolimerizaciones, ya que la velocidad de alcoholisis de DMAEMA es incluso menor que la de DEAEMA.

Como se muestra en la **Figura 49a**, se observó un ligero aumento en la velocidad de polimerización cuando la fracción de EEMA₁ en la mezcla de comonómero inicial se incrementó de 30 a 50 a 70% en mol. En la **Figura 49b**, los valores de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ para las tres composiciones, como se resumen en la **Tabla 8** y se determinan a partir de las pendientes de las líneas punteadas en la **Figura 49b**.

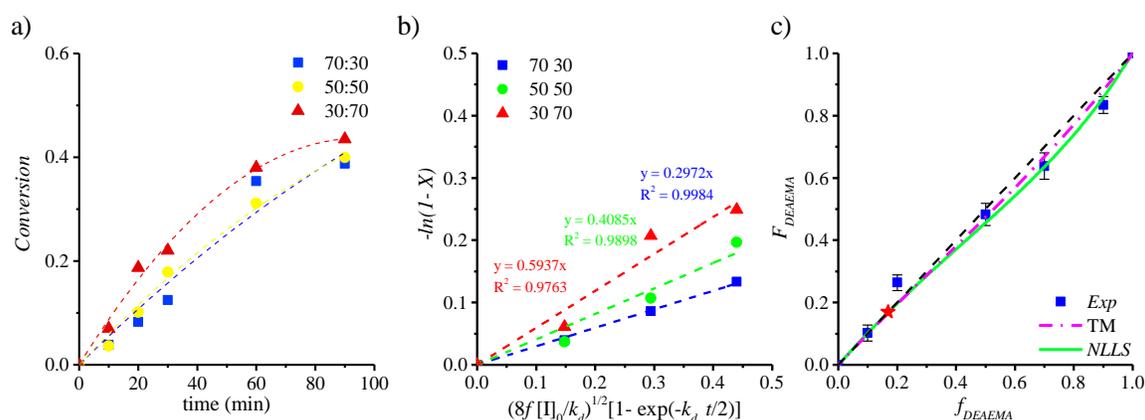


Figura 49. Estudio cinético de la copolimerización de poli(DEAEMA-co-EEMA₁) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones de monómeros de alimentación DEAEMA/EEMA₁ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la composición de inicial de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).

5.2.1.2. Relaciones de reactividad

Para obtener la composición del copolímero se tomaron las señales 5 y 6 propias de los hidrógenos de los metilenos unidos a nitrógeno de DEAEMA y la suma de las señales de los hidrogenes 9 y 10 las cuales se emplearon en las **Ecuaciones 50** y **51**.

$$F_{DEAEMA} = \frac{\int H_{5,6} / 6}{\int H_{5,6} / 6 + \int H_{9,10} / 4} \quad (50)$$

$$F_{EMMA_1} = 1 - F_{DEAEMA} \quad (51)$$

Los resultados experimentales presentados en la **Tabla 8** fueron tratados por diversos métodos de cálculo, de tal manera que las relaciones de reactividad y las composiciones del copolímero se determinaron de acuerdo con el método KT⁵⁶ (Anexo 2.1), lo cual permitió una estimación inicial de los valores de r , y posteriormente por el método de TM y *NLLS*. Las relaciones de reactividad estimadas por los diferentes métodos para el sistema DEAEMA:EEMA₁ se resumen en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Relaciones de reactividad para el sistema DEAEMA:EEMA₁.

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	0.58	0.92	-
Tidwell-Mortimer	0.60 ± 0.07	0.94 ± 0.09	0.998
<i>NLLS</i>	0.61 ± 0.06	0.92 ± 0.09	0.998

Los datos experimentales presentados en la **Figura 49c** para este sistema, muestra la variación en la composición de copolímero en función de la composición inicial de comonomero de DEAEMA, en la que los datos experimentales (símbolos) se comportan muy cerca de la línea azeotrópica para (es decir, $F_{DEAEMA} = f_{DEAEMA}$). F_{DEAEMA} está ligeramente por debajo de la diagonal para $f_{DEAEMA} > 0.5$, y ligeramente elevado por encima de la diagonal para $f_{DEAEMA} < 0.5$. Este comportamiento azeotrópico es consistente con las relaciones de reactividad estimadas $r_{DEAEMA} = 0.61 \pm 0.06$ y $r_{EEMA1} = 0.92 \pm 0.09$ calculadas por el método *NLLS*.

A partir de la **Ecuación 21** se calculó la fracción de alimentación a la cual se obtiene exactamente el punto azeotrópico del sistema DEAEMA:EEMA₁, $f_{DEAEMA}^A = 0.17$ (**Figura 49c**). Esto quiere decir que el copolímero aleatorio que se forma tiene la misma composición que la alimentación de monómeros, por lo tanto $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$. Bajo esta condición, no hay variación en la composición del copolímero a lo largo del tiempo ya que el monómero se incorpora al polímero exactamente en la misma proporción que la composición de alimentación. Como ambas relaciones de reactividad son inferiores a la unidad, el copolímero tiene una tendencia muy leve a un comportamiento alternado. Además, dado que $r_{DEAEMA} < r_{EEMA1}$, el

monómero EEMA₁ es ligeramente más reactivo que DEAEMA en gran parte del intervalo de composición, de modo que el copolímero se enriquecerá en EEMA₁.

5.2.2. Poli(DEAEMA-co-MMA) vía FRP

5.2.2.1. Síntesis y caracterización

La síntesis de poli(DEAEMA-co-MMA) se realizó en las condiciones ya mencionadas, para servir como sistema modelo. La **Figura 50** muestra el espectro de RMN ¹H para la copolimerización, a un tiempo de reacción de 20 min. La asignación de las señales correspondientes al copolímero se resumen a continuación: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 4.19 (–CH₂OOC–), 3.68 (–OCH₃), 2.95-2.50 (–CH₂N(CH₂)₂–), 1.83-1.59 (–CH₂– cadena principal) y 1.28-0.85 (–N(CH₂)₂–CH₃, –CH₃ cadena principal). La composición de copolímero de la copolimerización de DEAEMA con MMA se estimó mediante la **Ecuación 52** y **53**, y los valores se presentan en la **Tabla 9**.

$$F_{DEAEMA} = \frac{\int H_{5,6} / 6}{\int H_{5,6} / 6 + \int H_{\tau} / 3} \quad (52)$$

$$F_{MMA} = 1 - F_{DEAEMA} \quad (53)$$

5.2.2.2. Relaciones de reactividad

Los valores de las relaciones de reactividad estimadas se calcularon mediante KT, TM y el método *NLLS* se muestran en la **Tabla 9**. Las relaciones de reactividad estimadas por *NLLS* son $r_{DEAEMA} = 0.90 \pm 0.18$ y $r_{MMA} = 0.53 \pm 0.11$. Los valores de r_{DEAEMA} y r_{MMA} sugieren fuertemente que el copolímero contiene más DEAEMA que en la condición inicial (**Figura 51**). Como $r_{DEAEMA} \times r_{MMA} < 1$, lo que significa que la copolimerización tiende a formar copolímeros aleatorios. La **Figura 51** detalla el comportamiento del sistema mediante un gráfico de la composición de copolímero frente a la composición inicial. Es evidente a partir del gráfico que este sistema muestra un comportamiento azeotrópico en una fracción inicial alta de DEAEMA. La composición azeotrópica fue estimada por la **Ecuación 21**, resultando en $f_{DEAEMA}^A = 0.83$.

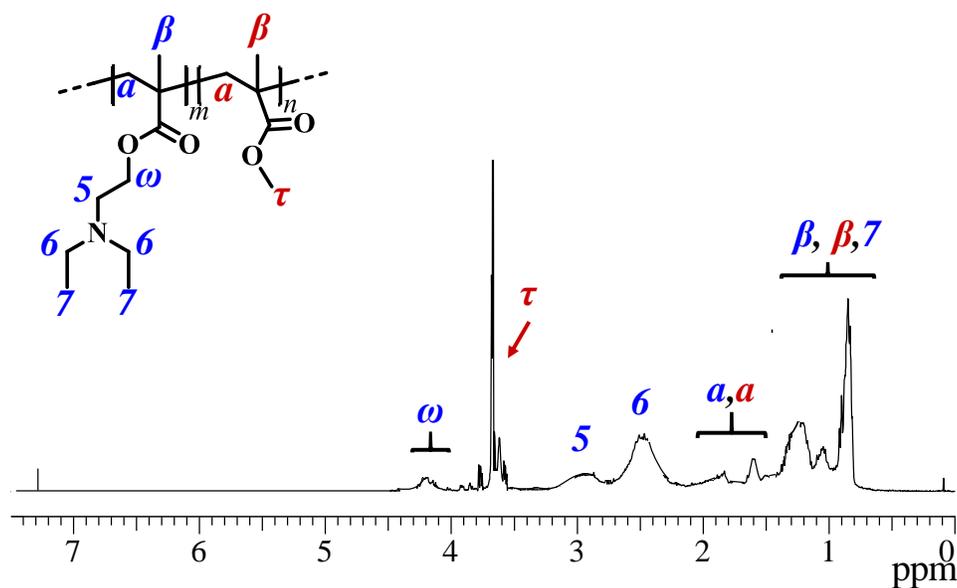


Figura 50. Espectros de RMN ^1H de poli(DEAEMA-*co*-MMA). Copolimerización durante 20 min a 70 °C en etanol (94% vol) utilizando iniciador ACVA, con una relación equimolar inicial de los dos monómeros.

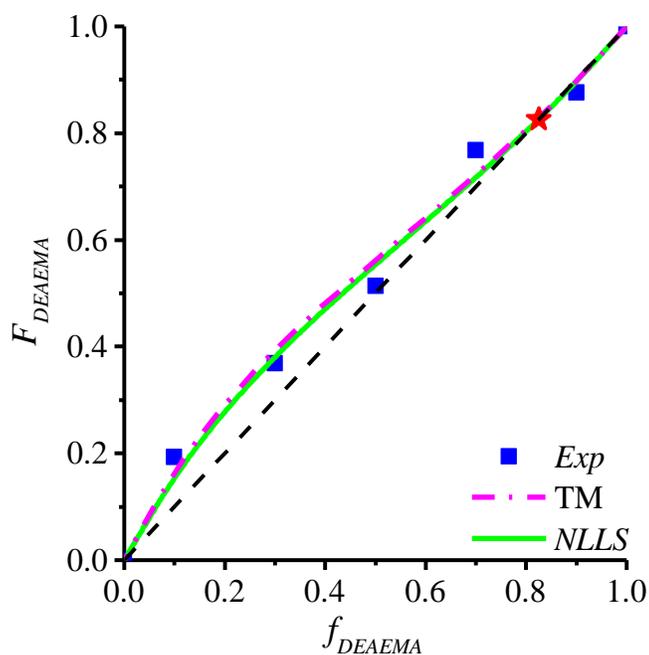


Figura 51. Estudio cinético de la copolimerización de poli(DEAEMA-*co*-MMA) en etanol a 70 °C. Composición de copolímero en función de la composición inicial de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).

Tabla 9. Relaciones de reactividad para el sistema DEAEMA:MMA.

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	1.00	0.50	-
Tidwell-Mortimer	0.91 ± 0.17	0.47 ± 0.10	0.992
<i>NLLS</i>	0.90 ± 0.18	0.53 ± 0.11	0.992

5.2.3. Poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) vía FRP

5.2.3.1. Síntesis y caracterización

En la **Figura 48b** se muestra el espectro de RMN ¹H para la copolimerización con una relación de alimentación 50:50 % mol de DEAEMA:PEGMA₂₃, a un tiempo de reacción de 20 min. En el espectro se aprecian las señales ω y θ con desplazamiento químico de 4.10 ppm correspondiente a los hidrógenos de los metilenos unidos a oxígeno de los metacrilatos de DEAEMA y PEGMA₂₃, respectivamente, así como a 3.39 ppm la señal *15* de los hidrógenos del grupo terminal metoxi de PEGMA₂₃, y por último se encuentran las señales *5* y *7* características de los hidrógenos de los metilenos unidos a nitrógeno de DEAEMA en un desplazamiento químico de 2.84 - 2.74 ppm.

Como se mencionó anteriormente, la conversión de la copolimerización de DEAEMA y PEGMA₂₃ se calculó usando la **Ecuación 54** para las muestras no purificadas (Anexo 1.2b), y los valores se presentan en la **Tabla 10**.

$$X_{global} = \frac{\int H_{\omega,\theta}}{\int H_{\omega,\theta} + \int H_4} \quad (54)$$

La conversión tiende a incrementarse cuando la composición de alimentación del monómero de PEGMA₂₃ es más alta, también las diferencias entre los perfiles de conversión son más altas que las observadas en poli(DEAEMA-*co*-EMMA₁), **Figure 52a**. Los perfiles de conversión se trataron usando la **Ecuación 1** estimando el coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$, como se muestra en la **Figura 52b**.

Tabla 10. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃) en etanol, a 70 °C, con $[ACVA]_0 = 0.0016 \text{ mol L}^{-1}$ y relación $[M]_0:[ACVA]_0 = [100:1]$.

Fracción molar DEAEMA (f_{DEAEMA})	Fracción molar PEGMA ₂₃ ($f_{PEGMA_{23}}$)	Conversión (%)	$(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ ($\text{L}^{0.5} \text{ mol}^{-0.5} \text{ s}^{-0.5}$)	Composición de copolímeros (F_{DEAEMA})	Desviación estándar (σ), $n=3$
0.9	0.1	11	-	0.83	± 0.020
0.7	0.3	12	0.27	0.66	± 0.036
0.5	0.5	14	0.37	0.49	± 0.041
0.3	0.7	17	0.50	0.22	± 0.020
0.1	0.9	20	-	0.11	± 0.028

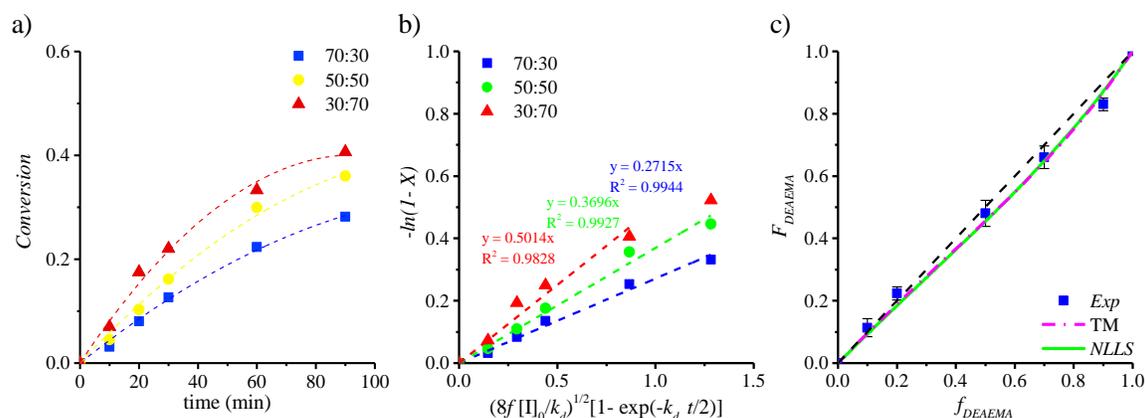


Figura 52. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones iniciales de monómeros DEAEMA:PEGMA₂₃ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la proporción inicial de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).

5.2.3.2. Relaciones de reactividad

La composición del copolímero se calculó de manera análoga al sistema anterior, tomando en cuenta las señales 5 y 6 correspondientes a los hidrógenos de los metilenos unidos a nitrógeno de DEAEMA y los protones de la señal 15 asignada a los hidrógenos del metilo de la unidad terminal de PEGMA₂₃ las cuales se emplearon en las **Ecuaciones 55** y **56**, y los resultados se resumen en la **Tabla 11**.

$$F_{DEAEMA} = \frac{\int H_{5,6} / 6}{\int H_{5,6} / 6 + \int H_{15} / 3} \quad (55)$$

$$F_{PEGMA_{23}} = 1 - F_{DEAEMA} \quad (56)$$

Este sistema muestra un comportamiento de datos experimentales (símbolos) que están muy cerca de la línea azeotrópica para la proporción de monómero inicial de DEAEMA < 50% mol (**Figura 52c**). Se puede ver que a medida que aumenta la proporción de DEAEMA en la alimentación, la composición de copolímero se enriquece en PEGMA₂₃.

En la **Tabla 11** se muestra la estimación de la relación de reactividad para DEAEMA/PEGMA₂₃ calculada por los métodos numéricos KT, TM y *NLLS*. Los parámetros de copolimerización son $r_{DEAEMA} = 0.71 \pm 0.15$ y $r_{PEGMA_{23}} = 1.05 \pm 0.21$, valores estimados por *NLLS*, proporcionando un excelente ajuste de los datos experimentales.

Las curvas de Mayo-Lewis de la **Figura 52c** muestran un buen ajuste entre las predicciones teóricas y los datos experimentales. Ninguna de las relaciones de reactividad está lejos de la unidad, de modo que la composición del copolímero permanece cerca de la diagonal $f = F$ para todo el sistema de copolimerización, con el copolímero ligeramente enriquecido en PEGMA₂₃.

Tabla 11. Relaciones de reactividad para el sistema poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃).

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	0.71	0.76	-
Tidwell-Mortimer	0.68 ± 0.16	1.00 ± 0.21	0.993
<i>NLLS</i>	0.71 ± 0.15	1.05 ± 0.21	0.992

5.2.4. Poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) vía FRP

5.2.4.1. Síntesis y caracterización

En la **Figura 48c** se muestra el espectro de RMN ¹H de poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) (composición inicial de monómeros de 50:50% en mol) obtenida a los 20 min de reacción. Se aprecian las señales γ y θ con desplazamiento químico de 4.09 ppm correspondiente a los

hidrógenos de los metilenos unidos a oxígeno de los metacrilatos de DMAEMA y PEGMA₉, respectivamente, así como a 3.38 ppm la señal 15 de los hidrógenos del grupo terminal metoxi de PEGMA₉, y por último se encuentran las señales 5 y 8 características de los hidrógenos de los metilenos y metilos unidos a nitrógeno de DMAEMA a un desplazamiento químico 2.72-2.39 ppm, respectivamente.

Empleando la **Ecuación 57** y las asignaciones de los hidrógenos de interés de las muestras no purificadas (Anexo 1.2c) se obtuvo el cálculo de la conversión global para este sistema, tal y como se mencionó en las secciones anteriores. En la **Tabla 12** se resumen los valores obtenidos.

$$X_{global} = \frac{\int H_{\gamma,\theta}}{\int H_{\gamma,\theta} + \int H_4} \quad (57)$$

La **Figura 53a** la velocidad de polimerización se incrementa cuando la composición inicial de PEGMA₉ aumenta de 30, 50 a 70% en mol. Además, los valores de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ se obtuvieron por ajuste lineal de la **Ecuación 1 (Figura 53b)**.

Tabla 12. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DMAEMA-co-PEGMA₉) en etanol, a 70 °C, con [ACVA]₀ = 0.0016 mol L⁻¹ y relación [monómero]₀: [ACVA]₀ = [100:1].

Mol frac DMAEMA (f_{DMAEMA})	Mol frac PEGMA ₉ (f_{PEGMA_9})	Conversión (%)	Copolymer composition (F_{DMAEMA})	Standard deviation (σ) $n=3$
0.9	0.1	15	0.87	± 0.015
0.7	0.3	6	0.67	± 0.036
0.5	0.5	10	0.47	± 0.070
0.3	0.7	17	0.27	± 0.032
0.1	0.9	15	0.09	± 0.030

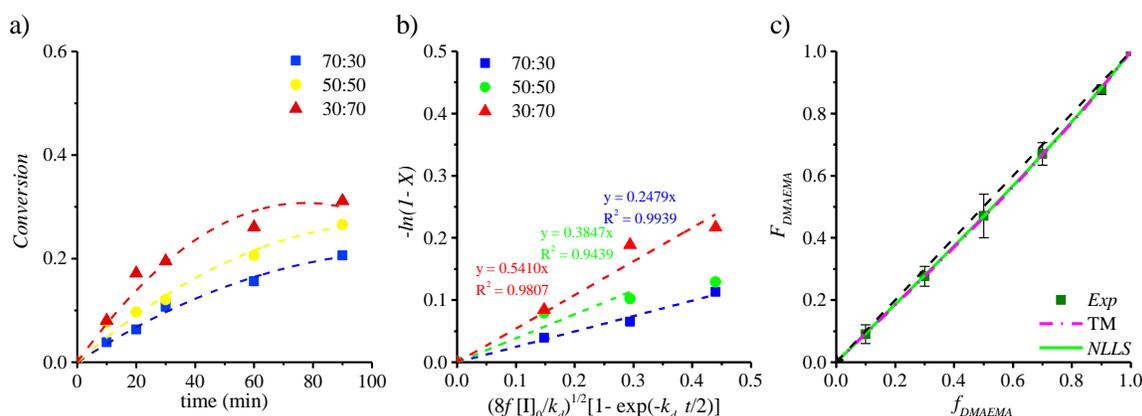


Figura 53. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(DMAEMA-co-PEGMA₉) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones iniciales de monómeros DMAEMA/PEGMA₉ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la proporción inicial de DMAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).

5.2.4.2. Relaciones de reactividad

Los datos de composiciones experimentales a baja conversión se obtuvieron mediante las **Ecuaciones 58 y 59**, y los valores se resumen en la **Tabla 13**. Este sistema muestra, en la **Figura 53b**, un comportamiento casi se superpone con la línea azeotrópica (línea discontinua); por lo tanto, en cualquier composición de monómero inicial, el copolímero formado tiene la misma composición que los monómeros en las condiciones iniciales. No se presenta ningún cambio composicional bajo esta condición.

$$F_{DMAEMA} = \frac{\int H_{5,8} / 6}{\int H_{5,8} / 6 + \int H_{15} / 3} \quad (58)$$

$$F_{PEGMA_9} = 1 - F_{DMAEMA} \quad (59)$$

Los resultados experimentales presentados en la **Tabla 13** fueron tratados por los métodos de estimación ya mencionados en apartados anteriores (KT, TM y *NLLS*) para el sistema de poli(DMAEMA-co-PEGMA₉). Los parámetros de copolimerización calculados mediante el método *NLLS* fueron $r_{DMAEMA} = 0.83 \pm 0.01$ y $r_{PEGMA_9} = 1.08 \pm 0.02$, los cuales se muestran en la **Tabla 14**. Se observó que los valores calculados por todos los métodos para la

relación de reactividad son muy similares, siendo el método de *NLLS* más exacto con la menor suma de diferencias al cuadrado, $R^2 = 0.99$ (**Figura 53c**).

Tabla 13. Relaciones de reactividad para el sistema poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) vía FRP.

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	0.81	1.06	-
Tidwell-Mortimer	0.81 ± 0.02	1.08 ± 0.03	0.999
<i>NLLS</i>	0.83 ± 0.01	1.08 ± 0.02	0.999

Las relaciones de reactividad calculadas predicen una copolimerización aleatoria, muy cercana al comportamiento ideal, el cual se observa frecuentemente cuando se utilizan monómeros con estructura química similar, es decir, $r_{BMA} = 0.96$ con $r_{MMA} = 1.04$ en masa.¹⁰³ Sin embargo, en este caso, ambos monómeros presentan claramente una diferencia, mientras que DEAEMA tiene una cadena lateral corta con funcionalidad amina terciaria, PEGMA₉ es un macromonómero con una cadena lateral larga y funcionalidades éter distribuidas a lo largo de la cadena, **Figura 47**. Por lo tanto, importantes fenómenos cinéticos deben estar involucrados en este sistema de polimerización, los cuales se discutirán en secciones posteriores.

5.2.5. Poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃) vía FRP

5.2.5.1. Síntesis y caracterización

El espectro de RMN ¹H para un experimento de copolimerización de proporción 50:50% mol de DMAEMA/PEGMA₂₃, a un tiempo de reacción de 20 min se muestra en la **Figura 48d**. En el espectro se aprecian las señales asignadas de forma análoga al sistema DMAEMA/PEGMA₉ para este sistema de copolímeros. Bajo las mismas condiciones que el sistema anterior, la conversión se calculó usando la **Ecuación 57** y las asignaciones de los hidrógenos de las muestras no purificadas para DMAEMA y PEGMA₂₃ (Anexo 1.2d), resumiendo los valores en la **Tabla 14**. Al variar la composición del monómero en la alimentación de DMAEMA/PEGMA₂₃ 30:70, 50:50 y 70:30 (% mol/% mol), los perfiles de conversión muestran un incremento cuando la composición de inicial de PEGMA₂₃ es más alta (30:70 % mol/mol%), **Figura 54a**. En la **Tabla 14** se muestra un resumen de los valores de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ calculados por ajuste lineal, **Figura 54b**.

Tabla 14. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de poli(DMAEMA-co-PEGMA₂₃) en etanol, a 70 °C, con $[ACVA]_0 = 0.0016 \text{ mol L}^{-1}$ y relación $[\text{monómero}]_0:[ACVA]_0 = [100:1]$.

Fracción molar DMAEMA (f_{DMAEMA}) ^a	Fracción molar PEGMA ₂₃ ($f_{PEGMA_{23}}$)	Conversión (%)	Composición de copolímeros (F_{DMAEMA})	Desviación estándar (σ), $n = 3$
0.9	0.1	17	0.79	±0.010
0.7	0.3	20	0.67	±0.015
0.5	0.5	8	0.45	±0.025
0.3	0.7	13	0.30	±0.035
0.1	0.9	18	0.10	±0.010

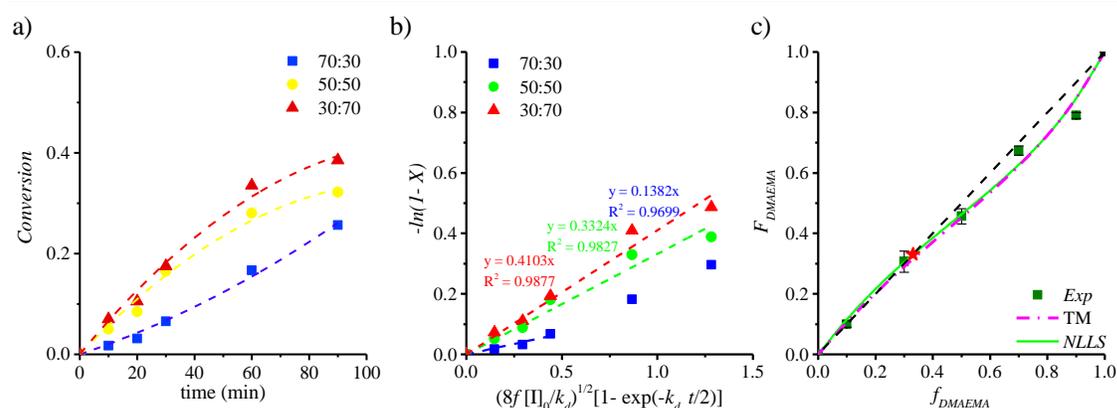


Figura 54. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(DMAEMA-co-PEGMA₂₃) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones de monómeros DMAEMA/PEGMA₂₃ (% mol:% mol). b) Composición de copolímero en función de la proporción inicial de DMAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).

5.2.5.2. Relaciones de reactividad

Para determinar la composición química del copolímero (% mol) se realizó un procedimiento similar al sistema anterior. Utilizando las **Ecuaciones 58 - 59** y las mismas señales asignadas que el sistema DMAEMA:PEGMA₉. La **Figura 54b** muestra la variación en la composición de copolímero en función de la composición inicial de DMAEMA, en la que los datos experimentales (símbolos) se encuentran un comportamiento muy cercano a la línea azeotrópica en proporciones menores al 70% molar de DMAEMA en condiciones iniciales. La **Tabla 15** presenta las relaciones de reactividad estimadas por los métodos KT, TM y *NLLS*. Las

estimaciones obtenidas mediante *NLLS* son $r_{DMAEMA} = 0.52 \pm 0.09$ y $r_{PEGMA23} = 0.76 \pm 0.14$, dando como resultado la mejor predicción con respecto a los datos experimentales (**Figura 54c**). La fracción inicial a la que se obtiene exactamente la composición azeotrópica del sistema es $f_{DMAEMA}^A = 0.33$. Los resultados indican que $r_{DMAEMA} < 1$ y $r_{PEGMA23} < 1$, por lo tanto el copolímero muestra una adición aleatoria de comonómeros, con tendencia a alternada. Además, dado que $r_1 < r_2$ es evidente que el copolímero está enriquecido con PEGMA₂₃ para $f_{DMAEMA} > 0.4$.

Tabla 15. Relaciones de reactividad para el sistema poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃) vía FRP.

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	0.49	0.79	-
Tidwell-Mortimer	0.52 ± 0.10	0.84 ± 0.16	0.993
<i>NLLS</i>	0.52 ± 0.09	0.76 ± 0.14	0.994

5.2.6. Poli(BMA-*co*-PEGMA₉) vía FRP

5.2.6.1. Síntesis y caracterización

En la **Figura 48e** se muestra el espectro de RMN ¹H para un experimento de copolimerización partiendo de una relación 50:50 %mol de BMA/PEGMA₉, a un tiempo de reacción de 20 min. Las señales θ y λ con desplazamiento químico de 4.09 y 3.94 ppm fueron asignadas a los hidrógenos de los metilenos unidos a oxígeno de los metacrilatos de BMA y PEGMA₉, respectivamente, así como a 3.38 ppm la señal *15* de los hidrógenos del grupo terminal metoxi de PEGMA₉, y por último se encuentran las señales *17* y *18* características de los hidrógenos de los metilenos de BMA en un desplazamiento químico de 1.61-1.41 ppm.

A partir de la asignación de las señales mencionadas de polímero y las señales asignadas en el espectro de RMN ¹H de las muestras no purificadas (Anexo 1.2e), fue posible obtener la X_{global} de la copolimerización de BMA con PEGMA₉ utilizando la **Ecuación 60**, resumiendo los valores en la **Tabla 16**.

$$X_{global} = \frac{\int H_{\theta,\lambda}}{\int H_{\theta,\lambda} + \int H_4} \quad (60)$$

Tabla 16. Conversión, composición copolimérica y coeficiente $(k_p/\langle k_t \rangle)^{1/2}$ de poli(BMA-co-PEGMA₉) en etanol, a 70 °C, con [ACVA]₀ = 0.0016 mol L⁻¹ y relación [monómero]₀: [ACVA]₀ = [100:1].

Fracción molar DEAEMA (f_{BMA})	Fracción molar PEGMA ₉ (f_{PEGMA_9})	Conversión (%)	Composición de copolímeros (F_{BMA})	Desviación estándar (σ), $n=3$
0.9	0.1	19	0.87	± 0.020
0.7	0.3	18	0.66	± 0.025
0.5	0.5	16	0.50	± 0.031
0.3	0.7	13	0.34	± 0.021
0.1	0.9	19	0.25	± 0.017

En la **Figura 55a** se observa un ligero incremento en la velocidad de polimerización a través del tiempo de reacción cuando la composición inicial del monómero BMA es más alta (70, 50 y 30% mol) que PEGMA₉. Sin embargo, se observa que a 90 min de reacción se alcanza una conversión cercana al 40%, sin importar que monómero se encuentre en mayor proporción.

En la **Figura 55b** se muestra que a medida que aumenta el contenido de BMA los valores de $(k_p/\langle k_t \rangle)^{1/2}$ también aumentan, al contrario de todos los sistemas anteriores.

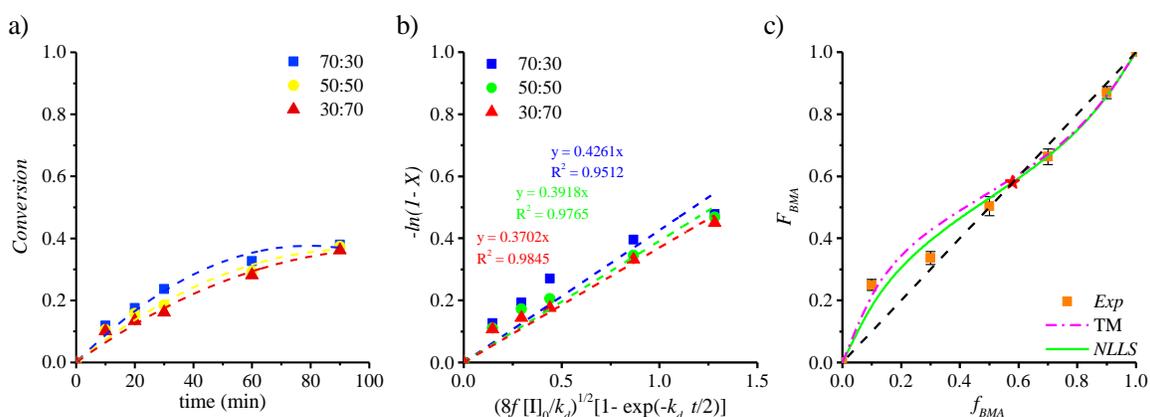


Figura 55. Estudios cinéticos de la copolimerización de poli(BMA-co-PEGMA₉) en etanol a 70 °C. a) Evolución de los perfiles de conversión utilizando tres proporciones de monómeros de alimentación BMA/PEGMA₉ (%mol:%mol). b) Composición de copolímero en función de la composición de alimentación de BMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).

5.2.6.2. Relaciones de reactividad

La **Tabla 17** presenta las composiciones molares del copolímero obtenidas por medio de las **Ecuaciones 61** y **62**, las cuales relacionan la integración del área bajo la curva de las señales asignadas como λ y $I5$ de polímero de BMA y PEGMA₉, respectivamente.

$$F_{BMA} = \frac{\int H_{\lambda} / 2}{\int H_{\lambda} / 2 + \int H_{I5} / 3} \quad (61)$$

$$F_{PEGMA_9} = 1 - F_{BMA} \quad (62)$$

La variación en la composición del copolímero en función de la composición inicial del comonómero BMA se muestra en la **Figura 55c**. Se puede ver que los datos experimentales (símbolos) para el copolímero que comenzaron con 10% en moles de BMA en la línea inicial se desvían de la línea azeotrópica, lo que muestra que el copolímero está enriquecido en unidades de BMA cuando se agrega BMA en fracciones molares iniciales inferiores a 50 % mol.

Las estimaciones se resumen en la **Tabla 17**, siendo $r_{BMA} = 0.55 \pm 0.13$ y $r_{PEGMA9} = 0.38 \pm 0.09$ para el mejor ajuste a los datos experimentales, **Figura 55c**. Los valores estimados de la relación de reactividad para los métodos son muy similares. El punto azeotrópico se estimó en $f_{BMA}^A = 0.58$. Ya que el valor de $r_1 > r_2$, es evidente que el monómero BMA es ligeramente más reactivo en relación a la adición de sus unidades comparadas con la adición de unidades de PEGMA₉, mientras que PEGMA₉ es menos reactivo hacia la adición de sus unidades (homopropagación). Con esta información se esperarías obtener copolímeros con una configuración más alternada que aleatoria.

Tabla 17. Relaciones de reactividad para el sistema poli(BMA-co-PEGMA₉) vía FRP.

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	0.61	0.35	-
Tidwell-Mortimer	0.54 ± 0.14	0.28 ± 0.08	0.983
NLLS	0.55 ± 0.13	0.38 ± 0.09	0.982

5.3. Velocidades de polimerización de copolímeros vía FRP ($(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$)

El enfoque de esta sección es estudiar la cinética de reacción de la polimerización vía FRP de sistemas con monómeros de tipo metacrilato con y sin grupos amino copolimerizados con PEGMAs, además de realizar la estimación de algunos parámetros como las relaciones de reactividad, pero también recopilamos los datos de la velocidad de polimerización general a través de la estimación del coeficiente $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ en tres composiciones iniciales de monómeros ($f_{x-MA} = 0.30, 0.50$ y 0.70 , el subíndice $x-MA$ indica monómero TAMA o BMA) para cada uno de los sistemas mencionados en apartados anteriores. Los valores para todos los sistemas se resumen en la **Tabla 18**. Estos coeficientes proporcionan información significativa correlacionada con las relaciones de reactividad.

Tabla 18. Coeficientes de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ para las diferentes composiciones monoméricas iniciales.

Copolímeros	$(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ ($L^{0.5} mol^{-0.5} s^{-0.5}$)		
	$f_{x-MA}=0.30$	$f_{x-MA}=0.50$	$f_{x-MA}=0.70$
Poli(DEAEMA- <i>co</i> -EEMA ₁)	0.60	0.41	0.30
Poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃)	0.50	0.37	0.27
Poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉)	0.54	0.38	0.25
Poli(DMAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₂₃)	0.41	0.33	0.14
Poli(BMA- <i>co</i> -PEGMA ₉)	0.37	0.39	0.42

Se encontró que el valor de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ aumenta cuando la fracción inicial de TAMA en la mezcla de monómeros disminuye, esto siendo dependiente de los valores estimados de f_{x-MA} para todas las copolimerizaciones, **Figura 56**. Esta observación es consistente con el incremento en el coeficiente de terminación aparente, como podría esperarse a medida que se reduce la fracción de las unidades de PEGMA de peso molecular más alto en la cadena del copolímero. Además, se observa un valor más alto de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ en cualquier composición de DEAEMA como comonómero en comparación con DMAEMA. Esta última diferencia se

atribuye a una mayor probabilidad de formar un aducto cíclico debido al mayor valor de pKa para DEAEMA, como se discutirá en la siguiente sección.

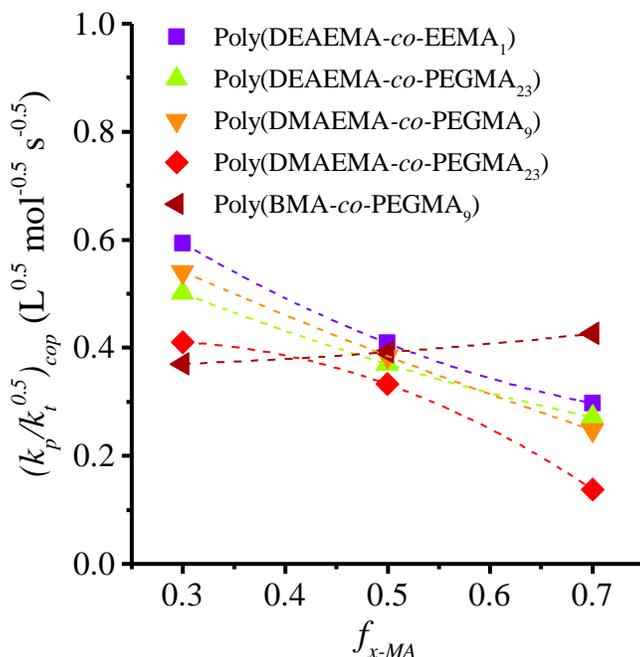


Figura 56. Coeficientes $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ de velocidad de copolimerización a 70 °C representado como una función de f_{x-MA} (donde $x-MA = TAMA$ o BMA). Las líneas se incluyen únicamente para guiar el ojo, y los valores de los datos individuales se resumen en la **Tabla 18**.

Las tendencias para el sistema BMA son opuestas a las de las copolimerizaciones de TAMA, ya que el valor de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ aumenta con un mayor contenido de BMA cuando se copolimeriza con PEGMA₉. Este resultado inesperado puede estar relacionado con una menor solubilidad de BMA en etanol en comparación con los TAMA, de modo que el sistema puede posiblemente volverse heterogéneo, sirviendo el comonómero de PEGMA como estabilizador para el BMA poco soluble.

Finalmente, se observa que los valores de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ aumentan a medida que se acorta la longitud de la cadena lateral de PEG del (macro)monómero, lo que conduce a una velocidad de copolimerización más rápida para poli(poli(DEAEMA-co-EEMA₁) *versus* poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃) y para poli(DMAEMA-co-PEGMA₉) *versus* poli(DMAEMA-co-PEGMA₂₃).

Esta tendencia está relacionada con el impedimento estérico de la cadena lateral de PEG, como se muestra claramente en la **Figura 57**.

5.4. Efecto del grupo amino y la longitud de cadena de PEGMA_n en las relaciones de reactividad

5.4.1. Relaciones de reactividad dependientes de monómeros tipo metacrilatos de aminoalquilo

En esta sección, comparamos las relaciones de reactividad para los monómeros tipo metacrilatos de aminoalquilo (TAMAs) en las copolimerizaciones con PEGMA₉ y PEGMA₂₃, mostradas en la **Tabla 19**. Grupo *A*: poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) y poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) y Grupo *B*: poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) and poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃). La única diferencia entre los sistemas dentro del Grupo *A* o *B* es un metileno en cada sustituyente alquilo en el grupo amina, **Figura 47**, mientras que la diferencia entre los Grupos *A* y *B* es el número de unidades EG en las cadenas laterales. El sistema poli(BMA-*co*-PEGMA₉) se toma como un caso de "*control*", en el que la funcionalidad amina se reemplaza por una unidad alquílica.

La relación de reactividad para poli(BMA-*co*-PEGMA₉) $r_{BMA} = 0.55 \pm 0.13$ es la más baja en comparación con los sistemas TAMA del Grupo *A*. Para el sustituyente etilo (DEAEMA), $r_{DEAEMA} = 0.79 \pm 0.07$, con un ligero aumento adicional para el sustituyente metilo (DMAEMA) $r_{DMAEMA} = 0.83 \pm 0.01$, cuando se copolimerizan con PEGMA₉.

El efecto es mayor cuando se comparan las relaciones de reactividad correspondientes a r_{PEGMA9} , aumentando de 0.38 para su copolimerización con BMA a 0.71 para DEAEMA y a 1.08 para DMAEMA (**Tabla 19**). Dado que las polimerizaciones se realizan en etanol, un disolvente polar, el efecto hidrofóbico de BMA (sin funcionalidad amina) es mayor que el de DEAEMA (grupos etilo en la funcionalidad amina) y DMAEMA (grupos metilo en la funcionalidad amina).

El comonomero de PPEGMA₉ se copolimeriza con la misma velocidad a la que se homopolimeriza cuando se usa el comonomero de DMAEMA menos hidrófobo (r tiende a 1);

mientras se usa un comonomero más hidrófobo (BMA), existe una mayor tendencia a la propagación cruzada (casi 4 veces) en comparación con la homopropagación.

Tabla 19. Relaciones de reactividad para sistemas de monómeros con y sin grupo amino copolimerizados con PEGMA_n.

M ₁ :M ₂	Método	r ₁	r ₂	R ²
DEAEMA:MMA	TM	0.91 ± 0.17	0.47 ± 0.10	0.992
	NLLS	0.90 ± 0.18	0.53 ± 0.11	0.992
DEAEMA:EEMA ₁	TM	0.60 ± 0.07	0.94 ± 0.09	0.998
	NLLS	0.61 ± 0.06	0.92 ± 0.09	0.998
DEAEMA:PEGMA ₉	TM	0.81 ± 0.20	0.73 ± 0.18	0.996
	NLLS	0.79 ± 0.07	0.71 ± 0.07	0.996
DEAEMA:PEGMA ₂₃	TM	0.68 ± 0.16	1.00 ± 0.21	0.993
	NLLS	0.71 ± 0.15	1.05 ± 0.21	0.992
DMAEMA:PEGMA ₉	TM	0.81 ± 0.02	1.08 ± 0.03	0.999
	NLLS	0.83 ± 0.01	1.08 ± 0.02	0.999
DMAEMA:PEGMA ₂₃	TM	0.52 ± 0.10	0.84 ± 0.16	0.993
	NLLS	0.52 ± 0.09	0.76 ± 0.14	0.994
BMA:PEGMA ₉	TM	0.54 ± 0.14	0.28 ± 0.08	0.983
	NLLS	0.55 ± 0.13	0.38 ± 0.09	0.986

Las curvas de Mayo-Lewis que se muestran en la **Figura 57a** se obtuvieron utilizando las relaciones de reactividad de mejor ajuste del Grupo A, con los puntos azeotrópicos para poli(BMA-co-PEGMA₉) y poli(DEAEMA-co-PEGMA₉) que se presentan en una composición similar $f_{BMA}^A = 0.58$ y $f_{DEAEMA}^A = 0.59$. De hecho, el gráfico muestra notablemente que para ambos TAMA las copolimerizaciones están cerca de la línea $f=F$ y el comportamiento del sistema BMA es diferente al de los demás.

La **Figura 57b** muestra las curvas de Mayo-Lewis para el Grupo B, donde se analizan las copolimerizaciones de DEAEMA y DMAEMA con la cadena lateral de PEG extendida a 23 unidades. Aunque existen algunas diferencias entre las relaciones de reactividad estimadas, se observan composiciones copoliméricas similares entre los sistemas en todo el intervalo de f . Concluyendo que la funcionalidad amino afecta las relaciones de reactividad, como se observa en la comparación entre los sistemas BMA *versus* TAMA.

Además de las gráficas de Mayo-Lewis obtenidas a partir de las relaciones de reactividad estimadas y los datos de baja conversión, se puede calcular la deriva de la composición de metacrilato (f_x -MA) como función de la conversión utilizando las **Ecuaciones 43 y 44** y comparándola con los resultados experimentales.

Las desviaciones de la composición de monómeros adquiridas experimentalmente (símbolos) se comparan con las predicciones (líneas) utilizando la composición inicial de metacrilato de f_x -MA,₀ = 0.7, 0.5 y 0.3 en la **Figura 57c y d**, para el Grupo A y B respectivamente. Cabe señalar que las predicciones teóricas se calculan sin tener en cuenta la pérdida del monómero TAMA por transesterificación para formar el subproducto de metacrilato de etilo, ni la complicación adicional que el producto de metacrilato de etilo podría reaccionar por sí mismo como parte de un proceso de terpolimerización.

La **Figura 57c** muestra que el consumo de BMA experimental se predijo correctamente mediante las curvas obtenidas para las tres composiciones iniciales de BMA. Sin embargo, se observan discrepancias entre los datos experimentales y las curvas predichas para DEAEMA copolimerizado tanto con PEGMA₉ (**Figura 57c**) así como con PEGMA₂₃ (**Figura 57d**), y las diferencias aumentan a medida que la fracción inicial de DEAEMA aumenta de 0.3 a 0.7.

Los sistemas DMAEMA también presentan diferencias, pero menos severas que las observadas con DEAEMA. La discrepancia mencionada es atribuible a la pérdida del monómero TAMA por la reacción de transesterificación, con las mayores diferencias observadas para DEAEMA debido a su mayor grado de alcoholisis en comparación con el de DMAEMA (ver **Figura 32**). Tomando en cuenta que las tendencias entre ambas copolimerizaciones del Grupo B son muy similares para las gráficas de Mayo-Lewis y la composición del monómero sobre la

conversión, lo que indica que el impacto de la funcionalidad amina, en relación con la hidrofobicidad, en las relaciones de reactividad se reduce a medida que el número de unidades de EG aumenta en la cadena lateral en el PEGMA.

Según Kockler *et al.*, la mayor reactividad de los TAMA en comparación con el BMA en las polimerizaciones en masa es atribuible a una posible interacción intramolecular entre el átomo de nitrógeno con el carbonilo del resto del éster, lo que podría disminuir la energía de activación y dar lugar a un mayor impedimento de las rotaciones internas que reduce el factor de frecuencia.^{5,43} Sin embargo, utilizando etanol como disolvente, es factible una posible formación de un ciclo en los ésteres de amonio terciario alifáticos, como se ha reportado previamente.^{22,33,36,102,104}

Ambos TAMAs en estados protonados son susceptibles a interacciones de enlace-H entre el hidrógeno de amónico y el carbonilo del grupo éster, dando lugar a una estructura cíclica, como se muestra en la **Figura 58**.^{22,33,36,102,104} La formación del ciclo en los TAMA da lugar a una mayor densidad de electrones en el oxígeno con carga positiva, debido al efecto inductivo. También se puede esperar un efecto de resonancia entre el vinilo y el grupo éster. Estos dos factores se combinan para reducir significativamente la electronegatividad en el doble enlace del grupo vinilo, aumentando la reactividad de los TAMA en relación con BMA (que no puede formar el aducto cíclico).

Esta hipótesis está de acuerdo con la mejora del coeficiente de velocidad de propagación k_p para la polimerización de BMA en butanol en comparación con el volumen, atribuido por Beuermann a una energía de activación disminuida debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo OH del solvente y el grupo carbonilo del metacrilato.⁶⁵

Además, el DEAEMA es más propenso a la formación del aducto cíclico que DMAEMA debido a su mayor basicidad, como lo indican los valores de pK_a (DEAEMA $pK_a = 8.8$, y DMAEMA = 8.3).^{21,22} Esto también concuerda con el valor de $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ más alto de DEAEMA que de DMAEMA.

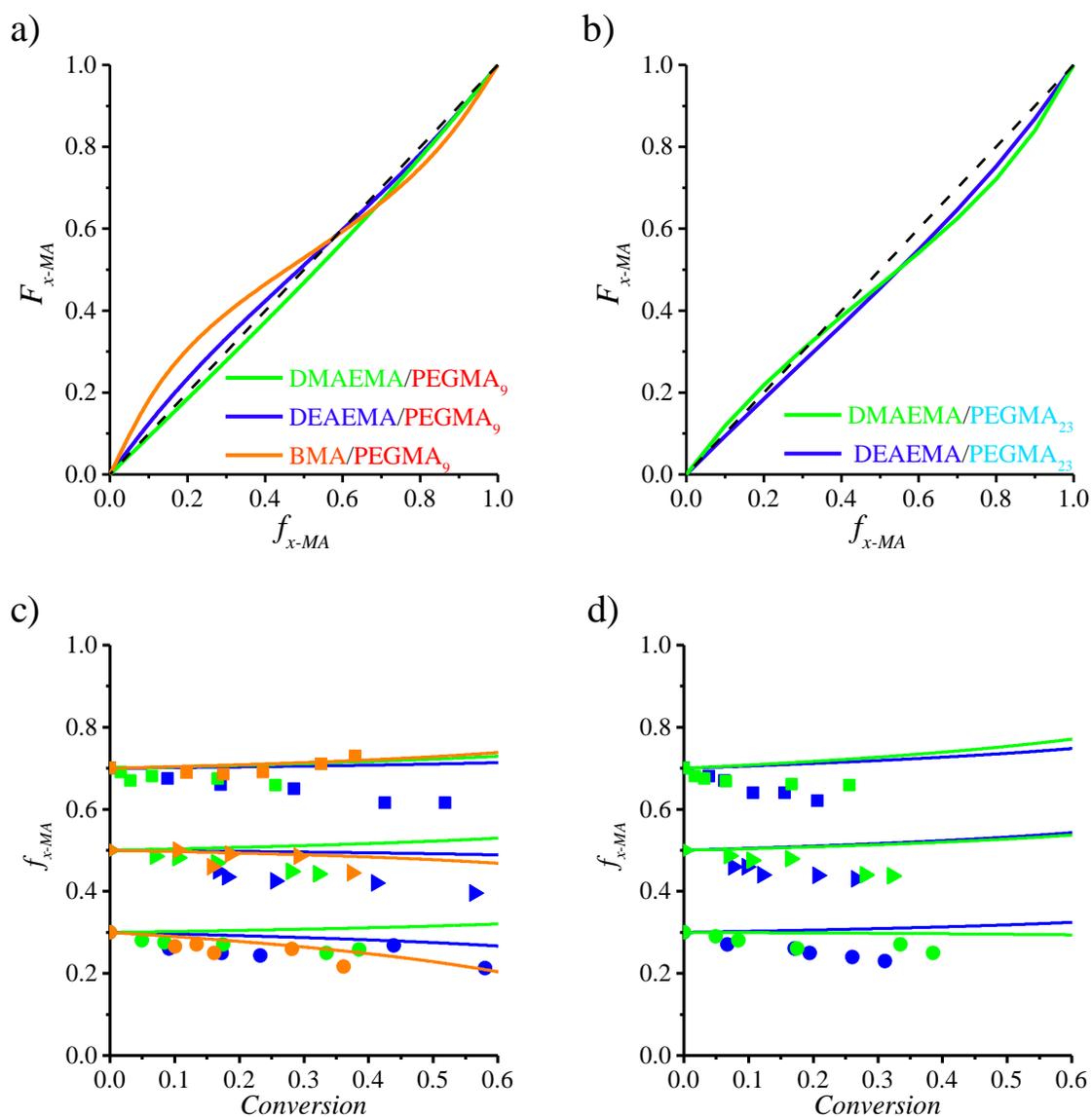


Figura 57. Comportamientos de composición y consumo de copolímeros para los Grupos A (a y c) y B (b y d). Gráficos de Mayo-Lewis para los monómeros BMA, DEAEMA y DMAEMA polimerizados con PEGMA_n: a) Grupo A y b) Grupo B. Perfiles de composición de monómeros (0.3, 0.5 y 0.7) en la conversión para la copolimerización poli(*x*-MA-co-PEGMA_n), los datos experimentales son símbolos y las predicciones son líneas: c) Grupo A y d) Grupo B: Las relaciones de reactividad se muestran en la **Tabla 19** para el método *NLLS*.

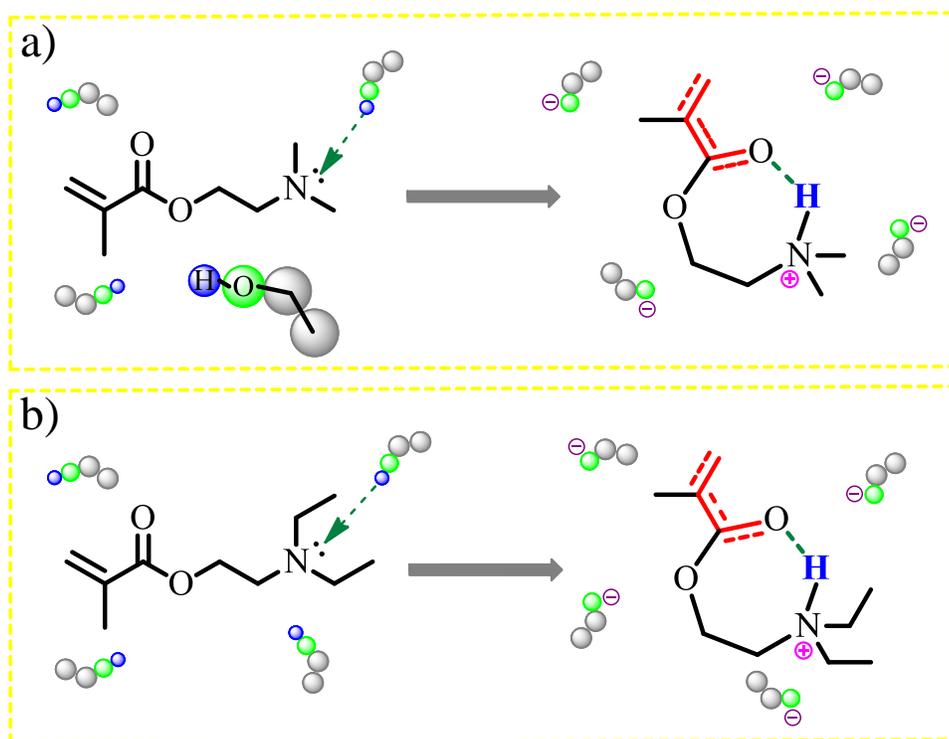


Figura 58. Ilustración esquemática del mecanismo de transesterificación para a) DMAEMA ($pK_a = 8.3$) y b) DEAEMA ($pK_a = 8.8$) en etanol.^{21,22} Las flechas verdes denotan interacciones electrostáticas.

5.4.2. Relaciones de reactividad dependientes de la longitud de cadena de PEGMA_n

Los pocos datos disponibles con respecto a la influencia de la longitud de la cadena lateral de PEG sobre la reactividad relativa durante la copolimerización tienen algunas inconsistencias. Emaldi *et al.* reportaron que la longitud de la cadena lateral de PEG influye en la reactividad para la copolimerización de PEGMA₅ o PEGMA₂₃ con MAA en fase acuosa, expresada por un valor más alto de r_{PEGMA5} que $r_{PEGMA23}$; no se proporcionó ninguna explicación de esta diferencia.¹⁰⁵ En contraste, Rooney y Hutchinson no encontraron diferencias en el consumo relativo de un metacrilato de poli(ácido láctico)éster de etilo con 1 o 5 unidades de ácido láctico en la cadena lateral cuando se copolimerizó con estireno en tolueno-d₈ como disolvente inerte, lo que sugiere que también podrían esperarse valores similares de las relaciones de reactividad si la longitud de la cadena lateral (ácido láctico) del macromonómero es más larga.¹⁰⁶

Aquí, se consideran dos conjuntos de datos para el estudio del efecto de la longitud de la cadena lateral de PEG sobre las relaciones de reactividad y la composición del copolímero: en el Grupo C, el DEAEMA se copolimeriza con EEMA₁, PEGMA₉ o PEGMA₂₃ y en el Grupo D, el DMAEMA es copolimerizado con PEGMA₉ o PEGMA₂₃. Los valores de mejor ajuste de las relaciones de reactividad se resumen en la **Tabla 19**, en las gráficas de Mayo-Lewis para los casos del Grupo C comparados en la **Figura 59a**, y los del Grupo D en la **Figura 59b**.

Al comparar los sistemas de forma aislada, puede existir el riesgo de sobre interpretar los resultados. Por ejemplo, $r_{PEGMA23} = 1.05 \pm 0.21$ para el poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) (**Figura 59a**), lo que indica la misma preferencia entre las constantes de velocidad de propagación cruzada y homopropagación. Sin embargo, para el poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) el valor estimado es $r_{PEGMA9} = 0.71 \pm 0.07$, lo que sugiere que la velocidad relativa de homopropagación de PEGMA₉ se reduce en comparación con la de PEGMA₂₃. Esta interpretación está respaldada por estudios previos de Siegmann *et al.*⁴⁸ y Smolne *et al.*,⁴³ que muestran un aumento en el coeficiente de la velocidad de homopropagación de PEGMA con la longitud de la cadena lateral de PEG. Tras la extensión de la cadena lateral de PEG de 1 a 3 a 7-8 unidades EG (EEMA₁ and PEGMA₃ and PEGMA₇₋₈), los valores de k_p aumentaron de 327 a 489 y a 729 L mol⁻¹ s⁻¹, respectivamente, en las polimerizaciones en masa a 25 °C.

El aumento de k_p con el tamaño de las cadenas laterales de EG se explicó por un efecto de protección de los grupos éster que mejoró la movilidad del extremo de la cadena de propagación, reduciendo el obstáculo a los grados de libertad de rotación durante la adición de monómero. Los valores de las relaciones de reactividad informados anteriormente sugieren que esta reactividad aumentada afecta predominantemente a la velocidad de homopolimerización de PEGMA más que a su propagación cruzada con DEAEMA, lo que conduce al valor incrementado de la relación de reactividad con la longitud de la cadena lateral de PEG. Sin embargo, no se observa la misma influencia al examinar las relaciones de reactividad del Grupo D.

Cuando se copolimeriza con DMAEMA, el valor de $r_{PEGMA23} = 0.76 \pm 0.14$ es menor que el de $r_{PEGMA9} = 1.08 \pm 0.02$, al contrario de lo que ocurre con DEAEMA. Por lo tanto, en lugar

de comparar los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros, es mejor considerar las tendencias obtenidas por las gráficas de Mayo-Lewis.

La **Figura 59b** muestra que el poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) siempre está ligeramente enriquecido con PEGMA₉ mientras que el poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₂₃) muestra un punto azeotrópico, mientras que se observa lo contrario para las gráficas de Mayo-Lewis del Grupo C en la **Figura 59a** (es decir, el comportamiento azeotrópico para poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) y no para poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) y la variación de la composición de PEGMA_{*n*} en función de la conversión depende del valor de f_{EG-n} .

El impacto de estas pequeñas diferencias en el comportamiento de copolimerización se puede examinar comparando los datos experimentales y la predicción de las variaciones de composición de PEGMA_{*n*} (f_{EG-n}) como una función de la conversión general de los sistemas, con el Grupo C mostrado en la **Figura 59c** y el Grupo D se muestra en la **Figura 59d**.

Las estimaciones por RMN ¹H de los perfiles de f_{EG-n} para los Grupos C y D presentan tendencias similares, en apoyo de la observación de Rooney *et al.*⁶² de que la influencia de la longitud de la cadena lateral sobre la reactividad no puede observarse dentro de la incertidumbre experimental.

La comparación de las tendencias de composición con la conversión se ve obstaculizada aún más por la probable influencia de la transesterificación, como se discutió en la sección anterior. Mientras que a valores altos de f_{EG-n} PEGMA₂₃ se consume ligeramente más rápido que PEGMA₉ cuando se copolimeriza con DEAEMA a valores bajos de f_{EG-n} , no hay una diferencia clara entre ambos sistemas del macromonómero PEG (**Figura 59c**). Sorprendentemente, las relaciones de reactividad (y por tanto los perfiles de deriva de la composición) son similares para las copolimerizaciones de EEMA₁ y PEGMA₂₃; y se atribuye esta similitud a la mejora de la homopropagación de EEMA₁ por la baja afinidad del monómero con el etanol; por lo tanto, un posible efecto de compartimentalización, como también se hipotetizó para influir en el sistema BMA discutido en la sección anterior.

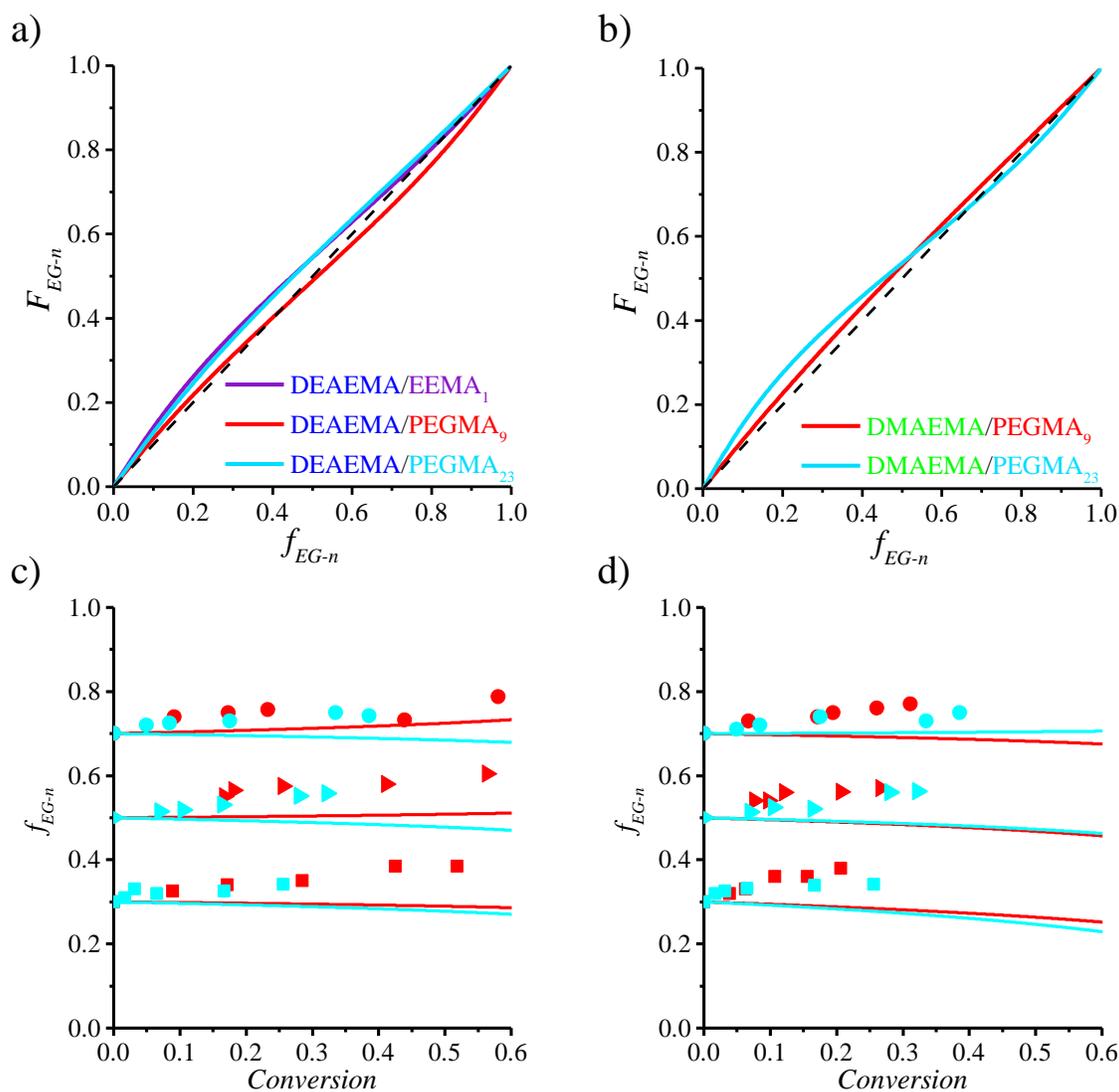


Figura 59. Composición de copolímeros y comportamientos de consumo para los Grupos C (a, c, e) y D (b, d, f). a) - b) Gráficas de Mayo-Lewis para los monómeros EEMA₁, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ polimerizados con DEAEMA o DMAEMA. Perfiles de consumo en la conversión para los Grupos C y D poli(*x*-MA:PEGMA_{*n*}): c) - d) 80:20% en mol y e) - f) 20:80% en moles. Las relaciones de reactividad se muestran en la **Tabla 19** para el método *NLLS*.

5.4.3. Relaciones de reactividad dependientes del solvente como medio de reacción

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento de homopolimerización tanto de TAMA como de PEGMA en medios polares depende del disolvente. En particular, como se muestra en la **Figura 58**, una posible interacción del hidrógeno de la amina protonada y/o el oxígeno del carbonilo en el grupo metacrilato de TAMA con el disolvente que contiene el grupo

OH podría tener un efecto importante en el desarrollo de la reacción. Aunque no es un enfoque particular del estudio actual, la influencia del solvente en la copolimerización de DEAEMA con PEGMA₉ se ha investigado y comparado con los datos de la literatura sobre MMA copolimerizado con TAMA.

La **Tabla 20** resume las relaciones de reactividad reportadas en varios de estos sistemas de copolimerización, utilizando disolventes de diferente polaridad relativa (ξ). El estudio actual incluyó un análisis del sistema poli(DEAEMA-*co*-MMA) en etanol ($\xi = 0.65$), con relaciones de reactividad estimadas como $r_{DEAEMA} = 0.90 \pm 0.18$ y $r_{MMA} = 0.53 \pm 0.11$ (**Tabla 19 y Figura 60**). Estos valores se pueden comparar con las relaciones de reactividad reportadas para el mismo sistema copolimerizado en dimetilformamida (DMF)⁹⁶ ($\xi = 0.39$), $r_{DEAEMA} = 0.94$ y $r_{MMA} = 0.99$.

Tabla 20. Relaciones de reactividad para las copolimerizaciones de TAMAs (M_1) y monómeros de metacrilato (M_2), disolvente, polaridad relativa (ξ) y temperatura.

M_1	M_2	Solvente	ξ	r_1	r_2	T (°C)	Ref.
DEAEMA	PEGMA ₉	<i>p</i> -dioxano	0.16	0.91 ± 0.12	0.75 ± 0.09	70	^a
DEAEMA	PEGMA ₉	THF	0.21	0.96 ± 0.13	0.81 ± 0.11	66	^a
DEAEMA	MMA	DMF	0.39	0.94	0.99	75	⁹⁶
DEAEMA	MMA	etanol	0.65	1.40 ± 0.23	0.73 ± 0.13	70	^a
DEAEMA	PEGMA ₉	etanol	0.65	0.79 ± 0.07	0.71 ± 0.07	70	^a
DMAEMA	MMA	CHCl ₃	0.26	1.13	1.07	60	⁹⁴
DMAEMA	MMA	DMF	0.39	0.92	0.85	70	¹⁰⁷

^a Datos reportados en este trabajo.

La **Figura 61a** contrasta las gráficas de Mayo-Lewis del estudio comparativo de monómeros en estos dos solventes: la copolimerización realizada en el solvente menos polar (DMF) produce copolímero con $F_{DEAEMA} \sim f_{DEAEMA}$ (copolimerización ideal), mientras que el copolímero sintetizado en el solvente más polar (etanol) está enriquecido en DEAEMA.

La disminución significativa de r_{MMA} en el solvente más polar es probablemente el resultado de una mayor reactividad de DEAEMA debido a sus interacciones con el solvente (ver **Figura 58**).

También se reportaron valores de relación de reactividad similares para el sistema poli(DMAEMA-*co*-MMA): $r_{DMAEMA} = 1.13$ y $r_{MMA} = 1.07$ en cloroformo (CHCl_3)⁹⁴ con $\xi = 0.26$, $r_{DMAEMA} = 0.92$ y $r_{MMA} = 0.85$ y dimetilformamida (DMF) con $\xi = 0.39$.¹⁰⁷ Cabe señalar que los valores estimados para poli(DEAEMA-*co*-MMA) no son tan diferentes de poli(DMAEMA-*co*-MMA), lo que respalda los resultados que muestran poca diferencia en los dos TAMAs.

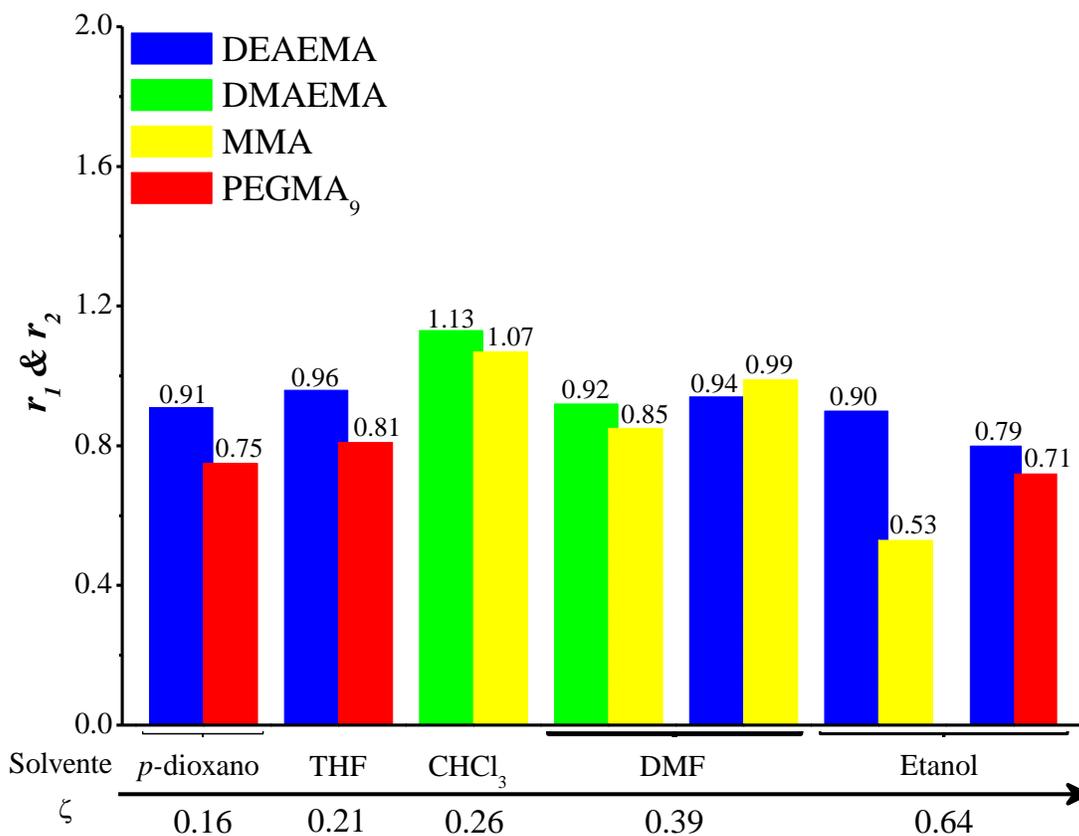


Figura 60. Relaciones de reactividad para copolimerizaciones de TAMAs y monómeros tipo metacrilato en relación a la polaridad relativa del solvente (ξ).

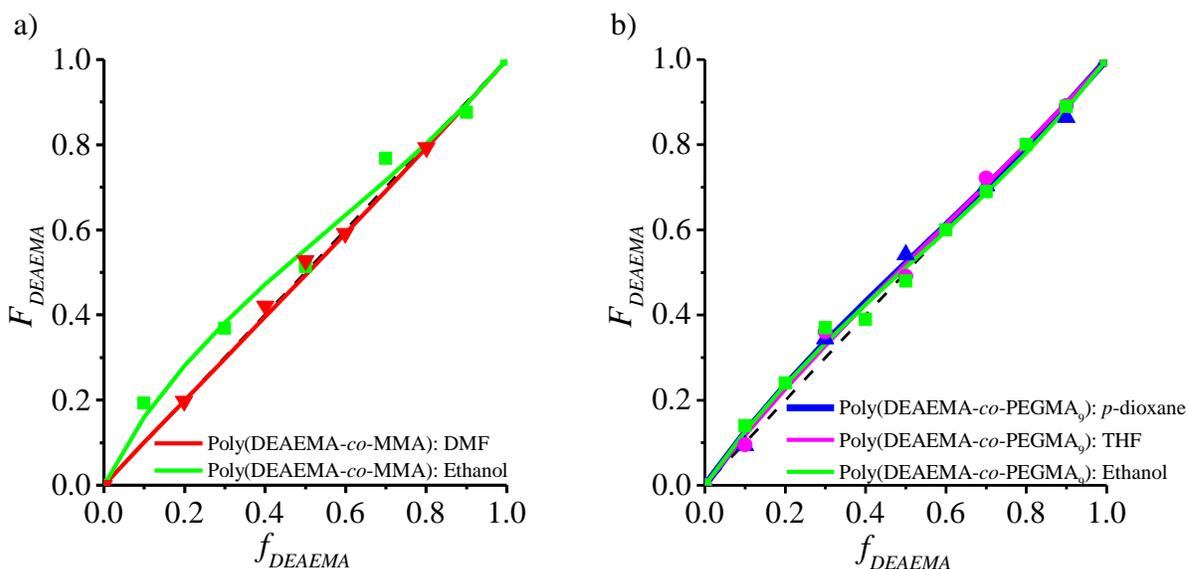


Figura 61. Gráficas de Mayo-Lewis para copolimerizaciones de TAMAs y monómeros de metacrilato en relación con la polaridad relativa del solvente (ζ). a) Poli(DEAEMA-*co*-MMA) usando DMF⁹⁶ y etanol. b) Poli(DAEMA-*co*-PEGMA₉) usando *p*-dioxano, THF y etanol.⁴⁷

Por otro lado, en este estudio se sintetizó poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) en tres disolventes, *p*-dioxano, tetrahidrofurano (THF) y etanol⁴⁷ con $\xi = 0.16, 0.21$ y 0.65 , respectivamente. Se encontró que el valor de r_{PEGMA9} se incrementa ligeramente con un aumento en la polaridad del solvente; es decir, los valores para *p*-dioxano fueron $r_{DEAEMA} = 0.91 \pm 0.12$ and $r_{PEGMA9} = 0.75 \pm 0.09$, para THF fueron $r_{DEAEMA} = 0.96 \pm 0.13$ and $r_{PEGMA9} = 0.81 \pm 0.11$ en comparación con los del etanol, $r_{DEAEMA} = 0.79 \pm 0.07$ and $r_{PEGMA9} = 0.71 \pm 0.07$. Sin embargo, estas diferencias están dentro de la incertidumbre experimental; el efecto resultante de la polaridad del disolvente sobre la composición de copolímero es insignificante, como se muestra por las curvas de Mayo-Lewis indistinguibles en la **Figura 61b**.

5.5 Síntesis del agente RAFT: 4-((dodeciltio) carbonotioil) ácido 4-cianopentanóico (CDP).

Para las polimerizaciones RAFT llevadas a cabo en este trabajo se sintetizó el agente RAFT tipo tritiocarbonato: 4-((dodeciltio) carbonotioil) ácido 4-cianopentanóico (CDP). Debido al grupo Z hidrofóbico y al carboxilo que contiene un grupo R relativamente hidrofílico, este agente RAFT es soluble en mezclas de reacción orgánicas y orgánicas/agua, por lo tanto, es adecuado para la polimerización de PEGMAs y EEMA₁, además de algunos monómeros con

grupo amino, en condiciones homogéneas. Cabe destacar que el grupo R (grupo saliente y de reinicio) de este agente RAFT tiene la misma estructura que el radical resultante de la ruptura homolítica del iniciador ACVA utilizado en el presente trabajo.

Primeramente, se realizó la síntesis del agente CDP como agente de transferencia de cadena para la polimerización RAFT. Como producto se obtuvo un polvo color amarillo intenso con un rendimiento del 85%, el cual fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C logrando identificar las señales características de este agente.

En la **Figura 62a** se presenta el espectro de RMN ^1H de CDP, en el cual se puede observar a un desplazamiento químico de 8.7 ppm se observa la señal 26 correspondiente al hidrógeno de la parte ácida del agente RAFT, a 3.25 ppm se presenta la señal 22 correspondiente los hidrógenos de metileno en posición α del grupo tritiocarbonato, entre 2.75 y 2.25 ppm se observan las señales 25 y 24 de los hidrógenos de metileno unido al carbono cuaternario y en posición β al grupo tritiocarbonato. Las señales 23 a 1.88 ppm se observa el hidrógeno correspondiente al metilo unido al carbono cuaternario. Además, a 1.70 ppm se aprecian los hidrógenos de la señal 21 de metileno unidos al carbono en posición β de la cadena alquílica unida al grupo tritiocarbonato. En 1.40 y 1.26 se observan los hidrógenos de metilenos presentes en la cadena alifática del dodeciltiocarbonato asignados como la señal 20 y por último a 0.88 ppm se encuentra la señal 19 correspondiente a los hidrógenos de metilo terminal de la cadena alifática. Por otra parte, en la **Figura 62b** se presenta el espectro de RMN ^{13}C del CDP, asignándose las señales correspondientes y características de esta molécula (δ : 216.8 (C-a), 175.7 (C-b), 118.9 (C-c), 46.2 (C-d), 37.1 (C-e), 33.6 (C-f), 31.9 (C-g), 29.2 (C-h), 27.7 (C-i), 22.7 (C-j), 14.1 (C-k).

5.6. Estudios cinéticos de homopolímeros de DMAEMA y DEAEMA vía RAFT

Para un control eficiente de la polimerización RAFT de monómeros de tipo metacrilato, clasificados como monómeros “más reactivos”, se requieren el uso de agentes RAFT caracterizados por altos valores de coeficientes de transferencia de cadena.⁷² Los agentes RAFT más reactivos son los ditioésteres (generalmente, ditiobenzoatos) y los tritiocarbonatos. Los

tritiocarbonatos en comparación con los ditiobenzoatos tienen algunas ventajas, ya que son menos sensibles a las condiciones de reacción y más estables durante el almacenamiento.

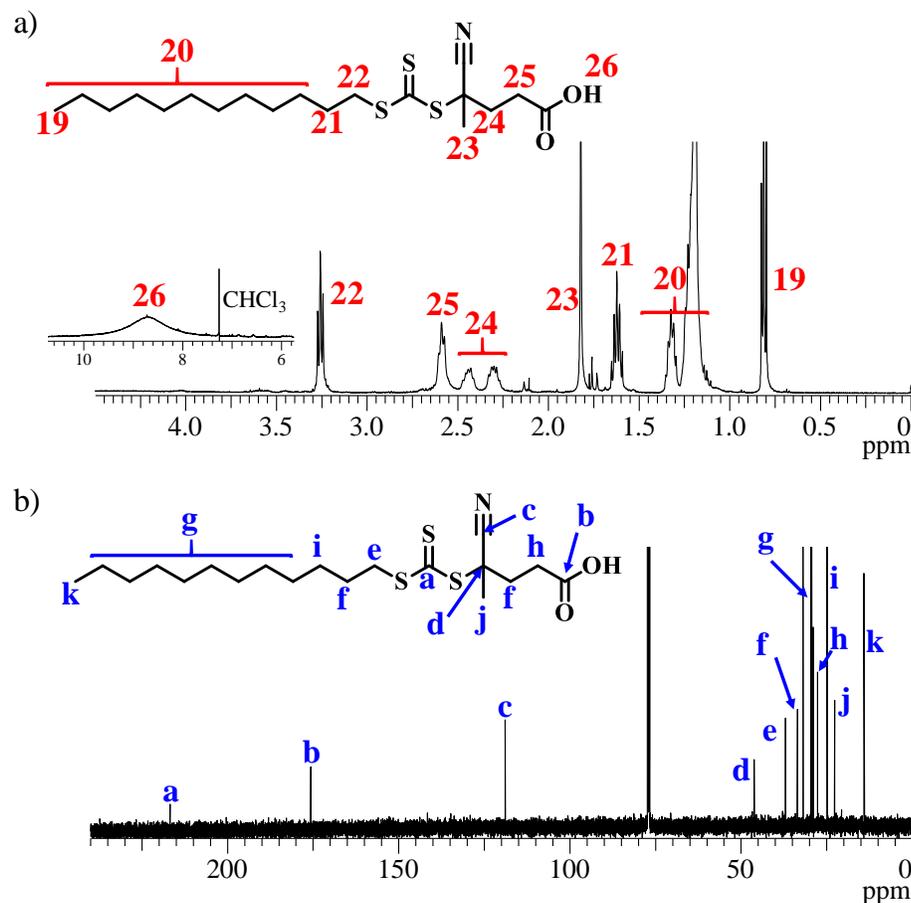


Figura 62. Espectro de a) RMN ^1H y b) RMN ^{13}C del agente RAFT (CDP) en CDCl_3 .

5.6.1. Homopolimerización de DEAEMA y DMAEMA vía RAFT

Siguiendo la metodología previamente descrita, se realizaron experimentos preliminares para conocer el comportamiento cinético de DEAEMA vía RAFT, empleando como agente RAFT el CDP. Sin embargo, anteriormente, se reportó que la polimerización de TAMAs presenta inestabilidad en solventes orgánicos como etanol y otros alcoholes primarios. Es por ello que se comparó la polimerización en etanol y en *tert*-butanol, apoyados en lo reportado por Arredondo *et al.*³⁹ quienes realizaron el estudio cinético de algunos TAMAs en *tert*-butanol, demostrando que el uso de este como medio de polimerización no muestra ningún signo de

transesterificación permitiendo un buen control y una alta funcionalidad del extremo de la cadena.

Los perfiles de conversión de DEAEMA se obtuvieron por RMN ^1H en base a las integraciones de los hidrógenos correspondientes como se describió por Quiñonez-Angulo *et al.*⁴⁷ En la **Figura 63a** se observa el perfil de conversión de PDEAEMA vía RAFT en etanol y *tert*-butanol a una relación molar constante de $[\text{DEAEMA}]_0:[\text{CDP}]_0:[\text{ACVA}]_0 = [500:10:1]$ a 8 h. Claramente se aprecia que el perfil de conversión se incrementa cuando se usa *tert*-butanol como medio de reacción, ya que al llevar a cabo polimerización en este solvente, el monómero no presenta alcoholisis hasta 8 h, confirmando los resultados de Arredondo *et al.*³⁹ (véase **Figura 64**).

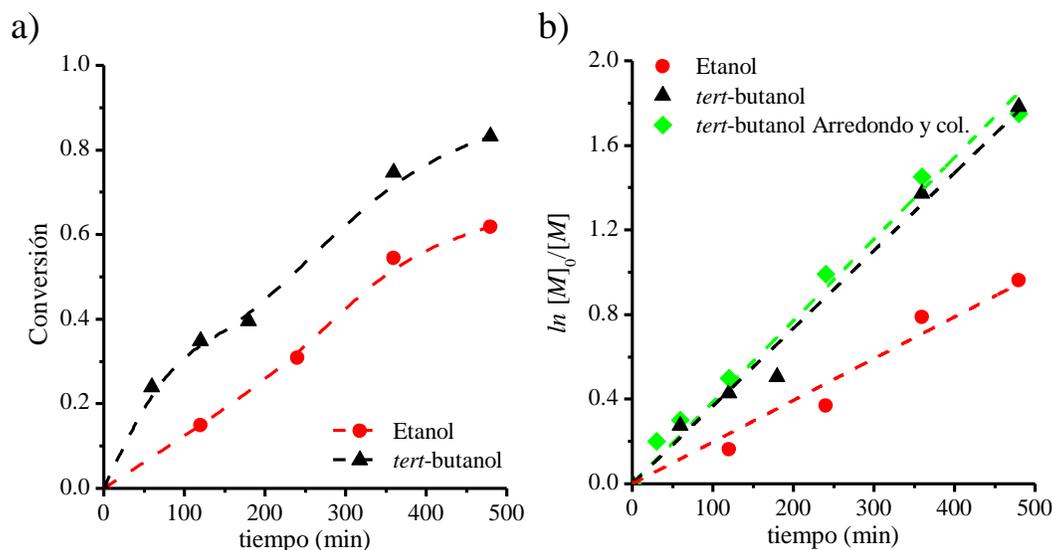


Figura 63. Comportamiento cinético de la polimerización de DEAEMA mediada por CDP en etanol a 70 °C a 8 h. $[\text{DEAEMA}]_0:[\text{CDP}]_0:[\text{ACVA}]_0 = [500:10:1]$.

En la **Figura 63b** se muestra el comportamiento cinético de *pseudo*-primer orden hasta 500 min para PDEAEMA sintetizado en *tert*-butanol, el cual presenta el mismo consumo de monómero del reportado anteriormente³⁹ (símbolos verdes) que emplea un ditiobenzoato. Al hacer el cambio de solvente a etanol, decrece la velocidad de consumo, como consecuencia de la alcoholisis de DEAEMA en solventes polares, como se mencionó anteriormente.

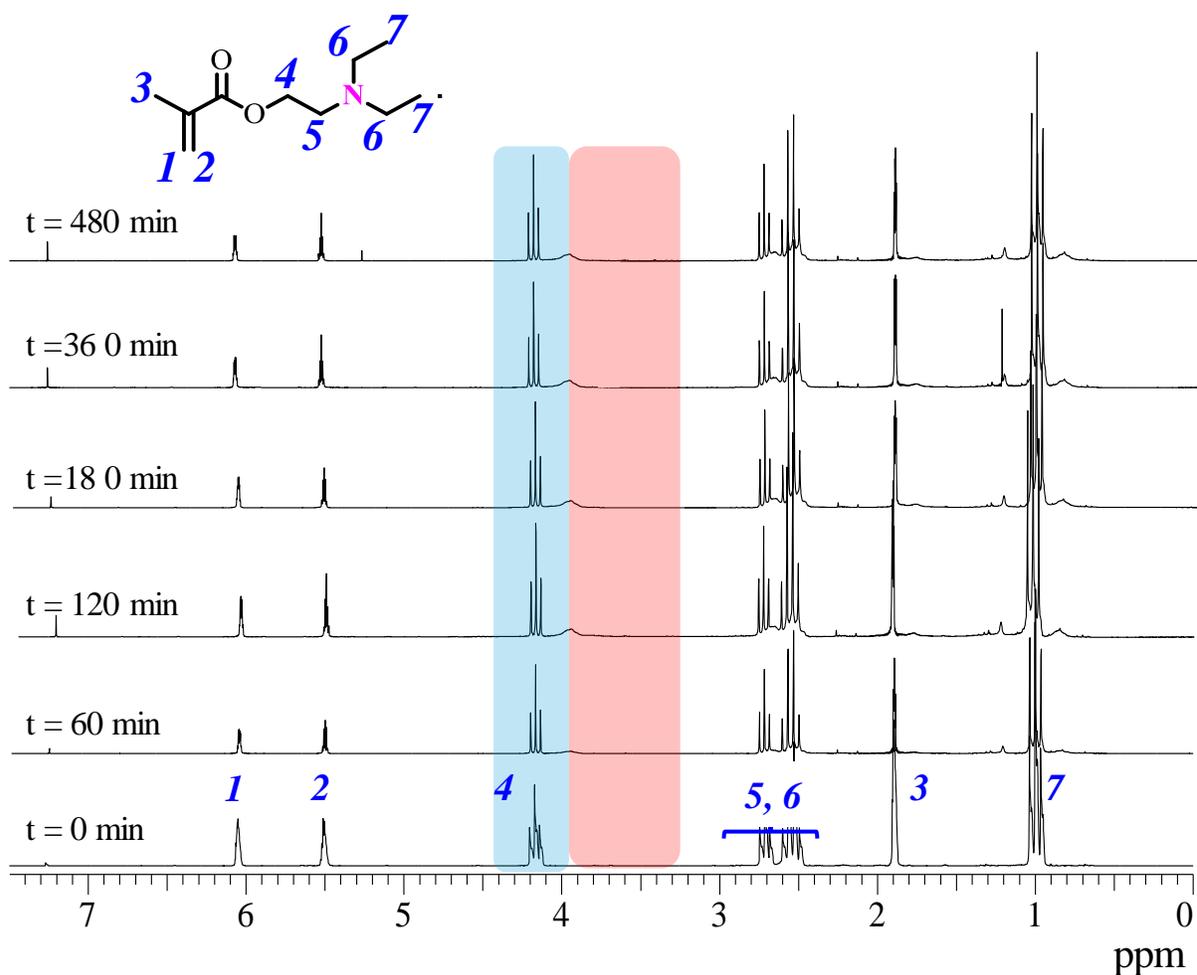


Figura 64. Espectros de RMN ^1H en CDCl_3 de monómero DEAEMA en etanol por 8 h a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

El homopolímero de DMAEMA polimerizado vía RAFT en etanol se caracterizó por GPC en fase móvil de THF con la finalidad de conocer el comportamiento del peso molecular con respecto a la conversión de la reacción a 24 y 48 h.

En la **Figura 65a** se observa que el peso molecular se incrementa casi linealmente hasta un 90% de conversión y se presenta un claro periodo de inducción, dando lugar a M_n altos desde etapas tempranas de polimerización. Sin embargo, el M_n se desvía por completo del $M_{n, \text{teo}}$. Además, en la **Figura 65b** se puede observar que la dispersidad decrece casi en forma lineal, con lo que se infiere una mayor homogeneidad de la longitud de las cadenas poliméricas.

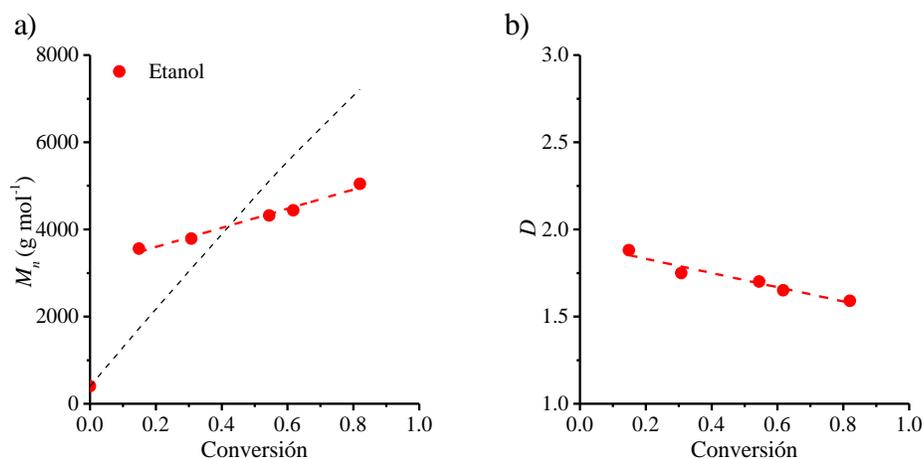


Figura 65. M_n versus conversión de la polimerización de DEAEMA mediada por CDP en etanol a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n,teo}$ calculado por la Ecuación 32.

5.7. Estudios cinéticos de homopolímeros de EEMA₁ y PEGMA_s vía RAFT

5.7.1. Homopolimerización de EEMA₁ vía RAFT

Para este conjunto de polimerización RAFT, los estudios cinéticos se realizaron variando $[\text{ACPA}]_0$ y $[\text{CDP}]_0$, uno a la vez, en la relación molar $[\text{EEMA}_1]_0:[\text{CDP}]_0:[\text{ACPA}]_0$, como se muestra en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Estimación de los coeficientes de k_p^{app} (s^{-1}) para la variación de la relación $[\text{CDP}]_0:[\text{ACVA}]_0$.

	Solvente	EEMA ₁	PEGMA ₉	PEGMA ₂₃
$[\text{M}]_0:[\text{CDP}]_0:[\text{ACVA}]_0$	etanol	k_p^{app} (s^{-1})	k_p^{app} (s^{-1})	k_p^{app} (s^{-1})
500:10:1	etanol	5.58×10^{-6}	7.53×10^{-6}	1.01×10^{-5}
500:10:2	etanol	7.83×10^{-6}	1.08×10^{-5}	1.26×10^{-5}
500:10:5	etanol	2.15×10^{-5}	2.40×10^{-5}	2.60×10^{-5}
500:5:1	etanol	2.13×10^{-5}	1.35×10^{-5}	1.51×10^{-5}
500:2.5:1	etanol	2.78×10^{-5}	3.18×10^{-5}	3.55×10^{-5}

El efecto de la variación de $[\text{ACVA}]_0$ sobre los perfiles de conversión, la constante de velocidad de propagación aparente (k_p^{app}), M_n y la dispersidad se muestran en la **Figura 66a-d**

respectivamente. Además, el efecto de la variación de $[CDP]_0$ sobre las características mencionadas se muestra en la **Figura 66e-h**.

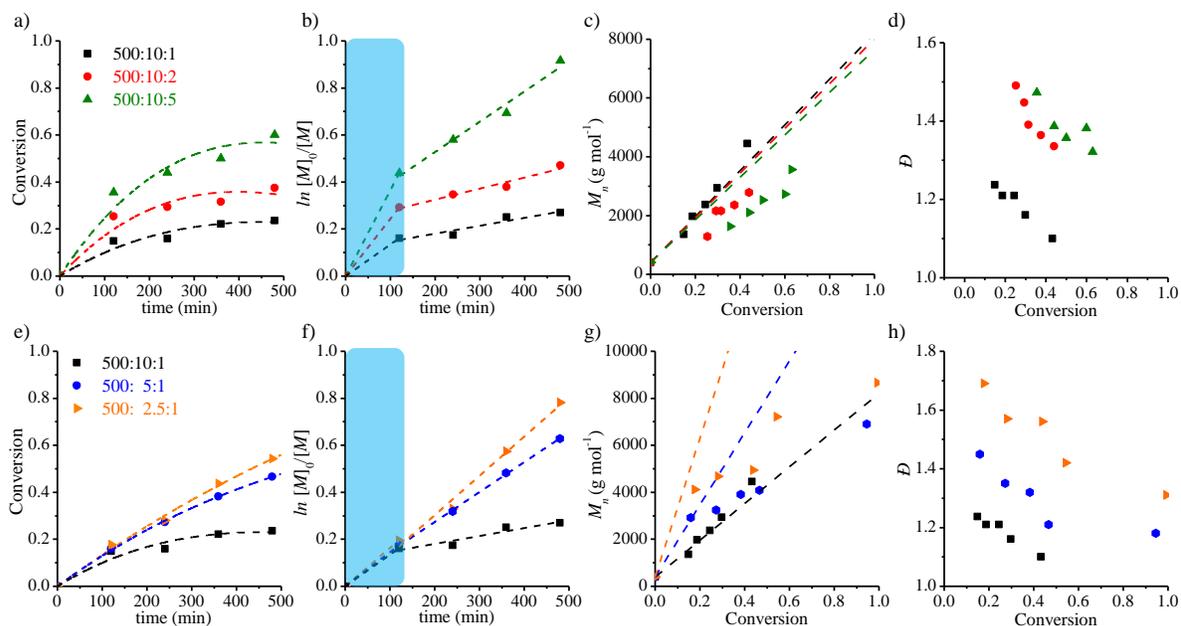


Figura 66. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de EEMA₁ en etanol a 70 ° C durante 24 h, variando el $[ACVA]_0$ (Figura 66a, b y c) y $[CDP]_0$ (Figura 66d, e, y f), como se muestra en las etiquetas $[EEMA_1]_0:[CDP]_0:[ACPA]_0$. a) y e) Perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican las tendencias. b) y f) Gráficos de velocidad de polimerización de primer orden, las líneas discontinuas muestran las regresiones lineales, la zona azul indica la aceleración. c) y g) M_n versus conversión, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n,teo}$ calculado por la **Ecuación 35**. d) y h) D versus conversión.

Una alta concentración de $[ACVA]_0$ aumenta el flujo del radical primario I^* y la aceleración del consumo de monómero es más rápida, como se ve en la **Figura 66a** para las relaciones $[CDP]_0:[ACVA]_0 = 10:2$ and $10:5$. La cinética de *pseudo*-primer orden se observó en la **Figura 66b**, en la que la velocidad de polimerización viene dada por $R_p = k_p^{app} t$, donde $k_p^{app} = k_p[P_{Tot}]$. La **Tabla 21** muestra los valores de k_p^{app} obtenidos de los estudios cinéticos. Cabe señalar que en este trabajo los radicales salientes (R^*) tienen la misma estructura química que los radicales generados por la escisión homolítica de ACVA ($\cdot C(CH_3)(CN)CH_2CH_2COOH$) por lo que la velocidad de iniciación (k_i) y re-iniciación (k_{ri}) deben presentar los mismos valores. Para la relación $[CDP]_0:[ACVA]_0 = 10:1$, se observa una aceleración en el consumo de

monómero durante el período de inicialización. McLeary *et al.*^{108,109} y Konkolewicz *et al.*¹¹⁰ explicaron estos hallazgos por procesos competitivos y de equilibrios; como la adición de monómero es más rápida en la etapa de re-iniciación comparado con la reacción de propagación, como se expresa en la **Ecuación 63**; la polimerización durante la fase de inicialización se acelerará a medida que el valor de $k_i = k_{ri}$, la condición anterior debe expresarse como **Ecuación 64**.

$$\frac{k_i[I^*]}{k_p[M]} > 1 \quad (63)$$

$$\frac{k_i[I^*] + k_{ri}[R^*]}{k_p[M]} > 1 \quad (64)$$

Sin embargo, esta condición no es suficiente para describir la imagen completa del paso de pre-equilibrio, ya que los radicales primarios también afectan el equilibrio c en la **Figura 19**, por lo tanto, otras vías cinéticas pueden estar involucradas en ese período para describir cinéticamente este período, como previamente señalado¹¹¹ y analizado mediante un modelado cinético.¹¹²

Un buen ajuste entre los resultados experimentales y el $M_{n,teo}$ se muestra en la **Figura 66c** para la relación 10: 1. Sin embargo, a medida que aumenta el $[ACVA]_0$, se generan niveles de concentración más altos de radicales primarios en la primera etapa de las polimerizaciones, lo que da como resultado pesos moleculares bajos a valores de conversión más altos, **Figura 66b**.

Cuando finaliza el período de pre-equilibrio, en todos los experimentos se observa una adición lineal del monómero a las cadenas de polímero. Los valores de dispersión para todas las proporciones disminuyen con la conversión, siendo el mejor desempeño presentado para la proporción con la concentración más baja del iniciador $[CDP]_0:[ACVA]_0 = 10:1$.

El efecto de la $[CDP]_0$ en la cinética de polimerización se muestra en la **Figura 66e-h**. Se observa una fuerte disminución de la velocidad de polimerización con respecto a $[CDP]_0$, que se atribuye a un efecto de retardo, frecuentemente observado en polimerizaciones mediadas por ditiobenzoatos, **Figura 66e**. Recientemente, Bradford *et al.*¹¹³ reportaron que el efecto del

retardo es un fenómeno intrínseco de la polimerización RAFT para ditiobenzoatos, tritiocarbonatos y xantatos. En este trabajo, atribuimos el efecto del retardo a la teoría de la terminación de radicales intermedios, basada en el paso de terminación cruzada, reacción *g* en la **Figura 19**, que está respaldada por varios reportes.²⁰ Después de un período de inducción (primeros 100 min), se presenta el *pseudo*-primer orden correspondiente al monómero hasta 500 min, **Figura 66f**.

En la **Figura 66g** se muestra que la reducción de $[CDP]_0$ conduce a pesos moleculares más altos debido a los períodos activos más largos de las cadenas, agregando un mayor número de moléculas de monómero. Sin embargo, cuanto mayor sea el $[CDP]_0$ que se utilice, menor será el M_n y mayor será la discrepancia con el $M_{n,teo}$. Los valores de dispersidad presentan valores altos en la primera etapa de la reacción en todos los casos, pero disminuyeron constantemente hasta conversiones altas, lo que indica un buen carácter de *pseudo*-vivo, **Figura 66h**.

5.7.2. Homopolimerización de PEGMA₉ vía RAFT

Se llevaron a cabo estudios cinéticos de PPEGMA₉ mediante polimerización RAFT variando la concentración de iniciador $[ACVA]_0$ (1, 2, y 5 mmol), **Figura 67a-d**, y el $[CDP]_0$ (2.5, 5 y 10 mmol), **Figura 67e-h**, a 70 ° C en etanol. La **Figura 67a** muestra el efecto de la conversión en función del tiempo para PPEGMA₉ de 500 g mol⁻¹ cuando se varía la $[ACVA]_0$, dando como resultado conversiones superiores al 80% a las 48 h. Sin embargo, no se observó ningún efecto Trommsdorff ya que la proporción de contenido sólido es muy baja (9.4% en peso).

La **Figura 67b** muestra la gráfica de *pseudo*-primer orden y los valores de k_p^{app} están en la **Tabla 21**, usando la relación $[CDP]_0:[ACVA]_0 = 10:5$, un aumento de k_p^{app} 2.40×10^{-5} a $7.53 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ y la polimerización sigue una cinética de reacción de *pseudo*-primer orden. Al contrario de la polimerización RAFT de EEMA₁, en este caso no se observaron periodos de inhibición, **Figura 67b**. La condición para este caso se expresa en la **Ecuación 65**:

$$\frac{k_i[I^*] + k_{ri}[R^*]}{k_p[M]} \approx 1 \quad (65)$$

Además, a mayor número de grupos éster de la cadena lateral conduce a una mejor solubilidad del macromonómero en etanol y la polimerización se lleva a cabo en fase homogénea.

Por otro lado, el M_n aumentó linealmente con la conversión para la polimerización de PEGMA₉, pero esta característica disminuye considerablemente a medida que [ACVA]₀ es mayor, **Figura 67c**, debido a la generación más rápida de radicales primarios I* y la producción de nuevos radicales de propagación a lo largo del tiempo de reacción. La relación molar [500:10:1] ofrece el mejor ajuste a la línea de $M_{n, teo}$ y los valores más bajos de \bar{D} , **Figura 67d**.

Como era de esperar, cuando el [CDP]₀ se reduce en la relación [CDP]₀:[ACPA]₀ de 10:1 a 2.5:1 la velocidad de polimerización es más rápida, alcanzando alrededor del 90% de conversión a 500 min. Por encima de ese tiempo, la conversión permanece casi constante hasta los 3000 min, lo que podría atribuirse al paso de equilibrio entre la propagación y la despropagación, como se estudió previamente en experimentos de RDRP.¹¹⁴ Además, a medida que se reduce [CDP]₀, se observa una mayor aceleración en el primer intervalo de tiempo (100 min, zona azul), **Figura 67f**.

El comportamiento que presentan las relaciones [CDP]₀:[ACPA]₀ = 2.5:1 pertenece a cinéticas más similares a las de las polimerizaciones por radicales libres convencionales, debido a que la velocidad de propagación debe ser superior a la velocidad de adición.

El valor de k_p^{app} en la proporción [CDP]₀:[ACPA]₀ = 2.5:1 es cuatro veces mayor que el caso base con la proporción [CDP]₀:[ACPA]₀ = 10:1 ($11.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $2.89 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, **Tabla 21**), pero las características moleculares para el primero, como M_n y \bar{D} que se muestran en la **Figura 67g y h** respectivamente, se ven muy afectadas. Klimkevicius *et al.*⁷² reportaron valores de $k_p^{app} = 1.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para la polimerización de PEGMA₉ usando CBP como agente RAFT ([PEGMA₉]₀:[CBP]₀:[ACPA]₀=100:4.5:1.5).

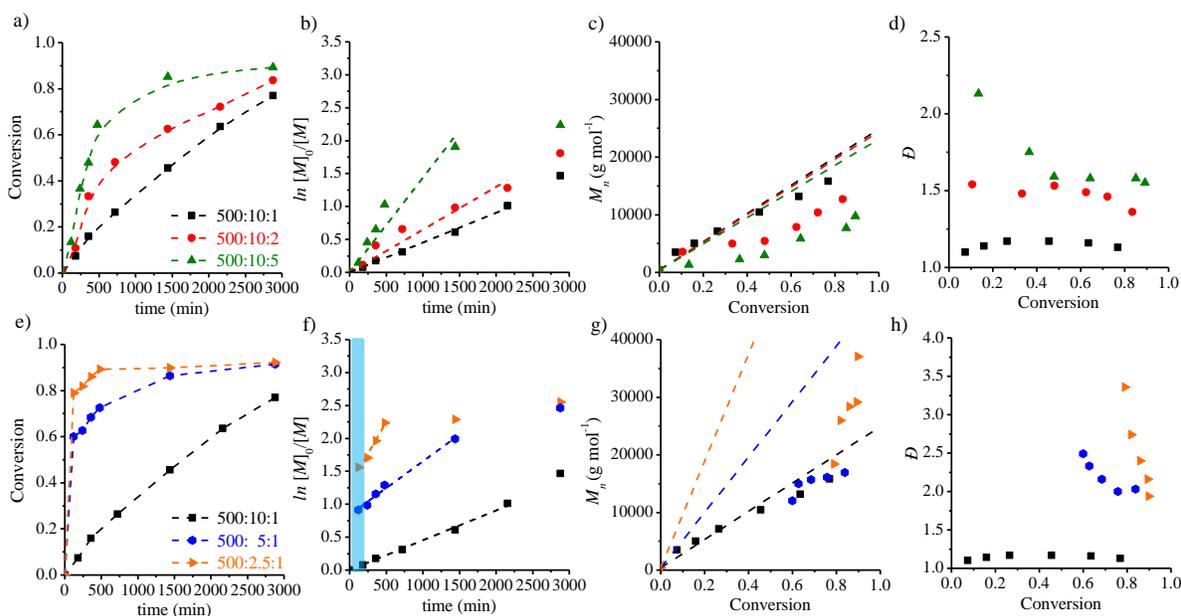


Figura 67. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de PEGMA₉ en etanol a 70 ° C durante 24 h, variando el [ACVA]₀ (Figura 67a, b y c) y [CDP]₀ (Figura 67d, e, y f), como se muestra en las etiquetas [PEGMA₉]₀:[CDP]₀:[ACPA]₀. a) y e) Perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican las tendencias. b) y f) Gráficos de velocidad de polimerización de primer orden, las líneas discontinuas muestran las regresiones lineales, la zona azul indica la aceleración. c) y g) M_n versus conversión, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n,teo}$ calculado por la **Ecuación 35**. d) y h) D versus conversión.

5.7.3 Homopolimerización de PEGMA₂₃ vía RAFT

Se realizó el estudio cinético de un monómero de PEGMA con mayor número de unidades de EG ($n = 23$, $M_n = 1100 \text{ g mol}^{-1}$), con al e cual se espera que un impedimento estérico más fuerte que afecte el coeficiente de velocidad de terminación dependiente de la longitud de cadena, más que en la polimerización de PEGMA₉ o EEMA₁.

La **Figura 68** ilustra el comportamiento cinético de la polimerización de PEGMA₂₃ mediada por CDP, variando el [ACVA]₀ (**Figura 68a, b y c**) y el [CDP]₀ (**Figura 68d, e y f**). La **Figura 68b** muestra la gráfica de *pseudo*-primer orden para los experimentos de polimerización de PEGMA₂₃ y los valores estimados de k_p^{app} se encuentran en la **Tabla 21**. La relación [CDP]₀:[ACPA]₀ = 10:1 presenta un comportamiento lineal a lo largo de todo el tiempo de reacción. El valor de k_p^{app} reportado por Klimkevicius y Makuska ($2.55 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) es dos

órdenes de magnitud más bajo que el estimado para la polimerización de PEGMA₂₃ vía ácido 4-(((butiltio)carbonotioil)tio)-4-cianopentanoico (CDP), usando la relación [PEGMA₂₃]₀: [CDPA]₀: [ACPA]₀ = 100:4.5:1.5 en una mezcla de disolventes etilenglicol/H₂O (70/30 v/v) a 70 °C.⁷²

Sorprendentemente, en el presente trabajo, se observa que cuando la [ACVA]₀ se incrementa a [CDP]₀: [ACVA]₀ = 10:5 se observa un largo período de inducción por debajo de 60 min (período en el que prácticamente no hay polimerización del monómero de metacrilato), dependiendo de la concentración de [ACPA]₀ y [CDP]₀.

Dicho período de inducción ya se ha reportado en polimerizaciones RAFT utilizando agentes de ditiobenzoato,¹¹¹ McLeary *et al.* atribuyó este fenómeno cinético a la adición más lenta de los radicales primarios y salientes al monómero durante las primeras etapas.¹⁰⁹ La **Ecuación 66** presenta la condición para este período:

$$\frac{k_i[I^*] + k_{ri}[R^*]}{k_p[M]} < 1 \quad (66)$$

La relación [CDP]₀: [ACVA]₀ = 10:1 da como resultado un aumento lineal del M_n versus la conversión hasta alrededor del 15%, **Figura 68c**, un comportamiento similar al $M_{n,teo}$, que conduce a valores bajos de \bar{D} , **Figura 68d**. Por encima del 15% de conversión, a medida que aumenta la [ACVA]₀, se forman cadenas largas (valores altos de M_n) desde el inicio de la polimerización debido al período de inducción en el que la iniciación de los radicales al propagarse es muy lenta y por lo tanto una se generan pocas cadenas. En esos casos, los valores de dispersidad alcanzan rápidamente valores altos en conversiones bajas y medias.

Por otro lado, en el análisis del efecto de [CDP]₀ se observa que proporciones bajas de agente RAFT conducen a períodos de inducción más largos (120 min), **Figura 68e y f**, lo que resulta en pesos moleculares altos a baja conversión, **Figura 68g**. A medida que disminuye el [CDP]₀, la concentración total de compuesto tritio también disminuye, y en las primeras etapas, la cantidad baja de radicales primarios generados principalmente por ACVA podría no ser

suficiente para producir radicales que se propagan y cambiar el equilibrio de los productos en reacción *d* en la **Figura 19**.

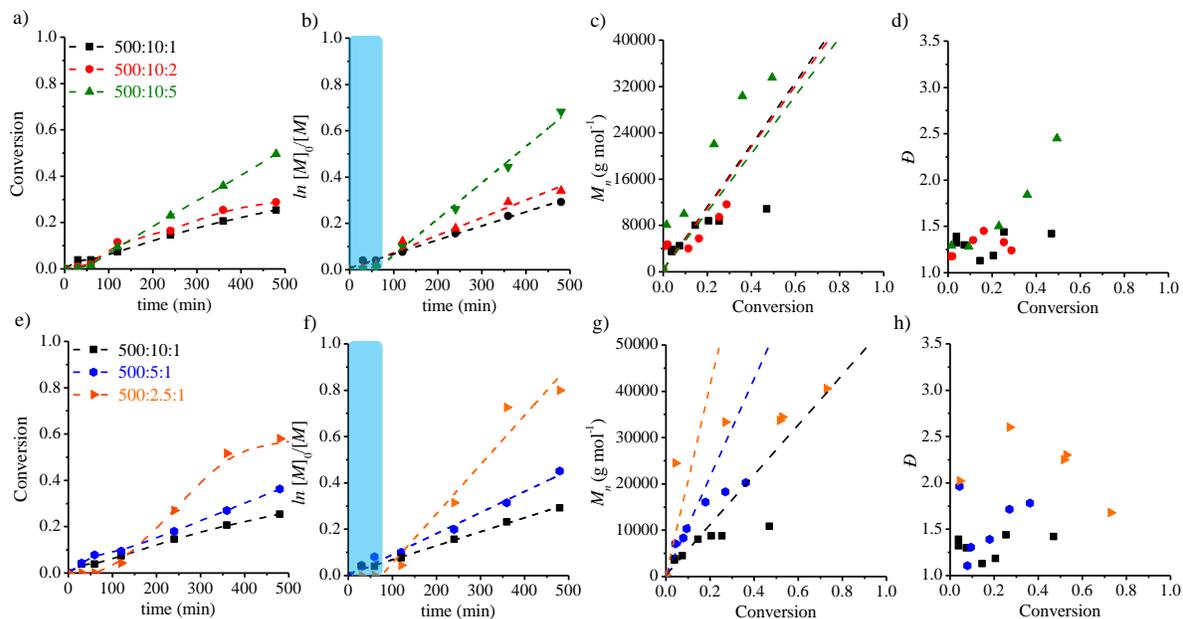


Figura 68. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de PEGMA₂₃ en etanol a 70 ° C durante 24 h, variando el [ACVA]₀ (Figura 68a, b y c) y [CDP]₀ (Figura 68d, e, y f), como se muestra en las etiquetas [PEGMA₂₃]₀:[CDP]₀:[ACVA]₀. a) y e) Perfiles de conversión, las líneas discontinuas indican las tendencias. b) y f) Gráficos de velocidad de polimerización de primer orden, las líneas discontinuas muestran las regresiones lineales, la zona azul indica la aceleración. c) y g) M_n versus conversión, las líneas discontinuas corresponden a $M_{n,teo}$ calculado por la **Ecuación 35**. d) y h) D versus conversión.

Además, se espera una probabilidad alta de que R* reaccione con especies durmientes para regenerar el intermedio de un brazo (reacción *d* en la **Figura 19**), también R* puede reaccionar con CDP para formar un intermediario muy estable RTR (reacción *c* en la **Figura 19**).¹¹¹ Después de ese período, se establece el equilibrio principal y en la **Figura 68f** se observa una adición lineal de monómero a los radicales que se propagan.

La polimerización utilizando la concentración de [CDP]₀: [ACVA]₀ = 10:1, presenta un comportamiento sin control molecular y los valores de dispersidad aumentan muy pronto en la polimerización, **Figura 68h**.

5.7.4. Efecto de la longitud de la cadena EG en la homopolimerización de EEMA₁ y PEGMA_s

5.7.4.1 Valores de k_p^{app}

Según Siegmann *et al.*⁴⁸, el coeficiente de velocidad de propagación estimado aumenta a medida que la cadena lateral de EG es más larga en las polimerizaciones de EEMA₁ y PEGMA₃ a 25 °C en masa, tolueno y THF; debido al factor estérico, A_0 , el cual aumenta por una acción de protección de los grupos éster, lo que da como resultado que cuanto mayor sea la cadena lateral de EG, más eficaz será la separación de los grupos carbonilo y menor será el grado de interacciones intra e intermoleculares. Los valores estimados de k_p^{app} para todos los experimentos se muestran en la **Tabla 21** y se muestran en la **Figura 69**. En general, está claro que los valores para los tres sistemas aumentan con la relación más alta de [ACPA]₀ y también cuando se reduce la [CDP]₀, lo primero se explica por la mayor concentración de radicales primarios que surgen de la ACVA, lo que da como resultado una concentración de cadenas propagantes totales [P_{tot}] alta; lo último se explica por el efecto de retardante, que es un comportamiento cinético intrínseco de la polimerización RAFT, como lo afirman Bradford *et al.*¹¹³

Asimismo, los valores más altos de k_p^{app} corresponden a la polimerización de PEGMA₂₃, el macromonómero con la cadena lateral de EG más larga. La relación lineal entre el valor k_p^{app} con X utilizado en la relación [CDP]₀:[ACVA]₀ = 10: X (donde $X = 1, 2$ y 5), y el número de unidades EG ($N_{EG} = 1, 9$ y 23), **Figura 69a**, se realizó mediante la **Ecuación 67** estimada por Matlab®, donde los coeficientes (con límites de confianza del 95%) son: $a_1 = 2.87 \times 10^{-6}$ ($-6.94 \times 10^{-7}, 6.43 \times 10^{-6}$), $a_2 = 7.57 \times 10^{-7}$ ($5.80 \times 10^{-7}, 9.34 \times 10^{-7}$), $a_3 = 1.04 \times 10^{-6}$ ($1.023 \times 10^{-7}, 1.99 \times 10^{-6}$) y se calculó un buen factor de determinación, $R^2 = 0.95$. La gráfica residual entre la **Ecuación 68** y los datos experimentales se muestra en la **Figura 69b**. Es posible concluir una relación lineal entre la velocidad de polimerización con [ACVA]₀ y N_{EG} .

$$k_p^{app}(N_{EG}, X) = a_1 + a_2 X + a_3 N_{EG} \quad (67)$$

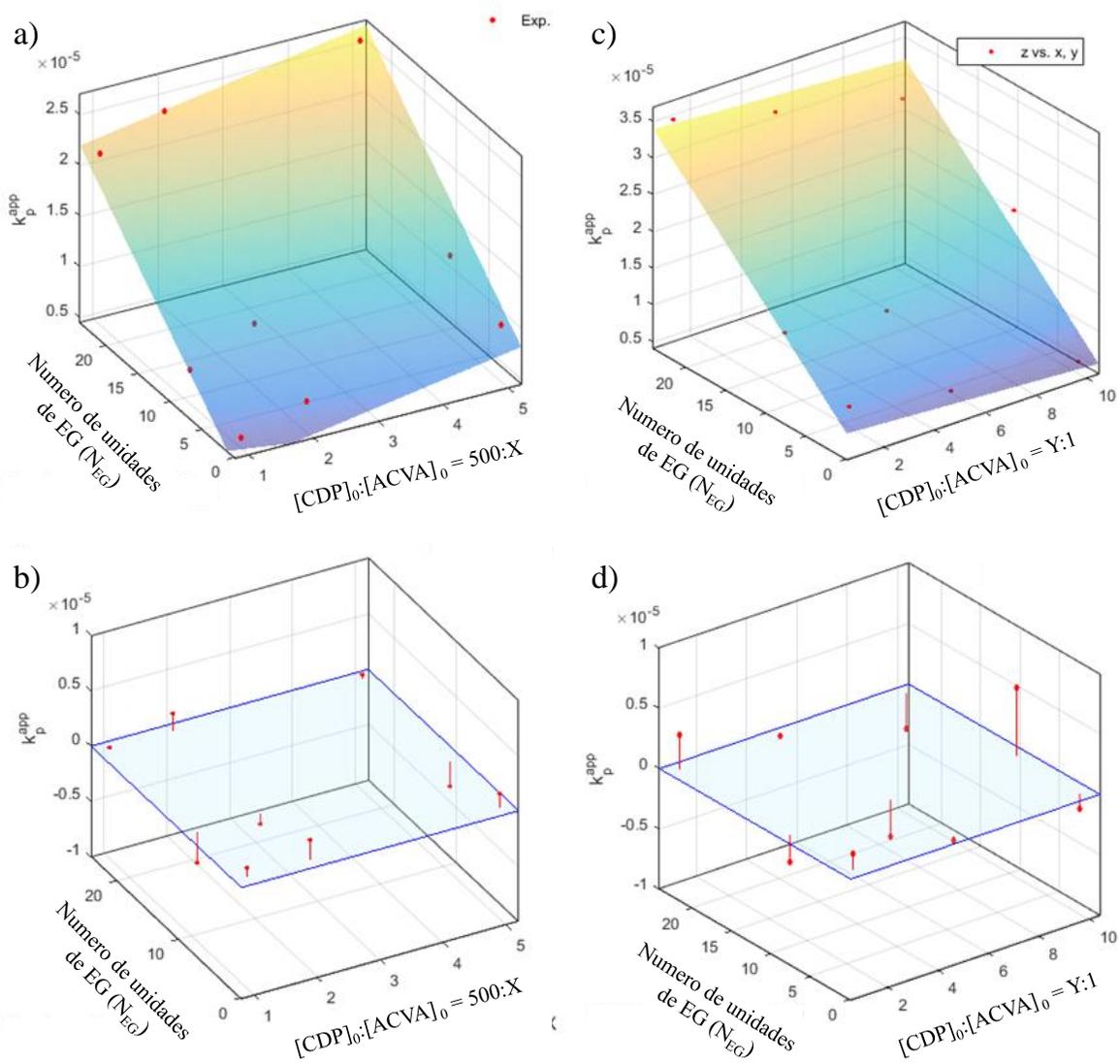


Figura 69. Comportamientos entre los valores de k_p^{app} con el número de unidades EG: (a y b) la variación de $[ACVA]_0$ y (c y d) la variación de $[CDP]_0$. a) y c) Superficie 3D, los símbolos son los datos experimentales y la superficie 3D es la expresada en las **Ecuaciones 67** y **68**. b) y d) Gráfica residual entre la **Ecuaciones 67** y **68** con los datos experimentales.

El efecto del CDP en la relación $[CDP]_0:[ACVA]_0 = Y:1$ (donde $Y=1, 5, \text{ y } 10$) y el N_{EG} sobre el valor de k_p^{app} se muestra en la **Figura 69c**. La superficie 3D muestra una relación lineal entre las características, lo que da como resultado un buen valor de $R^2=0.92$, donde los resultados se obtuvieron siguiendo la **Ecuación 68**.

$$k_p^{app}(N_{EG}, Y) = a_1 + a_2 Y + a_3 N_{EG} \quad (68)$$

Los coeficientes (con límites de confianza del 95%) son: $a_1 = 7.81 \times 10^{-6}$ 1.93×10^{-6} , 1.37×10^{-5} , $a_2 = -2.07 \times 10^{-7}$ $(-9.55 \times 10^{-7}, 5.41 \times 10^{-7})$, $a_3 = 1.09 \times 10^{-6}$ $(7.85 \times 10^{-7}, 1.399 \times 10^{-6})$ y se calculó un factor de determinación, $R^2 = 0.95$. La gráfica residual entre la **Ecuación 68** y los datos experimentales se muestra en la **Figura 69d**. Es posible concluir que existe una relación lineal entre la velocidad de polimerización con $[ACVA]_0$ y N_{EG} . Sorprendentemente, el efecto del retardo no se ve afectado por la longitud de la cadena lateral de EG del macromonómero, ya que la pendiente calculada del valor de k_p^{app} en el cambio de la relación $[CDP]_0$ para los sistemas EEMA₁ es $2.01 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ muy similar al estimado para PEGMA₂₃, $3.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

5.7.4.2. Efecto del solvente

Para estudiar el efecto de otro solvente sobre la polimerización RAFT, se llevaron a cabo los experimentos de PEGMA₂₃ a 70 y 80 °C por 8 h usando *p*-dioxano como solvente, y manteniendo las condiciones iniciales de reacción como las polimerizaciones previas usando etanol. La **Figura 70a** muestra un comportamiento de aceleración usando *p*-dioxano, alcanzando el 55% de conversión en 120 min con 70 °C; esto se le atribuye a que este solvente no interactúa con el monómero o las cadenas colgantes durante la reacción, es decir, solvente se comporta como un solvente “inerte”.⁶²

Los bajos valores de M_n para la polimerización usando *p*-dioxano a 70 °C en las primeras etapas indican un alto número de cadenas propagantes, por lo que la reacción se lleva a cabo en condiciones FRP convencionales principalmente durante este período, **Figura 70c**. A 80 °C la evolución de M_n frente a la conversión y los valores de dispersión en la polimerización se llevan a cabo totalmente como un FRP convencional a lo largo de la reacción.

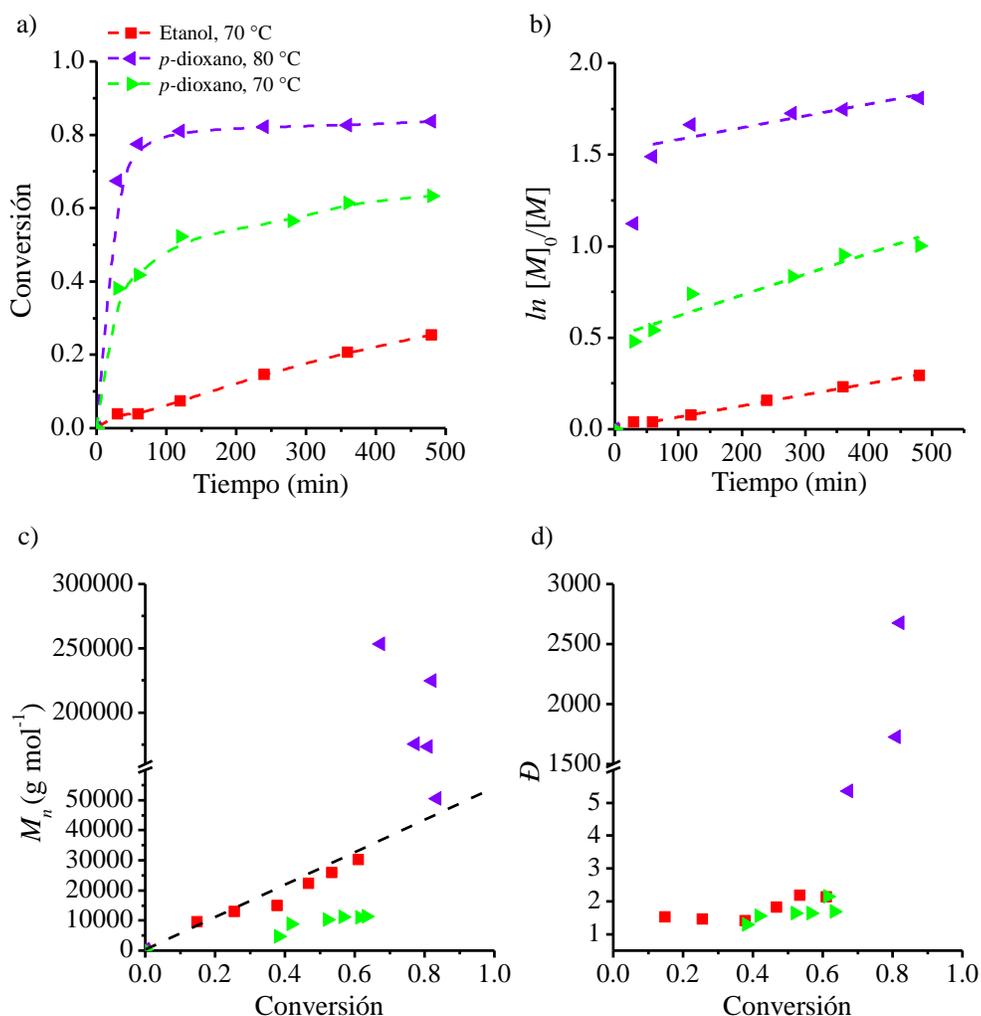


Figura 70. a) Perfiles de conversión, b) $\ln [M]_0/[M]$ versus tiempo, c) evolución de M_n versus conversión y d) \bar{D} versus conversión de PEGMA₂₃ vía RAFT en *p*-dioxano a 70 y 80 °C y etanol a 70 °C por 8 h. $[M]_0:[CDP]_0:[ACVA]_0 = [500:10:1]$.

5.8. Estudios cinéticos de copolímeros vía RAFT

A partir de la metodología de síntesis ya mencionada, se llevó a cabo la polimerización, el estudio cinético y la estimación de las relaciones de reactividad de una serie de polímeros a base de DEAEMA y DMAEMA con PEGMA_s ($n = 9$ y 23 unidades de PEG) copolimerizados vía RAFT en etanol a 70 °C por 24 h, siendo esta reacción controlada por el CDP como agente RAFT y ACVA como iniciador. Las síntesis se realizaron en una relación molar fija de $[M]_0:[CDP]_0:[ACVA]_0 = [500:10:1]$.

5.8.1. Poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) vía RAFT en etanol

5.8.1.1. Síntesis y caracterización

Para estimar los datos cinéticos de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) vía RAFT en etanol, fue necesario obtener la conversión global basándose en las señales asignadas del copolímero análogo de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) mediante el espectro de RMN ¹H en CDCl₃, **Figura 48b**.

Los valores de conversión se calcularon con la **Ecuación 54** de manera análoga, tal y como se describió en secciones anteriores. Estos resultados se resumen en la **Tabla 22**. En la **Figura 71a** se observa como el perfil de conversión de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) se incrementa a medida que la proporción de DEAEMA es mayor, alcanzando conversiones cercanas al 80% a 24 h.

Tabla 22. Resultados de la copolimerización de DEAEMA-*co*-PEGMA₉ vía RAFT en etanol a 70 °C durante 24 h.

Fracción molar DEAEMA (f_{DEAEMA})	Fracción molar PEGMA ₉ (f_{PEGMA_9})	Conversión (%)	(k_p^{app}) _{cop} (s ⁻¹)
0.96	0.04	76	2.26×10^{-5}
0.86	0.14	53	1.78×10^{-5}
0.73	0.27	50	1.48×10^{-5}
0.53	0.47	48	1.34×10^{-5}

Posteriormente se estimó el coeficiente de velocidad (k_p^{app})_{cop} para cada relación molar de monómero alimentada en el copolímero 96:04, 86:14, 73:27 y 53:47, DEAEMA:PEGMA₉ respectivamente. los copolímeros sintetizados presentan cinéticas de *pseudo*-primer orden de reacción hasta 480 min, observándose una tendencia clara en el decremento del valor en (k_p^{app})_{cop} a medida que la proporción inicial de [DEAEMA]₀ en el copolímero es menor. (**Figura 71b**).

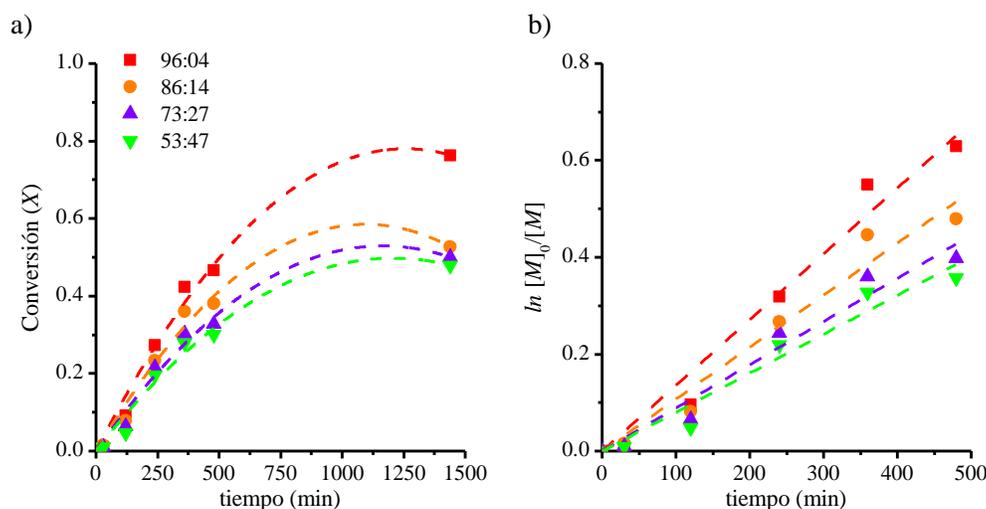


Figura 71. Comportamiento cinético de la polimerización mediada por CPD de poli(DEAEMA-co-PEGMA₉) en etanol a 70 °C durante 24 h. Las líneas punteadas solo expresan tendencias.

5.8.2. Poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃) vía RAFT en etanol

5.8.2.1. Síntesis y caracterización

Los copolímeros de poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃) vía RAFT se sintetizaron en etanol variando las relaciones molares de monómeros en la alimentación. Los valores de conversión y se calcularon con las **Ecuación 54** de manera análoga, tal y como se describió en secciones anteriores. Estos resultados se resumen en la **Tabla 23**.

Tabla 23. Resultados de la copolimerización de DEAEMA-co-PEGMA₂₃ vía RAFT.

Fracción molar DEAEMA (f_{DEAEMA})	Fracción molar PEGMA ₉ ($f_{PEGMA_{23}}$)	Conversión (%)	Composición del copolímero (F_{DEAEMA})
0.90	0.10	18	0.48
0.70	0.30	15	0.38
0.50	0.50	17	0.36
0.30	0.70	21	0.24
0.10	0.90	17	0.12

En la **Figura 72** se muestran los datos experimentales para este sistema, observándose un comportamiento con desviación de la línea azeotrópica al aumentar la proporción de DEAEMA en el sistema; es decir, la velocidad de polimerización del DEAEMA es mucho

menor que la de PEGMA₂₃, por lo tanto, se considera que existe un cambio significativo en la composición con el progreso de la conversión de la reacción bajo las condiciones ideales.

5.8.2.2. Relaciones de reactividad

Para determinar la composición química del copolímero se realizó un procedimiento análogo al sistema sintetizado vía FRP. Utilizando las **Ecuaciones 58** y **59** y las mismas señales asignadas que el sistema DMAEMA:PEGMA₉. En la **Tabla 24** se resumen las relaciones de reactividad estimadas mediante los métodos KT, TM y *NLLS*.

Tabla 24. Relaciones de reactividad para el sistema DEAEMA-co-PEGMA₂₃ vía RAFT.

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	0.001	0.81	0.987
Tidwell-Mortimer	0.001	0.81	0.903
<i>NLLS</i>	0.001 ± 0.11	0.90 ± 0.11	0.998

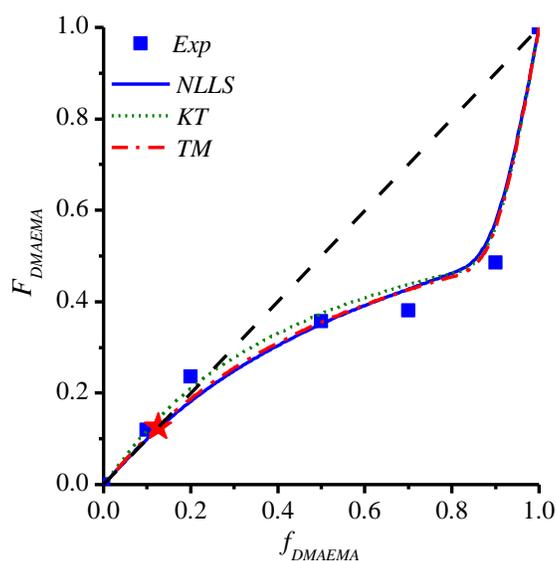


Figura 72. Composición de copolímero en función de la composición de alimentación de DEAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas). Punto azeotrópico (estrella roja).

Las estimaciones de las relaciones de reactividad no presentan variación significativa entre sí. Sin embargo, la mejor predicción es la que se obtiene por el método *NLLS*. Se asume que se obtienen copolímeros en configuración alternada, ya que $r_1 r_2 \approx 0$. Ya que los valores de

las relaciones de reactividad son $r_1 \approx 0$, y $r_2 \gg r_1$, se hace evidente que el monómero de PEGMA₂₃ prefiere adicionarse con mayor velocidad cuando se polimeriza con DEAEMA, obteniéndose un copolímero alternado altamente enriquecido con secuencias de PEGMA₂₃.

Al comparar las relaciones de reactividad estimadas en copolimerización RAFT y FRP para el sistema estudiado (sección 5.2.5.2.) $r_1 = 0.71 \pm 0.15$ y $r_2 = 1.05 \pm 0.21$, es evidente la diferencia entre los valores estimados para r_1 , observándose que la reactividad de DEAEMA disminuye. En este valor, la constante de homopropagación es nula con respecto a la propagación cruzada para la copolimerización RAFT. Esta diferencia tan marcada pudiera ser debido al alto grado de alcoholisis del DEAEMA o del mismo agente CDP.

5.8.3. Poli(DMAEMA-co-PEGMA₉) vía RAFT en etanol

5.8.3.1. Síntesis y caracterización

Los datos cinéticos de poli(DMAEMA-co-PEGMA₉) vía RAFT en etanol se obtuvieron y procesaron por medio del análisis de los espectros de RMN ¹H en CDCl₃ de manera análoga al sistema sintetizado vía FRP, con el fin de calcular la conversión y la composición molar del copolímero. La **Tabla 25** presenta la conversión y la composición del copolímero obtenidas por medio de las **Ecuaciones 58** y **59**, respectivamente, para los copolímeros DMAEMA-co-PEGMA₉ a baja conversión, variando la relación molar de monómero en la alimentación.

Tabla 25. Resultados de la copolimerización de DMAEMA-co-PEGMA₉ vía RAFT.

Fracción molar DMAEMA (f_{DMAEMA})	Fracción molar PEGMA ₉ (f_{PEGMA_9})	Conversión (%)	Composición de copolímeros (F_{DMAEMA})
0.88	0.12	15	0.71
0.70	0.30	13	0.58
0.50	0.50	16	0.36
0.30	0.70	19	0.24
0.10	0.90	14	0.12

Los datos experimentales presentados en la **Figura 73** para este sistema muestran un comportamiento con desviación de la línea azeotrópica, es decir, la velocidad de consumo de DMAEMA es menor que la de PEGMA₉ y, por lo tanto, se considera que existiría una deriva

de composición significativa con el progreso de la conversión de la reacción a medidas que se aumenta la proporción de DMAEMA en el sistema.

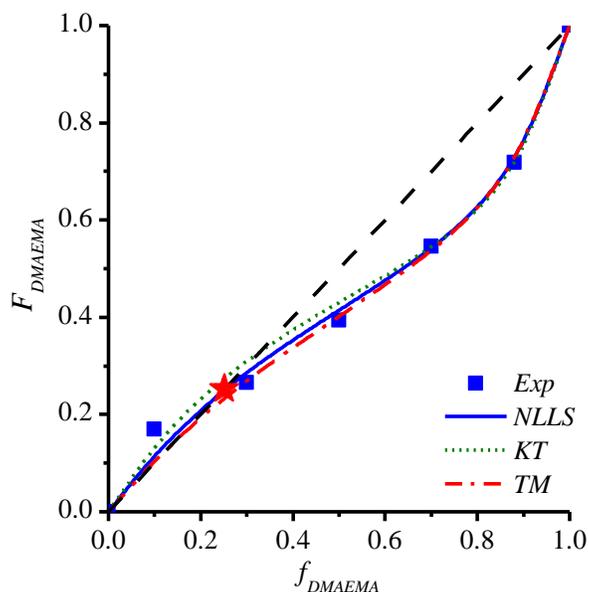


Figura 73. Composición de copolímero en función de la composición de alimentación de DMAEMA. Datos experimentales (símbolos) y predicciones teóricas (líneas).

5.8.3.2. Relaciones de reactividad

Las relaciones de reactividad se estimaron mediante los métodos KT, TM y *NLLS*, tal y como se mencionó con anterioridad. En la **Tabla 26** se resumen los parámetros de copolimerización calculados.

Tabla 26. Relaciones de reactividad para el sistema DMAEMA-*co*-PEGMA₉ vía RAFT.

	r_1	r_2	R^2
Kelen-Tüdös	0.23	0.85	0.994
Tidwell-Mortimer	0.24	0.85	0.996
<i>NLLS</i>	0.23 ± 0.06	0.94 ± 0.19	0.997

En la **Figura 74** se observa que el comportamiento estimado de los métodos para cada una de las relaciones de reactividad no presenta gran diferencia, los tres métodos resultan en un buen ajuste de la ecuación de Mayo Lewis usando las relaciones de reactividad estimadas con respecto a los datos experimentales. Sin embargo, con base a la suma de diferencias cuadradas

podemos concluir que el método de *NLLS* ofrece la mejor predicción. Las relaciones de reactividad calculadas revelan que $r_1 r_2 < 1$, asumiendo que se obtienen copolímeros con configuración aleatoria.

Comparando las relaciones de reactividad estimadas en copolimerización RAFT con aquellos de FRP para el sistema estudiado (sección 5.2.4.2.) $r_1 = 0.83 \pm 0.01$ y $r_2 = 1.08 \pm 0.02$, se puede apreciar una clara diferencia entre los valores, principalmente para la proporción de DMAEMA. En este valor, la constante de propagación cruzada se incrementa con respecto a la homopropagación para la copolimerización RAFT con respecto a FRP. Lo anterior significa que por RAFT, las cadenas propagantes con unidad terminal DMAEMA preferirán adicionar monómero de PEGMA₉ que otra unidad de DMAEMA, lo cual es a primera instancia inusual y nuevamente da indicios de reacciones laterales.

5.8.4. Poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) vía RAFT en *tert*-butanol

5.8.4.1. Síntesis y caracterización

Por otra parte, se realizó el estudio cinético de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) vía RAFT en *tert*-butanol en relación molar 50:50 % mol de los monómeros (DEAEMA:PEGMA₉), manteniendo la relación $[CDP]_0:[ACVA]_0 = [10:1]$, esto con el fin de evitar la transesterificación del DEAEMA. En la **Figura 74a** se observa el perfil de conversión para la copolimerizaciones RAFT usando *tert*-butanol y etanol, siendo la velocidad de copolimerización mayor para el solvente *tert*-butanol y alcanzando conversiones cercanas al 65% a 24 h. Además, ambas copolimerizaciones presentan cinéticas de *pseudo*-primer orden de reacción hasta 480 min, estimándose una constante de propagación aparente $k_p^{app} = 2.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en el caso que se sintetizó en *tert*-butanol, siendo esta ligeramente mayor que la obtenida en etanol $k_p^{app} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, en la cinética realizada en *tert*-butanol se observa una mayor aceleración en el primer intervalo de tiempo (120 min) con respecto al comportamiento cinético presente cuando se realiza en etanol, **Figura 74b**.

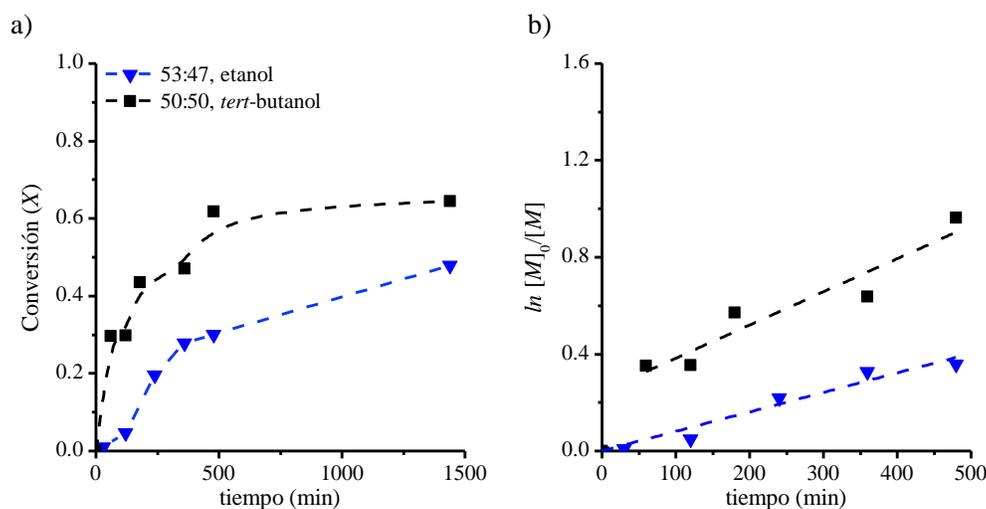


Figura 74. Comportamiento cinético de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉)(50:50 % mol) mediada por CPD en etanol y *tert*-butanol a 70 °C a 8 h. $[M]_0:[CDP]_0:[ACVA]_0 = [500:10:1]$.

Posteriormente, se calculó la composición del copolímero y el peso molecular mediante GPC (fase móvil: THF) al poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) (50:50 % mol, *tert*-butanol) purificado, resumiendo los resultados en la **Tabla 27**, esto con la finalidad de usar este copolímero para la aplicación como floculante, la cual se describirá a detalle en secciones posteriores.

Tabla 27. Caracterización general de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) sintetizado en *tert*-butanol, 70 °C a 24 h. $[M]_0:[CDP]_0:[ACVA]_0 = [500:10:1]$.

Copolímero	$f_1:f_2$	$F_1:F_2$	Conversión (%)	Mn_{teo} (g mol ⁻¹)	Mn_{GPC} (THF)	\bar{D}
Poli(DEAEMA- <i>co</i> -PEGMA ₉)	90:10	60:40	68	15,557	13,240	1.28
	50:50	50:50	65	17,534	16,456	1.25
	30:70	30:70	62	20,278	18,367	1.22

Para estudiar el comportamiento de agregación en solución acuosa, se determinó el diámetro hidrodinámico (D_h) de los copolímeros sintetizados con diferentes proporciones de DEAEMA:PEGMA₉ por DLS a 25 °C con una concentración de muestra de 2 mg mL⁻¹ a diferentes valores de pH = 3-10.

En la **Figura 75a** se observa el tamaño promedio de intensidad (D_h) de los copolímeros donde el tamaño más pequeño en el intervalo de 3 a 15 nm en un intervalo de pH entre 2 y 5, lo cual podría atribuirse a la conformación de cadenas lineales de polímero, mientras que al incrementar el valor de pH por encima de 6, el tamaño de las partículas se incrementa a aproximadamente de 100 a 125 nm, lo que sugiere la agregación de partículas de los copolímeros, siendo las de mayor tamaño el copolímero que contiene mayor proporción de PEGMA₉ (70% mol). En estos sistemas el PEGMA funciona simulando una coraza hidrofílica en el agregado, y el DEAEMA un núcleo hidrófobo a valores de pH altos. Por lo que a mayor proporción de PEGMA las cadenas existentes tienden a enrollarse en el medio, lo que produce un incremento en el tamaño de los agregados formados.

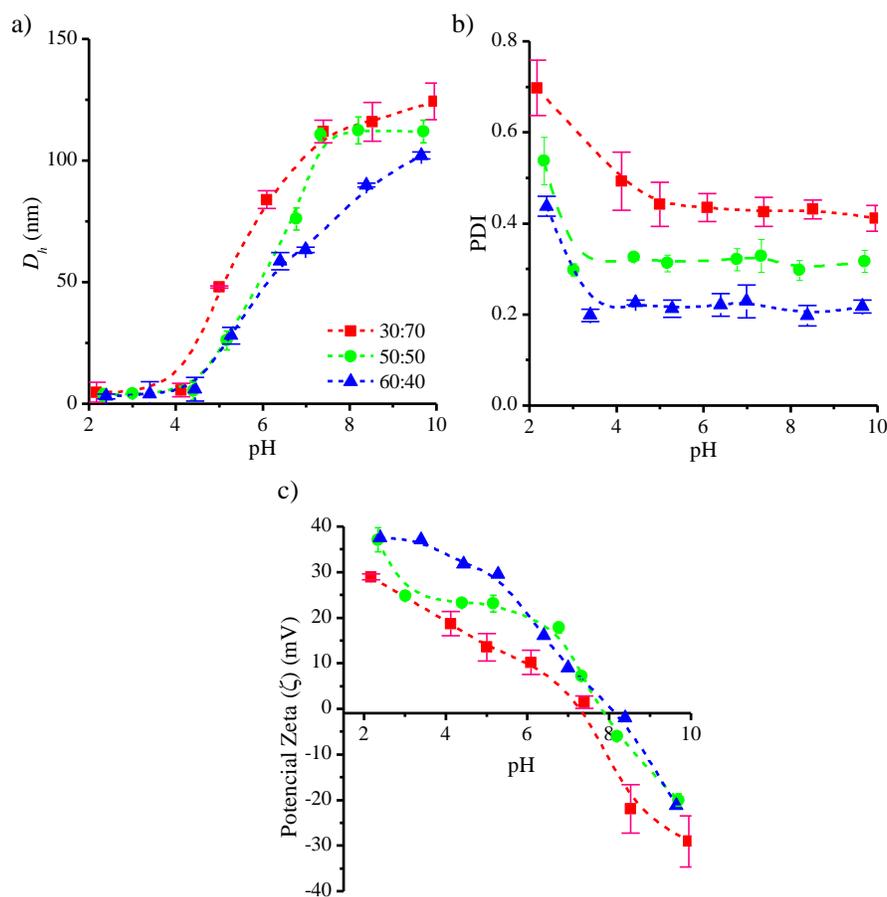


Figura 75. Efecto del pH para el poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) con diferentes composiciones de copolímero DEAEMA:PEGMA₉ (etiquetas). a) Cambio de tamaño (D_h), b) PDI y c) potencial zeta (ζ).

Además, en la **Figura 75b** se observa como varía el PDI con respecto a la proporción de PEGMA₉ en los copolímeros, presentando un PDI menor cuanto esta proporción es menor (al menos el 40% mol, puntos azules) indicando la diversidad en tamaños de los productos poliméricos dentro de la dispersión.

Los valores de potencial zeta mostrados en la **Figura 75c** son totalmente congruentes a lo esperado y corroboran la naturaleza catiónica del PDEAEMA en el copolímero. El punto isoeléctrico de estos sistemas se encuentra en un cercano a 7.5. Se sabe que el DEAEMA en un medio ácido se encuentra protonado debido a la cantidad de grupo amina terciarias disponibles en su estructura que se ionizan al estar en contacto con este medio. Al aumentar la proporción de DEAEMA de 30 a 60% mol en los copolímeros, la carga superficial positiva se incrementa en un medio ácido ($\zeta \approx +40$). Un medio más básico conduce a pequeñas nanopartículas colapsadas.

5.9. Aplicación de copolímeros TAMA-PEGMA₉ como floculantes

En este trabajo se buscaba que los copolímeros sintetizados presentaran sensibilidad a cambios de pH; esto como consecuencia de la estructura química de los TAMAs, ya que poseen grupos funcionales del tipo amina terciaria. Estos grupos pueden protonarse en medio ácido esperando así un incremento en las cargas positivas (reflejado en el análisis de potencial zeta presentado en la **Figura 75c**), por lo que en este trabajo se evaluó el poli(DEAEMA-co-PEGMA₉) sintetizado vía RAFT en *tert*-butanol a 70 °C (variando la proporción de los monómeros) y caracterizado tal y como se mostró en la **Tabla 27** y **Figura 75**, esto con el fin de aplicarlos como posibles floculantes en el tratamiento de aguas residuales.

5.9.1. Pruebas de floculación en agua contaminada

5.9.1.1. Remoción de turbidez

Mediante estudios de turbidez se evaluó el desempeño de poli(DEAEMA-co-PEGMA₉) (30:70,50:50, 60:40 relación de monómeros DEAEMA:PEGMA₉) como floculante en sistemas acuosos con caolín disperso.

En la **Figura 76** se observa la prueba de floculación de caolín dispersado a un pH = 4, a 25 °C, variando la concentración de los floculantes en 0, 10, 100, 250 y 500 ppm en el tiempo inicial y, después de 60 minutos, se aprecia la diferencia al variar las proporciones de TAMA en el copolímero, así como concentraciones diferentes de floculante. Por lo cual, a un pH = 4 y 25 °C, la concentración de floculante que presenta una mayor eficiencia en la remoción de caolín es de 10 ppm del copolímero que contiene la menor proporción de TAMA.

Se observa que el copolímero en relación 30:70 %mol (DEAEMA:PEGMA₉, respectivamente) logra remover $\approx 56\%$ de turbidez a un pH = 4, lo que puede atribuirse a que los grupos amino del polímero se encuentran protonados y las cargas superficiales de caolín presentan cargas negativas (**Figura 75c**), favoreciéndose así la interacción entre el polímero y el contaminante, neutralizando las cargas presentes en el medio, promoviendo la floculación como se muestra en la **Figura 77**. Además, se pudiera decir que este efecto se ve reforzado por la estabilidad que proporciona la longitud de las cadenas de PEGMA al agregado formado.

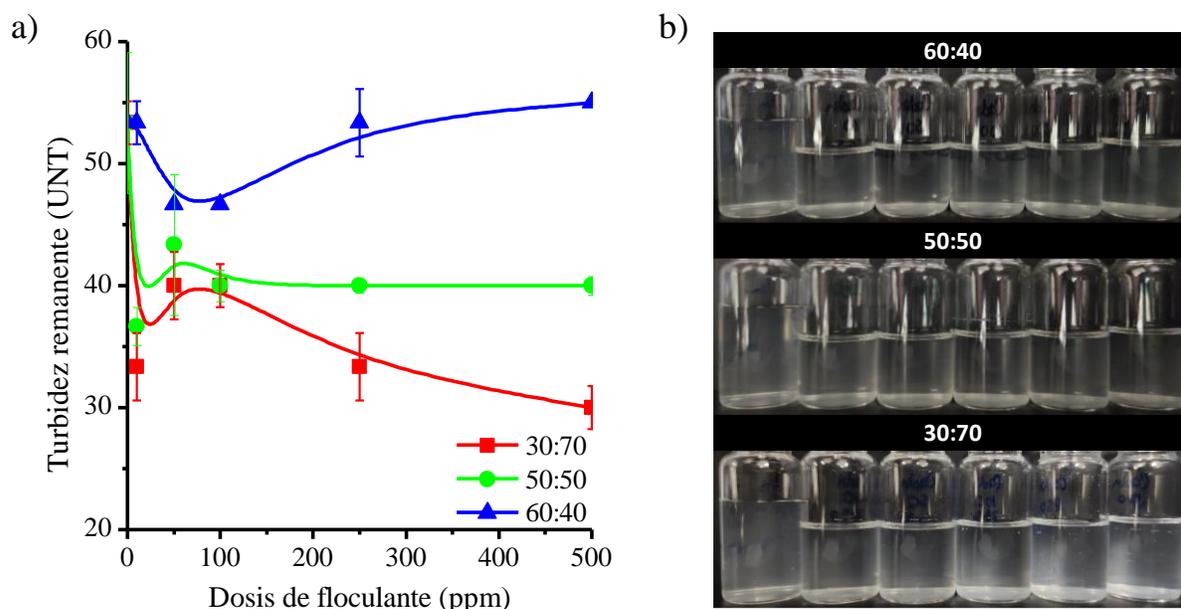


Figura 76. Cinética de floculación de caolín a 60 min, pH = 4 y 25 °C variando la dosis del polímero con proporciones de monómeros diferentes (30:70, 50:50 y 60:40 DEAEMA:PEGMA₉, respectivamente).

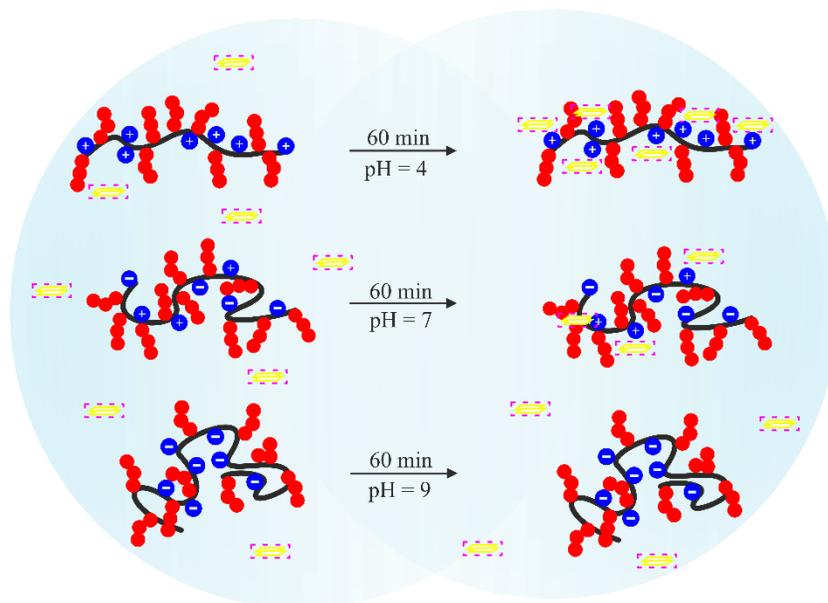


Figura 77. Esquema de interacción de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) con caolín a pH = 4, 7, 9.

5.9.1.2. Remoción de arsénico (III) y (V)

Para evaluar el desempeño de los copolímeros de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) como agentes floculantes para la remoción de metales pesados, se propuso remover compuestos de arsénico en agua, siendo en su mayoría arseniatos [As(V)] y arsenitos [As(III)], siendo estos aún más tóxicos.

Mediante estudios de ICP-OES se determinó la cantidad de As(V) y As(III) remanente en los sistemas acuosos. Se registró una curva de calibración con un coeficiente de correlación del 0.994210 a una longitud de onda de emisión de 188.98 cm⁻¹.

En la **Figura 78** se muestran los resultados de la remoción de concentraciones bajas de As(V) y As(III) (entre 10 y 15 ppm de As) con poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) variando la proporción de TAMA y el pH de la solución entre 7 y 9.

La **Figura 78a** se observa una tendencia clara de la remoción de As(V) y la proporción de TAMA en el copolímero, a pH 7.55 se obtiene un porcentaje de remoción cercano al 20% respecto a la concentración de arsénico inicial [As(V)]₀ cuando la proporción de TAMA es baja (30:70 %mol DEAEMA:PEGMA₉, respectivamente), lo que puede atribuirse a que el copolímero se encuentra ligeramente cargado de forma negativa incrementando las

interacciones electrostáticas entre el copolímero y el contaminante. En un pH 8.67 (**Figura 78b**), la remoción aumenta (45%), ya que los grupos funcionales de TAMA se encuentran con mayor carga negativa (ver **Figura 75c**). Sin embargo, no se observa diferencia significativa en la remoción de As(V) al aumentar la proporción de TAMA en el copolímero.

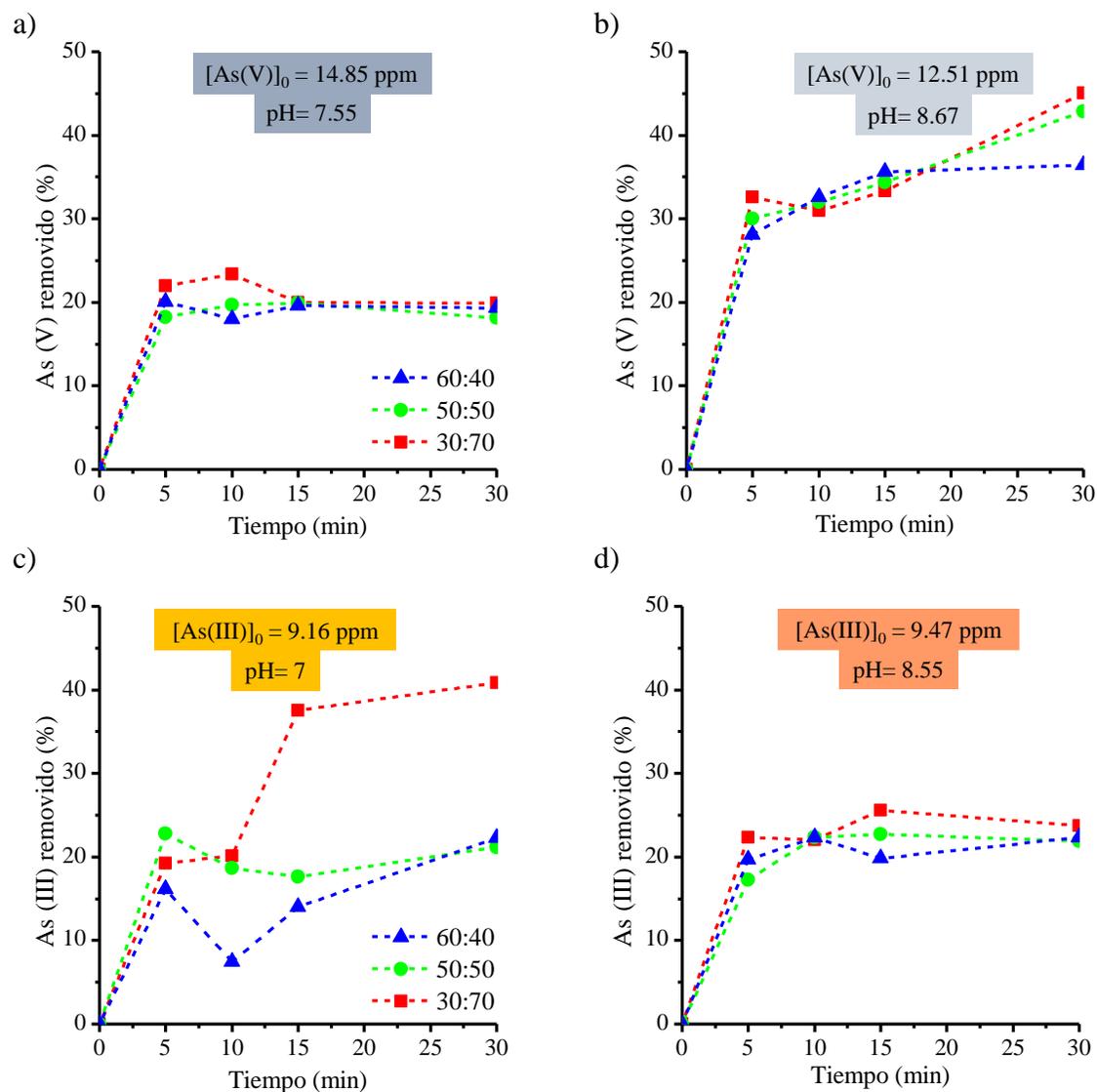


Figura 78. Remoción de arsénico a una concentración de floculante de 10 ppm durante 30 minutos variando el pH. a) [As(V)]₀ = 14.85 ppm, pH 7.55. b) [As(V)]₀ = 12.51 ppm, pH 8.57. c) [As(III)]₀ = 9.16 ppm, pH 7. d) [As(V)]₀ = 9.47 ppm, pH 8.55.

Por otra parte, en la **Figura 78c**, se muestran resultados de remoción de As(III), donde se varió el tiempo del experimento a una concentración fija de la adición del floculante (10 ppm) y tipo de floculante, en una dispersión de As(III) a pH 7 a 25 °C. Los copolímeros conteniendo TAMA muestran una tendencia en la remoción del metal, al disminuir la proporción de TAMA (30% en mol) la remoción del metal se incrementa hasta un 40% a 30 min. Sin embargo, al cambiar el pH del medio a un ambiente más básico (pH 8.55, **Figura 78d**) el porcentaje de remoción disminuye a un 20 %, lo que puede atribuirse a la baja interacción electrostática entre el contaminante y el polímero, ya que las cargas parcialmente positivas del copolímero conteniendo TAMA y las cargas negativas del metal no logran neutralizarse y el As en estado de oxidación +3 en un ambiente básico permanece disperso de manera estable.

5.9.1.3. Remoción de cadmio

Para probar la eficiencia de remoción de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) como floculante con otros metales, se optó por evaluar la remoción de cadmio en solución acuosa a una concentración inicial de cadmio de $[Cd(II)]_0 = 9.29$ ppm, pH 7 y 25 °C, donde este metal puede formar compuestos complejos con una solubilidad baja tal y como se observa en el diagrama de especiación de la **Figura 25**. Mediante estudios de ICP-OES se determinó la cantidad de Cd(II) remanente en los sistemas acuosos, registrando una curva de calibración con un coeficiente de correlación del 0.994172 a una longitud de onda de emisión de 228.80 cm⁻¹.

En la **Figura 79** se muestran los resultados de remoción de Cd (II) variando el pH 4 y 7, donde en un medio ácido (pH 4) se encontró una remoción menor (17%) que a pH 7 debido a que polímero en medio ácido se encuentra de manera extendida y con cargas positivas en su estructura, mientras que el metal se encuentra en una forma ionizada por lo que existe repulsión de cargas entre ambos compuestos, impidiendo la formación de un complejo entre los TAMA y el metal, **Figura 26**. En un pH 7, la remoción aumenta (35%), ya que los grupos funcionales se encuentran protonados parcialmente, promoviendo una mejor interacción con el metal (**Figura 79b**). Mientras que, en pH 9, el metal se encuentra hidrolizado en forma de Cd(OH)⁺, el cual es un compuesto con una solubilidad baja,⁸³ por lo cual precipita por su propia cuenta y no se consideró realizar el experimento.

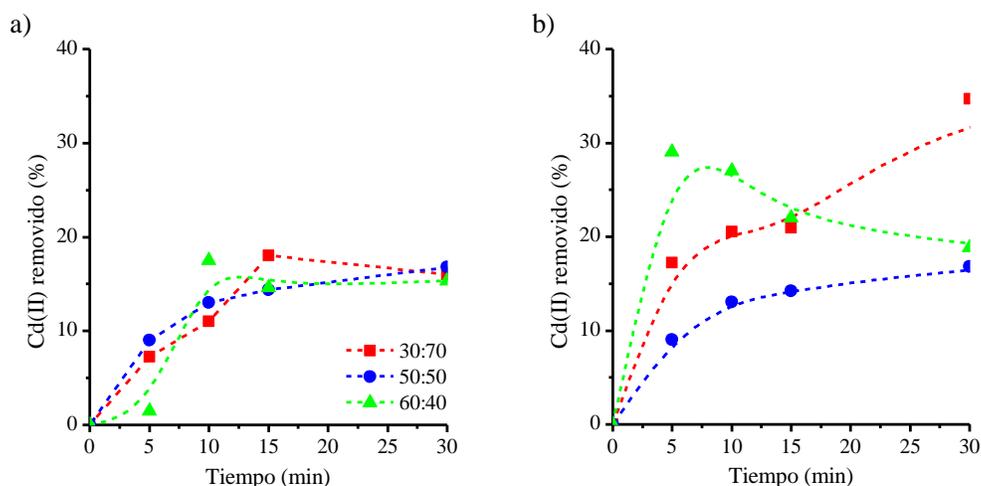


Figura 79. Remoción de cadmio a una concentración de floculante de 10 ppm durante 30 minutos a una $[Cd]_0 = 14.85$ ppm, pH 7.55.

5.9.1.4. Pruebas de floculación en agua residual contaminada.

Las muestras de agua residual recolectada en julio 2021, proveniente de los afluentes (previos al tratamiento) de la planta de tratamiento “Monte de los Olivos”, ubicada en Tijuana, Baja California, donde llegan aguas residuales del río de Tijuana y otras áreas de la ciudad. Esta agua presentó los siguientes parámetros: Turbidez 53 UTN, conductividad $1.54 \mu\text{S cm}^{-1}$ (relacionado con la cantidad de sólidos disueltos totales en el agua, TDS), pH 6.95, donde después de un tratamiento con los floculantes sintetizados de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) con una dosis de 10 ppm de polímero, se llegó a disminuir la conductividad a $1.13 \mu\text{S cm}^{-1}$. Además, el agua recolectada se analizó por ICP-OES para cuantificar la concentración de As y Cd con el fin de evaluar la eficiencia de remoción de estos metales de interés para este trabajo. Las concentraciones reales de As y Cd presentes en las muestras del agua residual fueron de 0.16 y 0.08 ppm, respectivamente, haciendo notar que estas se encuentran muy por encima de los límites permisibles establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 (0.025 ppm para As y 0.005 ppm para Cd).⁹⁰ En la **Figura 80a** se muestra la turbidez remanente después del proceso de floculación, presentando un valor mínimo de 38 UNT para el copolímero con proporción de 30:70 % mol (DEAEMA:PEGMA₉), siendo la turbidez remanente menor que cuando se utilizaba caolín como un contaminante control a concentraciones iniciales de turbidez similares a las muestras de agua residual.

En las **Figuras 80b** y **c**, la remoción de los metales se encuentra favorecida, alcanzando una eficiencia de remoción As y Cd de hasta el 99.9%, logrando cumplir con los parámetros establecidos por la NOM-127-SSA1-1994,⁹⁰ con lo que se observa que los contaminantes presentes en el agua residual estudiada favorecen la remoción formando sales metálicas. Sin embargo, cabe aclarar que esta eficiencia dependerá de la naturaleza del agua, como la temporada cuando se tomó la muestra y el lugar, así como la dosis de floculante utilizada, pH, sales y contaminantes que contenga el agua residual.

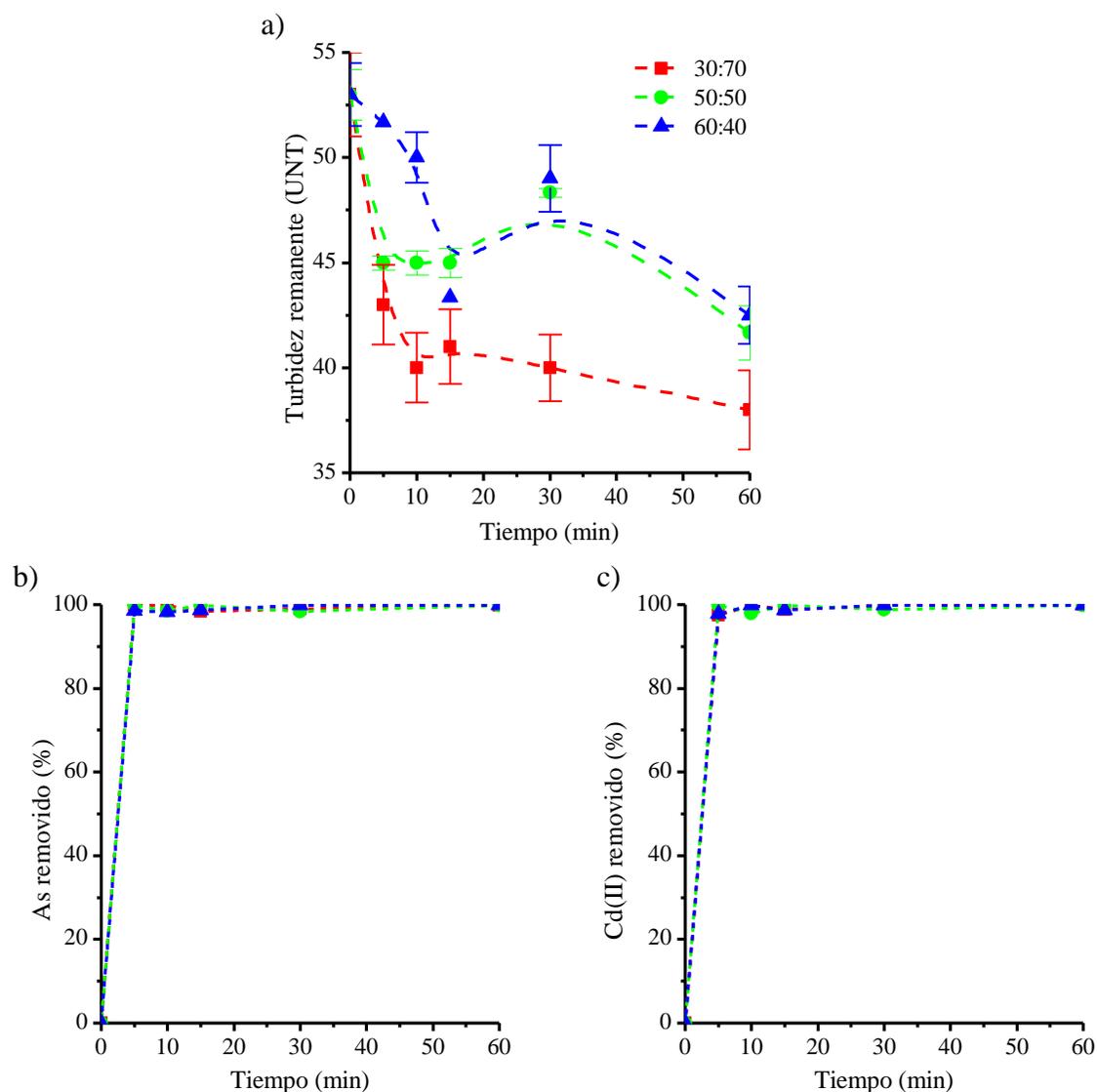


Figura 80. Estudio de remoción de a) turbidez, b) As y c) Cd en muestras de agua residual, utilizando floculantes de poli(DEAEMA-co-PEGMA₉), a 10 ppm por 60 min.

VI. CONCLUSIONES

Se estimó el grado de alcoholisis relativa (A_r) para DEAEMA y DMAEMA en etanol a 70 °C a través de RMN ^1H , y se encontró que la reacción secundaria era más rápida para DEAEMA respecto a DMAEMA, consumiendo el 17% y el 7% de los monómeros después de 4 horas, respectivamente.

Las homopolimerizaciones vía FRP de los TAMAs (DMAEMA y DEAEMA) resultaron ser de primer orden con respecto al monómero y de medio orden con respecto a la concentración del iniciador, concluyendo que su cinética sigue un comportamiento convencional bajo las condiciones estudiadas.

El valor obtenido de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app}$ para el PDMAEMA es de $0.23 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$. Comparable con el valor obtenido para PDEAEMA por Quiñonez-Angulo *et al.* el cual fue de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app} = 0.39 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$.

La estimación de las constantes de velocidad de terminación fue $\langle k_t \rangle = 4.55 \times 10^7$ y $2.23 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para DMAEMA y DEAEMA, respectivamente, esto con base a las constantes de velocidad de propagación (k_p) reportadas por Kockler *et al.*

El valor obtenido de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app} = 0.42 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$ para PEEMA₁ es casi dos veces mayor que los valores obtenidos para PPEGMA₉⁴⁷ y PPEGMA₂₃ los cuales fueron de $(k_p/\langle k_t \rangle^{1/2})_{app} = 0.19$ y $0.18 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^{1/2}$.

La velocidad de polimerización de EEMA₁ muestran un comportamiento de *pseudo*-primer orden con respecto al monómero en las relaciones molares [EEMA₁]₀: [ACVA]₀ de [50:1] y [100:1]. Sí la proporción de [EEMA₁]₀ es alta (200 mol) la $\langle k_t \rangle$ se incrementa a lo largo de la polimerización.

La evolución del M_n de PEEMA₁ respecto al tiempo permanece constante al variar [ACVA]₀ de 0.5 a 12 mmol. Al incrementar la concentración de [EEMA₁]₀ se obtienen polímeros de mayor peso molecular.

La velocidad de polimerización de PEGMAs se vuelve más lenta al incrementar las unidades de EG de 1 a 23 en la cadena lateral del macromonómero, por lo que la velocidad de polimerización tiende a desviarse del comportamiento de *pseudo*-primer orden de reacción con respecto al PEGMA₂₃ o al iniciador, lo que se le atribuye al mayor impedimento estérico del polímero.

La velocidad de polimerización de PEGMA₂₃ se incrementa al variar el solvente, siendo THF > etanol > *p*-dioxano, respectivamente. Este comportamiento puede atribuirse a la formación de posibles enlaces-H entre el monómero de PEGMA₂₃.

Los estudios cinéticos de M_n para los polímeros obtenidos partiendo de los monómeros de EEMA₁ y PEGMAs sintetizados vía FRP, demuestran que el M_n disminuye respecto a la conversión, lo cual pudiera ser atribuido a efectos difusivos en los coeficientes cinéticos.

Cuando DEAEMA y DMAEMA se copolimerizan con PEGMA₉ o PEGMA₂₃, el valor del coeficiente $(k_p / \langle k_t \rangle^{1/2})_{cop}$ se incrementa a medida que disminuye el contenido de TAMA (70 a 30 % mol) en la mezcla, debido a que $\langle k_t \rangle$ decrece en relación a la longitud de las cadenas laterales de PEGMA. Siendo este comportamiento más afectado en la copolimerización con DEAEMA.

Un claro incremento en los valores de las relaciones de reactividad se observó en la copolimerización de TAMAs en comparación con los estimados para BMA, utilizando PEGMA₉ o PEGMA₂₃ como comonómero. Esto puede atribuirse a la posible formación de un aducto de cíclico en los TAMAs, generando una mayor reactividad en comparación con el metacrilato de alquilo.

Los valores de pKa indican que el DEAEMA es más propenso a la formación de un aducto de cíclico respecto al DMAEMA.

Se estimaron valores menores de relaciones de reactividad en la copolimerización de poli(DEAEMA-*co*-MMA) realizada en un solvente polar (etanol), obteniendo composiciones de copolímeros azeotrópicos.

Las relaciones de reactividad obtenidas por el método *NLLS* para los copolímeros sintetizados vía FRP son:

M ₁ :M ₂	Método	<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂	<i>R</i> ²
DEAEMA:MMA	TM	0.91 ± 0.17	0.47 ± 0.10	0.992
	<i>NLLS</i>	0.90 ± 0.18	0.53 ± 0.11	0.992
DEAEMA:EEMA ₁	TM	0.60 ± 0.07	0.94 ± 0.09	0.998
	<i>NLLS</i>	0.61 ± 0.06	0.92 ± 0.09	0.998
DEAEMA:PEGMA ₉	TM	0.81 ± 0.20	0.73 ± 0.18	0.996
	<i>NLLS</i>	0.79 ± 0.07	0.71 ± 0.07	0.996
DEAEMA:PEGMA ₂₃	TM	0.68 ± 0.16	1.00 ± 0.21	0.993
	<i>NLLS</i>	0.71 ± 0.15	1.05 ± 0.21	0.992
DMAEMA:PEGMA ₉	TM	0.81 ± 0.02	1.08 ± 0.03	0.999
	<i>NLLS</i>	0.83 ± 0.01	1.08 ± 0.02	0.999
DMAEMA:PEGMA ₂₃	TM	0.52 ± 0.10	0.84 ± 0.16	0.993
	<i>NLLS</i>	0.52 ± 0.09	0.76 ± 0.14	0.994
BMA:PEGMA ₉	TM	0.54 ± 0.14	0.28 ± 0.08	0.983
	<i>NLLS</i>	0.55 ± 0.13	0.38 ± 0.09	0.986

La influencia del solvente fue despreciable cuando se copolimeriza DEAEMA con PEGMA₉ en disolventes con diferente polaridad relativa (*p*-dioxano < THF < etanol).

No se observaron diferencias significativas entre las composiciones de copolímeros, ni en las derivas de composición de (macro)monómeros, cuando los dos monómeros de TAMA se copolimerizan con PEGMA₉ o PEGMA₂₃.

Al comparar el perfil de conversión DEAEMA sintetizado vía RAFT a 70 °C en etanol y *tert*-butanol para la relación [M]₀:[CDP]₀:[ACVA]₀ = [500:10:1] a 24 h, se observa que la conversión se incrementa cuando se usa *tert*-butanol como medio de reacción, lo que se atribuye

a que el monómero no presenta alcoholólisis hasta 8 h, confirmando los resultados de reportados en la literatura.

La polimerización de EEMA₁ en etanol a 70 °C vía RAFT durante 24 h muestra una cinética de primer orden hasta 500 min. Al aumentar la [ACVA]₀ la conversión aumenta rápidamente, debido al mayor número de radicales primarios generados por la descomposición del iniciador.

La cinética del peso molecular para EEMA₁ (RAFT) muestra que la relación molar [M]₀:[CDP]₀:[ACVA]₀ = [500:10:1] exhibió una adición lineal de monómero con respecto a la conversión, siendo casi predicha por los valores de $M_{n, teo}$, además de una baja dispersidad en toda la reacción ($\bar{D} = 1.1$ al 40% de conversión).

El efecto de [CDP]₀ en la cinética de polimerización de EEMA₁ (RAFT) presenta un *pseudo*-primer orden con respecto al monómero hasta 500 min y k_p^{app} se incrementa linealmente con [CDP]₀ en la relación de reactivos. El decremento en la velocidad de polimerización con respecto a [CDP]₀ se ha atribuido a un efecto retardante.

El estudio cinético de PEGMA₉ sintetizado vía RAFT muestra que la velocidad de polimerización se incrementa de manera lineal, asumiendo que es de *pseudo*-primer orden con respecto al [ACVA]₀. Al usar una [ACVA]₀ mayor a 1 mmol, se observa el aumento típico de k_p^{app} de 2.40×10^{-5} a 7.53×10^{-6} s⁻¹ siguiendo una cinética de reacción de *pseudo*-primer orden. Si se utiliza una alta concentración de [CDP]₀ (10 mmol) se obtienen conversiones de hasta el 75%, además de un comportamiento de *pseudo*-primer orden de hasta 36 h.

El M_n para la polimerización de PEGMA₉ (RAFT) se incrementa linealmente con la conversión, pero ésta disminuye considerablemente a medida que la [ACVA]₀ aumenta en la relación de 1 a 5 partes. La relación [CDP]₀: [ACVA]₀ = 10:1 fue suficiente para obtener un aumento lineal en el M_n y una $\bar{D} < 1.12$) a través de la conversión.

El estudio cinético de PEGMA₂₃ sintetizado vía RAFT a 70 °C en etanol por 8 h muestra que la velocidad de polimerización es de primer orden con respecto a la variación de [ACVA]₀ y [CDP]₀, incrementándose de manera lineal. Además se presenta un período de inducción por

debajo de 60 min y se atribuye a la lenta propagación de los primeros radicales generados del grupo saliente durante las primeras etapas de la polimerización.

Los polímeros de PEGMA₂₃ (RAFT) presentaron el mejor ajuste al $M_{n, theo}$, para las relaciones molares [500:10:1] y [500:10:2]. La relación molar [CDP]₀:[ACVA]₀= 10:1 fue suficiente para obtener una baja dispersión ($\mathcal{D} < 1.37$), obteniendo distribuciones unimodales aceptablemente estrechas.

El agente CDP controla adecuadamente la polimerización RAFT de los monómeros de EEMA₁, PEGMA₉ y PEGMA₂₃ a 70 °C en etanol utilizando una relación 10:1 de [CDP]₀:[ACVA]₀.

El estudio cinético de EEMA₁ y PEGMAs demuestra que al tener menos unidades de PEG ($n = 1$), la velocidad de polimerización se mantiene en un *pseudo*-primer orden hasta un 40% de conversión, mientras que al incrementar las unidades de PEG ($n = 9$ y 23) la velocidad de polimerización es de *pseudo*-primer orden hasta un 80% de conversión. Esto se puede atribuir que a un mayor efecto apantallante entre las cadenas colgantes de PEG y los radicales propagantes.

Las relaciones de reactividad obtenidas por el método *NLLS* para los copolímeros sintetizados vía RAFT son:

M ₁ :M ₂	Método	r_1	r_2	R^2
DEAEMA:PEGMA ₂₃	TM	0.001	0.81	0.987
	<i>NLLS</i>	0.001	0.89	0.998
DMAEMA: PEGMA ₉	TM	0.24	0.85	0.996
	<i>NLLS</i>	0.27	1.01	0.997

Mediante la estimación de los valores de las relaciones de reactividad estimadas para poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) se hace evidente que el monómero de PEGMA₂₃ prefiere adicionarse con mayor velocidad cuando se polimeriza con DEAEMA, obteniéndose un copolímero con tendencia alternante altamente enriquecido por secuencias de PEGMA₂₃.

Las relaciones de reactividad estimadas para el sistema poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₂₃) sintetizado vía FRP ($r_{DEAEMA} = 0.71$) y RAFT ($r_{DEAEMA} = 0.001$) son comparables observándose que la reactividad de DEAEMA disminuye cuando la polimerización es mediada por un agente RAFT, mostrando que la constante de homopropagación es nula con respecto a la constante de propagación cruzada para la copolimerización RAFT.

Los valores obtenidos para las relaciones de reactividad para los copolímeros de poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉) sintetizados vía RAFT revelan que $r_1 r_2 < 1$, indicando que se esperan copolímeros con configuración aleatoria, enriquecidos con mayor unidades de PEGMA₉.

Comparando las relaciones de reactividad estimadas en copolimerización RAFT ($r_1 = 0.27$ y $r_2 = 1.01$) con aquellas de FRP ($r_1 = 0.83$ y $r_2 = 1.08$) para el sistema poli(DMAEMA-*co*-PEGMA₉), se puede apreciar la diferencia entre los valores para la proporción de DMAEMA donde la constante de propagación cruzada se incrementa con respecto a la constante de homopropagación para la copolimerización RAFT, es decir, las cadenas propagantes con unidad terminal DMAEMA preferirán adicionar monómero de PEGMA₉ que otra unidad de DMAEMA.

El copolímero de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) sintetizado vía RAFT en *tert*-butanol presenta un comportamiento cinético de *pseudo*-primer orden de reacción hasta 480 min, estimándose una constante de propagación aparente $k_p^{app} = 2.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en el caso que se sintetizó en *tert*-butanol, siendo esta ligeramente mayor que la obtenida en etanol $k_p^{app} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

El diámetro hidrodinámico (D_h) de los copolímeros de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) sintetizados vía RAFT en *tert*-butanol a 70 °C se encuentra en el intervalo de 3 a 15 nm a en medio ácido (pH 2-5), y tamaños de partículas entre 100 y 125 nm, en medio básico (pH 7-9) lo que sugiere la agregación de partículas de los copolímeros, siendo las de mayor tamaño el copolímero que contiene mayor proporción de PEGMA₉ (70% mol).

Los copolímeros de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) sintetizados vía RAFT en *tert*-butanol a 70 °C presentan un punto isoelectrico a un pH cercano a 7.5. Al aumentar la proporción de

DEAEMA de 30 a 60% mol en los copolímeros, la carga superficial positiva se incrementa en un medio ácido ($\zeta \approx +40$).

El copolímero de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) (30:70) (sintetizado vía RAFT en *tert*-butanol) se evaluó como floculante en sistemas acuosos de caolín disperso removiendo hasta el 56% de turbidez a pH 4 con tan solo una dosis de floculante de 10 ppm.

El desempeño de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) como agente floculante para la remoción de metales pesados fue exitosa. Se lograron porcentajes de remoción de hasta 45% a pH 8.5 para As(V) y As(III). Para la remoción de Cd(II) se logró remover hasta el 35% en un pH 7.

El floculante de poli(DEAEMA-*co*-PEGMA₉) con tan solo una dosis de floculante de 10 ppm, logró remover el 99% de metales (As y Cd) presentes en muestras de agua residual de la planta de tratamiento “Monte de los Olivos” ubicada en Tijuana, Baja California logrando cumplir con los parámetros establecidos por la NOM-127-SSA1-1994.⁹⁰

VII. REFERENCIAS

- (1) Pattanashetti, N. A.; Heggannavar, G. B.; Kariduraganavar, M. Y. Smart Biopolymers and Their Biomedical Applications. *Procedia Manuf.* **2017**, *12*, 263–279.
- (2) Wei, M.; Gao, Y.; Li, X.; Serpe, M. J. Stimuli-Responsive Polymers and Their Applications. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 127–143.
- (3) Rushi, G.; Fatima, G. R.; Srivastava, S. Smart Polymers and Their Applications. *Int. J. Eng. Technol. Manag. Appl. Sci.* **2014**, 104–115.
- (4) Shahalom, S.; Tong, T.; Emmett, S.; Saunders, B. R. Poly(DEAEMA-Co-PEGMA): A New PH-Responsive Comb Copolymer Stabilizer for Emulsions and Dispersions. *Langmuir* **2006**, *22*, 8311–8317.
- (5) Kockler, K. B.; Fleischhaker, F.; Barner-Kowollik, C. Free Radical Propagation Rate Coefficients of N-Containing Methacrylates: Are We Family? *Macromolecules* **2016**, *49*, 8572–8580.
- (6) Yang, C.; Gao, S.; Dagnæs-Hansen, F.; Jakobsen, M.; Kjems, J. Impact of PEG Chain Length on the Physical Properties and Bioactivity of PEGylated Chitosan/SiRNA Nanoparticles in Vitro and in Vivo. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 12203–12216.
- (7) Ozer, I.; Tomak, A.; Zareie, H. M.; Baran, Y.; Bulmus, V. Effect of Molecular Architecture on Cell Interactions and Stealth Properties of PEG. *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 2699–2710.
- (8) Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th Ed.; John Wiley & Sons, I., Ed.; 2004.
- (9) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (10) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT Polymerization and Some of Its Applications. *Chem. An Asian Journal Chemistry - An Asian J.* **2013**, *8*, 1634–1644.
- (11) Meléndez-Ortiz, H. I.; Varca, Gustavo H.C. Zavala-Lagunes, E.; Bucio, E. State of the Art of Smart Polymers: From Fundamentals to Final Applications. *Polym. Sci. Res. Adv.*

- Pract. Appl. Educ. Asp.* **2016**, 476–487.
- (12) Mohamed EH El-Sayed, A. S. H. & P. S. S. Smart Polymeric Carriers for Enhanced Intracellular Delivery of Therapeutic Macromolecules. *Expert Opin. Biol. Ther.* **2005**, *5*, 1–10.
- (13) Apoorva Mahajan; Geeta Aggarwal. Smart Polymers: Innovations in Novel Drug Delivery. *Int. J. Drug Dev. Res.* **2011**, *3*, 16–30.
- (14) Jeong, B.; Gutowska, A. Lessons from Nature: Stimuli-Responsive Polymers and Their Biomedical Applications. *Trends Biotechnol.* **2002**, *20*, 305–311.
- (15) You, J. O.; Almeda, D.; Ye, G. J. C.; Auguste, D. T. Bioresponsive Matrices in Drug Delivery. *J. Biol. Eng.* **2010**, *4*, 1–12.
- (16) Gil, E. S.; Hudson, S. M. Stimuli-Responsive Polymers and Their Bioconjugates. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1173–1222.
- (17) Macewan, S. R.; Callahan, D. J.; Chilkoti, A. Stimulus-Responsive Macromolecules and Nanoparticles for Cancer Drug Delivery. *Nanomedicine* **2010**, *5*, 793–806.
- (18) Bajpai, A. K.; Shukla, S. K.; Bhanu, S.; Kankane, S. Responsive Polymers in Controlled Drug Delivery. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1088–1118.
- (19) Zhu, L.; Powell, S.; Boyes, S. G. Synthesis of Tertiary Amine-Based PH-Responsive Polymers by RAFT Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1010–1022.
- (20) McClellan, A. K.; Hao, T.; Brooks, T. A.; Smith, A. E.; Rinaldi, D.; Hamaide, T.; Graillat, C.; Franck, D.; Spitz, R.; Georges, S.; et al. Monomer Structure and Solvent Effects on Copolymer Composition in (Meth)Acrylate Radical Copolymerization. *Macromolecules* **2017**, *8*, 1–14.
- (21) Van De Wetering, P.; Moret, E. E.; Schuurmans-Nieuwenbroek, N. M. E.; Van Steenberghe, M. J.; Hennink, W. E. Structure-Activity Relationships of Water-Soluble Cationic Methacrylate/Methacrylamide Polymers for Nonviral Gene Delivery.

- Bioconjug. Chem.* **1999**, *10*, 589–597.
- (22) Cotanda, P.; Wright, D. B.; Tyler, M.; O'Reilly, R. K. A Comparative Study of the Stimuli-Responsive Properties of DMAEA and DMAEMA Containing Polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3333–3338.
- (23) Zhang, S.; Zhou, K.; Huang, G.; Takahashi, M.; Dean Sherry, A.; Gao, J. A Novel Class of Polymeric PH-Responsive MRI CEST Agents. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6418–6420.
- (24) Zhou, K.; Liu, H.; Zhang, S.; Huang, X.; Wang, Y.; Huang, G.; Sumer, B. D.; Gao, J. Multicolored PH-Tunable and Activatable Fluorescence Nanoplatfrom Responsive to Physiologic PH Stimuli. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7803–7811.
- (25) Zhou, K.; Wang, Y.; Huang, X.; Luby-Phelps, K.; Sumer, B. D.; Gao, J. Tunable, Ultrasensitive PH-Responsive Nanoparticles Targeting Specific Endocytic Organelles in Living Cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 6109–6114.
- (26) Xiang, Y.; Shen, J.; Wang, Y.; Liu, F.; Xue, L. A PH-Responsive PVDF Membrane with Superwetting Properties for the Separation of Oil and Water. *R. Soc. Chem. Adv.* **2015**, *5*, 23530–23539.
- (27) Tan, J.; Zhang, X.; Liu, D.; Bai, Y.; Huang, C.; Li, X.; Zhang, L. Facile Preparation of CO₂-Responsive Polymer Nano-Objects via Aqueous Photoinitiated Polymerization-Induced Self-Assembly (Photo-PISA). *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1–8.
- (28) Thavanesan, T.; Herbert, C.; Plamper, F. A. Insight in the Phase Separation Peculiarities of Poly(Dialkylaminoethyl Methacrylate)s. *Langmuir* **2014**, *30*, 5609–5619.
- (29) Bories-Azeau, X.; Armes, S. P. Unexpected Transesterification of Tertiary Amine Methacrylates during Methanolic ATRP at Ambient Temperature: A Cautionary Tale. *Macromolecules* **2002**, *35*, 10241–10243.
- (30) Ting, S. R. S.; Min, E. H.; Lau, B. K. F.; Hutvagner, G. Acetyl- α -d-Mannopyranose-Based Cationic Polymer via RAFT Polymerization for Lectin and Nucleic Acid Bindings. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–11.

- (31) Zhang, L.; Nguyen, T. L. U.; Bernard, J.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. Shell-Cross-Linked Micelles Containing Cationic Polymers Synthesized via the RAFT Process: Toward a More Biocompatible Gene Delivery System. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2890–2901.
- (32) Zheng, P.; Su, X.; Fei, C.; Shi, X.; Yin, H.; Feng, Y. Deep Insights into the Hydrolysis of N,N -Dialkylaminoethyl Methacrylates in Aqueous Solution with ^1H NMR Spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2018**, *56*, 914–923.
- (33) Gunnar Aksnes, P. F. Hydrogen Bonding, Ionization and Rate of Hydrolysis of Aliphatic Ammonium Esters. *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1451–1455.
- (34) Bories-Azeau, X.; Armes, S. P. Unexpected Transesterification of Tertiary Amine Methacrylates during Methanolic ATRP at Ambient Temperature: A Cautionary Tale. *Macromolecules* **2002**, *35*, 10241–10243.
- (35) Van de Wetering, P.; Moret, E. E.; Schuurmans-Nieuwenbroek, N. M. E.; van Steenbergen, M. J.; Hennink, W. E. Structure–Activity Relationships of Water-Soluble Cationic Methacrylate/Methacrylamide Polymers for Nonviral Gene Delivery. *Bioconjug. Chem.* **1999**, *10*, 589–597.
- (36) Příkladný, M.; Ševčík, S. Precursors of Hydrophilic Polymers: The Potentiometric Behaviour of Isotactic and Atactic Poly(2-Dimethylaminoethyl Methacrylate) in Water/Ethanol Solutions. *Die Makromol. Chemie* **1985**, *186*, 111–121.
- (37) Zaslowsky, J. A.; Fish, E. Physical Chemistry. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 959–961.
- (38) Van Dijk-Wolthuis, W. N. E.; Van Steenbergen, M. J.; Underberg, W. J. M.; Hennink, W. E. Degradation Kinetics of Methacrylated Dextrans in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.* **1997**, *86*, 413–417.
- (39) Arredondo, J.; Champagne, P.; Cunningham, M. F. RAFT-Mediated Polymerisation of Dialkylaminoethyl Methacrylates in Tert-Butanol. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1938–1946.
- (40) Rodrigues, A. S.; Charreyre, M.-T.; Favier, A.; Baleizão, C.; Farinha, J. P. S.

- Temperature-Responsive Copolymers without Compositional Drift by RAFT Copolymerization of 2-(Acryloyloxy)Ethyl Trimethylammonium Chloride and 2-(Diethylamino)Ethyl Acrylate. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 2106–2116.
- (41) Lutz, J.-F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3459–3470.
- (42) Hussain, H.; Mya, K. Y.; He, C. Self-Assembly of Brush-Like Poly Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate Synthesized via Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization (Vol 24, Pg 13279, 2008). *Langmuir* **2012**, *28*, 12690.
- (43) Smolne, S.; Weber, S.; Buback, M. Propagation and Termination Kinetics of Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 2391–2401.
- (44) Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Densely-Grafted and Double-Grafted PEO Brushes via ATRP. A Route to Soft Elastomers. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6746–6755.
- (45) Wischerhoff, E.; Uhlig, K.; Lankenau, A.; Börner, H. G.; Laschewsky, A.; Duschl, C.; Lutz, J.-F. Controlled Cell Adhesion on PEG-Based Switchable Surfaces. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 5666–5668.
- (46) Xiao, H.; Pelton, R.; Hamielec, A. Preparation and Kinetic Characterization of Copolymers of Acrylamide and Poly (Ethylene Glycol) (Meth) Acrylate Macromonomers. **1996**, *37*, 1201–1209.
- (47) Quiñonez-Angulo, P.; Ruiz-Villegas, J.; Licea-Claveríe, Á.; Ramirez-Jiménez, A.; Miranda-Soto, V.; Zapata-González, I. A Kinetic Study, Thermal Analysis and Kinetic Modeling on Homo and Copolymerization of 2-(N,N-Diethylamino)Ethyl Methacrylate and PEGMA. *Eur. Polym. J.* **2018**, *109*, 347–359.
- (48) Siegmann, R.; Jeličić, A.; Beuermann, S. Propagation and Termination Kinetics of PEGylated Methacrylate Radical Polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*,

- 546–562.
- (49) Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-lima, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; 2013.
- (50) Mayo, F. R.; Lewis, F. M. Copolymerization I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; the Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594–1601.
- (51) Hagiopol, C. *Copolymerization: Toward a Systematic Approach*; 1999.
- (52) Fukuda, T.; Kubo, K.; Ma, Y.-D. Kinetics of Free Radical Copolymerization. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 875–916.
- (53) Thierry Meyer; Keurentjes, J. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 1st ed.; 2005.
- (54) Al-Deyab, S. S.; El-Newehy, M. H.; Al-Hazmi, A. M. Synthesis, Characterization and Reactivity Ratio Study of Poly(Di(Tri-n-Butyltin) Citraconate-Co-N-Vinylimidazole). *Molecules* **2010**, No. 7, 4750–4756.
- (55) Fineman, M.; Ross, S. D. Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259–265.
- (56) Kelen, T.; Tüdös, K. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1975**, *9*, 1–27.
- (57) Polic, A. L.; Duever, T. A.; Penlidis, A. Case Studies and Literature Review on the Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 813–822.
- (58) Polic, A. L.; Lona, L. M. F.; Duever, T. A.; Penlidis, A. A Protocol for the Estimation of Parameters in Process Models: Case Studies with Polymerization Scenarios. *Macromol. Theory Simulations* **2004**, *13*, 115–132.
- (59) Tidwell, P. W.; Mortimer, G. A. An Improved Method of Calculating Copolymerization Reactivity Ratios. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1965**, *3*, 369–387.

- (60) Contreras-López, D.; Saldívar-Guerra, E.; Luna-Bárceñas, G. Copolymerization of Isoprene with Polar Vinyl Monomers: Reactivity Ratios, Characterization and Thermal Properties. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1760–1772.
- (61) Preusser, C.; Ezenwajiaku, I. H.; Hutchinson, R. A. The Combined Influence of Monomer Concentration and Ionization on Acrylamide/Acrylic Acid Composition in Aqueous Solution Radical Batch Copolymerization. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4746–4756.
- (62) Rooney, T. R.; Hutchinson, R. A. Monomer Structure and Solvent Effects on Copolymer Composition in (Meth)Acrylate Radical Copolymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 5215–5227.
- (63) Beuermann, S. Solvent Influence on Propagation Kinetics in Radical Polymerizations Studied by Pulsed Laser Initiated Polymerizations. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1066–1088.
- (64) Beuermann, S.; García, N. A Novel Approach to the Understanding of the Solvent Effects in Radical Polymerization Propagation Kinetics. *Macromolecules* **2004**, *64*, 3018–3025.
- (65) Beuermann, S. Impact of Hydrogen Bonding on Propagation Kinetics in Butyl Methacrylate Radical Polymerizations. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1037–1041.
- (66) Fournier, D.; Hoogenboom, R.; Thijs, H. M. L.; Paulus, R. M.; Schubert, U. S.; Fournier, D.; Hoogenboom, R.; Thijs, H. M. L.; Paulus, R. M.; Schubert, U. S. Tunable PH- and Temperature-Sensitive Copolymer Libraries by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Copolymerizations of Methacrylates. *Macromolecules* **2007**, *40*, 915–920.
- (67) Lad, J.; Harrison, S.; Haddleton, D. M. Mechanistic Aspects of Copper-Mediated Living Radical Polymerization. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; 2003.
- (68) Ydens, I.; Dege, P.; Haddleton, D. M.; Dubois, P. Reactivity Ratios in Conventional and Nickel-Mediated Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Functionalized

- Methacrylate Monomers. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2255–2263.
- (69) Hawthorne, D. G.; Moad, G. Living Radical Polymerization with Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of Intermediate Radicals. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457–5459.
- (70) Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- (71) Matioszek, D.; Brusylovets, O.; Wilson, D. J.; Destarac, M. Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization of Vinyl Monomers with N , N-Dimethyldiselenocarbamates. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4361–4368.
- (72) Klimkevicius, V.; Makuska, R. Successive RAFT Polymerization of Poly (Ethylene Oxide) Methyl Ether Methacrylates with Different Length of PEO Chains Giving Diblock Brush Copolymers. *Eur. Polym. J.* **2017**, *86*, 94–105.
- (73) McClellan, A. K.; Hao, T.; Brooks, T. A.; Smith, A. E. RAFT Polymerization for the Synthesis of Tertiary Amine-Based Diblock Copolymer Nucleic Acid Delivery Vehicles. *Macromol. Biosci.* **2017**, *17*, 1–9.
- (74) Murray, K. E.; Thomas, S. M.; Bodour, A. A. Prioritizing Research for Trace Pollutants and Emerging Contaminants in the Freshwater Environment. *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 3462–3471.
- (75) Smital, T. Acute and Chronic Effects of Emerging Contaminants. In *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*; 2008; Vol. 5.
- (76) Chen, C. Y.; Lan, G. S.; Tuan, W. H. Preparation of Mullite by the Reaction Sintering of Kaolinite and Alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 2519–2525.
- (77) Kotal, M.; Bhowmick, A. K. Polymer Nanocomposites from Modified Clays: Recent Advances and Challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *51*, 127–187.

- (78) Prasad, M. S.; Reid, K. J.; Murray, H. H. *Appl. Clay Sci. Kaolin Process. Prop. Appl.* **2019**, *6*, 1–264.
- (79) Moayedi, H.; Huat, B. B. K.; Kazemian, S.; Daneshmand, S.; Moazami, D.; Niroumand, H. Electrophoresis of Suspended Kaolinite in Multivalent Electrolyte Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 6514–6524.
- (80) Huang, Z.; Pan, X.-D.; Wu, P.-G.; Han, J.-L.; Chen, Q. Heavy Metals in Vegetables and the Health Risk to Population in Zhejiang, China. *Food Control* **2014**, *36*, 248–252.
- (81) Chen, Y.; Hu, W.; Huang, B.; Weindorf, D. C.; Rajan, N.; Liu, X.; Niedermann, S. Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Vegetables from Harmless and Organic Vegetable Production Systems of China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2013**, *98*, 324–330.
- (82) Jaishankar, M.; Tseten, T.; Anbalagan, N.; Mathew, B. B.; Beeregowda, K. N. Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals. *Interdiscip. Toxicol.* **2014**, *7*, 60–72.
- (83) Aglan, R. F.; Hamed, M. M. Optimization of Environmental Friendly Process for Removal of Cadmium from Wastewater. *Russ. J. Appl. Chem.* **2014**, *87*, 373–382.
- (84) Tella, A. C.; Obaleye, J. A. Metal Complexes as Antibacterial Agents: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Some 3d Metal Complexes of Sulphadimidine. *Electron. J. Chem.* **2010**, *2*, 1–16.
- (85) Jawaid, M. On the Complex-Formation between Cd(II) and EDTA. *Talanta* **1980**, *27*, 95–100.
- (86) Kuriakose, D.; Aravindakshan, A. A.; Kurup, M. R. P. Synthesis, Spectroscopic, Crystal Structures and Photoluminescence Studies of Cadmium(II) Complexes Derived from Di-2-Pyridyl Ketone Benzoylhydrazone: Crystal Structure of a Rare Eight Coordinate Cadmium(II) Complex. *Polyhedron* **2017**, *127*, 84–96.
- (87) Alarcón-Herrera, M. T.; Martín-Alarcón, D. A.; Gutiérrez, M.; Reynoso-Cuevas, L.;

- Martín-Domínguez, A.; Olmos-Márquez, M. A.; Bundschuh, J. Co-Occurrence, Possible Origin, and Health-Risk Assessment of Arsenic and Fluoride in Drinking Water Sources in Mexico: Geographical Data Visualization. *Sci. Total Environ.* **2020**, *698*, 134168.
- (88) Pérez-Sicairos, S.; Lin, S. W.; Félix-Navarro, R. M.; Espinoza-Gómez, H. Rejection of As(III) and As(V) from Arsenic Contaminated Water via Electro-Cross-Flow Negatively Charged Nanofiltration Membrane System. *Desalination* **2009**, *249*, 458–465.
- (89) Ferguson, J. F.; Gavis, J. A Review of the Arsenic Cycle in Natural Waters. *Water Res.* **1972**, *6*, 1259–1274.
- (90) Secretaría de Salubridad y Asistencia. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2063863&fecha=22/11/2000
(accessed Jan 16, 2022).
- (91) Dang, Z.; Liu, L.; Li, Y.; Xiang, Y.; Guo, G. In Situ and Ex Situ PH-Responsive Coatings with Switchable Wettability for Controllable Oil/Water Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 31281–31288.
- (92) Wang, Y.; Kotsuchibashi, Y.; Liu, Y.; Narain, R. Temperature-Responsive Hyperbranched Amine-Based Polymers for Solid – Liquid Separation. *Langmuir* **2014**, *30*, 2360–2368.
- (93) Dubé, M. A.; Saldívar-Guerra, E.; Zapata-González, I. Copolymerization. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; Eduardo, V.-L., Saldívar-Guerra, E., Eds.; 2013.
- (94) Pang, X. .; Sun, H. .; Shen, Q. Copolymerizations of 2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate with (Methyl)Acrylates Initiated by a Neutral Pd(II)-Based Complex. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 4029–4035.
- (95) Roy, S. G.; Bauri, K.; Pal, S.; Goswami, A.; Madras, G.; De, P. Synthesis,

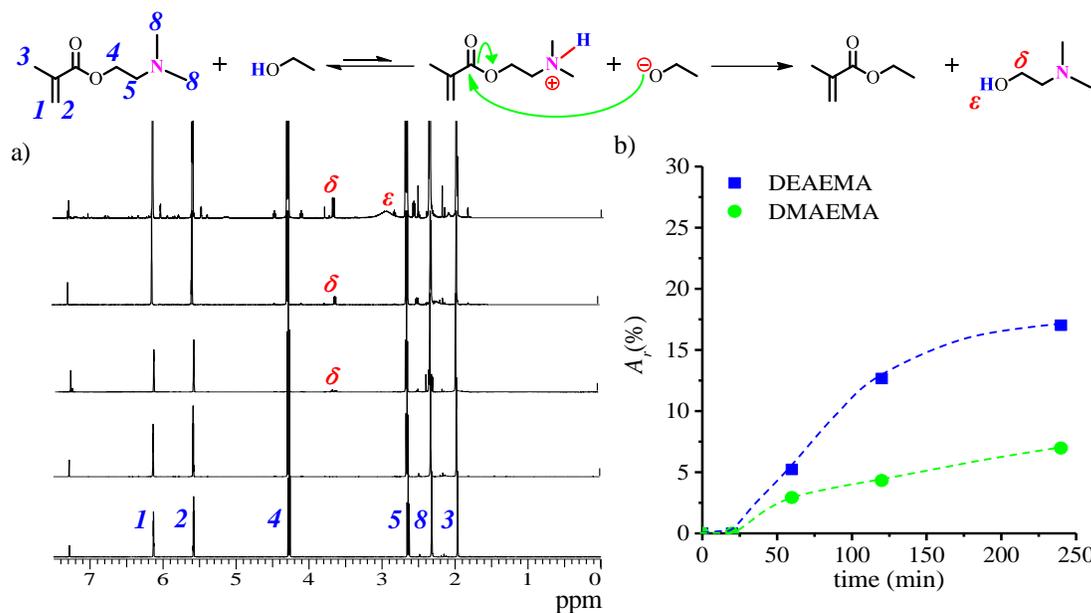
- Characterization and Thermal Degradation of Dual Temperature- and PH-Sensitive RAFT-Made Copolymers of N,N-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 463–473.
- (96) Miraglia, S. J.; Mayhan, K. G. Reactivity Ratios for the System DEAEMA/MMA. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 2303–2307.
- (97) Mella, M.; La Rocca, M. V.; Miele, Y.; Izzo, L. On the Origin and Consequences of High DMAEMA Reactivity Ratio in ATRP Copolymerization with MMA: An Experimental and Theoretical Study #. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1366–1382.
- (98) MathWorks®. Fmincon <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html?lang=en> (accessed Nov 11, 2020).
- (99) Guerrero-Sánchez, C.; Saldivar, E.; Hernández, M.; Jiménez, A. A Practical, Systematic Approach for the Scaling-Up and Modeling of Industrial Copolymerization Reactors. *Polym. React. Eng.* **2003**, *11*, 457–506.
- (100) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Advances in RAFT Polymerization: The Synthesis of Polymers with Defined End-Groups. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 8458–8468.
- (101) Willis, C.; Lauth, E. *Quantitative Analysis*; John Wiley & Sons, I., Ed.; 1948.
- (102) Zheng, P.; Su, X.; Fei, C.; Shi, X.; Yin, H.; Feng, Y. Deep Insights into the Hydrolysis of N,N-Dialkylaminoethyl Methacrylates in Aqueous Solution with ¹H NMR Spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2018**, *56*, 914–923.
- (103) Brar, A. S.; Kapur, G. S. Sequence Determination in Methyl Methacrylate–n-Butyl Methacrylate Copolymers by ¹³C NMR Spectroscopy. *Polym. J.* **1988**, *20*, 811–817.
- (104) Van de Wetering, P.; Zuidam, N. J.; van Steenberg, M. J.; van der Houwen, O. A. G. J.; Underberg, W. J. M.; Hennink, W. E. A Mechanistic Study of the Hydrolytic Stability of Poly(2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate). *Macromolecules* **1998**, *31*, 8063–8068.
- (105) Emaldi, I.; Hamzehlou, S.; Sanchez-Dolado, J.; Leiza, J. Kinetics of the Aqueous-Phase

- Copolymerization of MAA and PEGMA Macromonomer: Influence of Monomer Concentration and Side Chain Length of PEGMA. *Processes* **2017**, *5*, 19.
- (106) Younes, G. R.; Proper, A. R.; Rooney, T. R.; Hutchinson, R. A.; Gumfekar, S. P.; Soares, J. B. P. Structure Modifications of Hydrolytically-Degradable Polymer Flocculant for Improved Water Recovery from Mature Fine Tailings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 10809–10822.
- (107) Roy, S. G.; Bauri, K.; Pal, S.; Goswami, A.; Madras, G.; De, P. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Dual Temperature- and PH-Sensitive RAFT-Made Copolymers of N , N -(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 463–473.
- (108) Mcleary, J. B.; Calitz, F. M.; Mckenzie, J. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D.; Klumperman, B. Beyond Inhibition : A 1 H NMR Investigation of the Early Kinetics of RAFT-Mediated Polymerization with the Same Initiating and Leaving Groups. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2383–2394.
- (109) McLeary, J. B.; McKenzie, J. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D.; Klumperman, B. Initialisation in RAFT-Mediated Polymerisation of Methyl Acrylate. *Chem. Commun.* **2004**, *6*, 1950–1951.
- (110) Konkolewicz, D.; Krys, P.; Matyjaszewski, K. Explaining Unexpected Data via Competitive Equilibria and Processes in Radical Reactions with Reversible Deactivation. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3028–3036.
- (111) Moad, G. Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization - Status of the Dilemma. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 9–26.
- (112) Zapata-Gonzalez, I.; Hutchinson, R. A.; Buback, M.; Rivera-Magallanes, A. Kinetic Importance of the Missing Step in Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerizations of Acrylates. *Chem. Eng. J.* **2021**, *415*, 128970.
- (113) Bradford, K. G. E.; Petit, L. M.; Whitfield, R.; Anastasaki, A.; Barner-Kowollik, C.; Konkolewicz, D. Ubiquitous Nature of Rate Retardation in Reversible Addition-

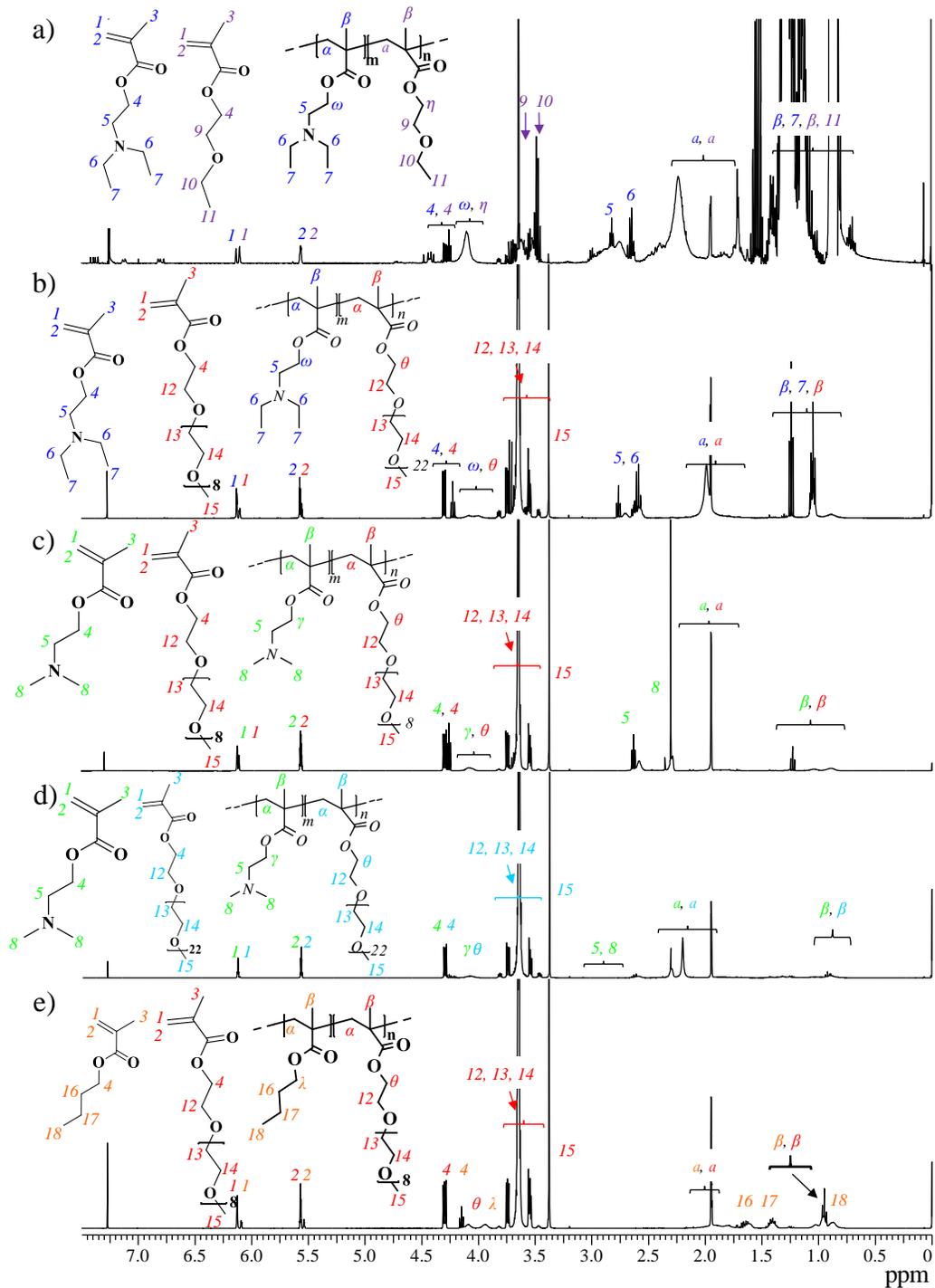
Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17769–17777.

- (114) Martinez, M. R.; Krys, P.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Supplementary Information Poor Solvents Improve Yield of Grafting-through Radical Polymerization of OEO 19 MA. 1–12.

Anexo 1. Resonancia magnética nuclear



Anexo 1.1. Alcohólisis de DEAEMA a 70 °C en etanol. a) Espectros de RMN ¹H de DEAEMA a 4 h; b) grado de alcohólisis relativo (A_r) de DEAEMA y DMAEMA.

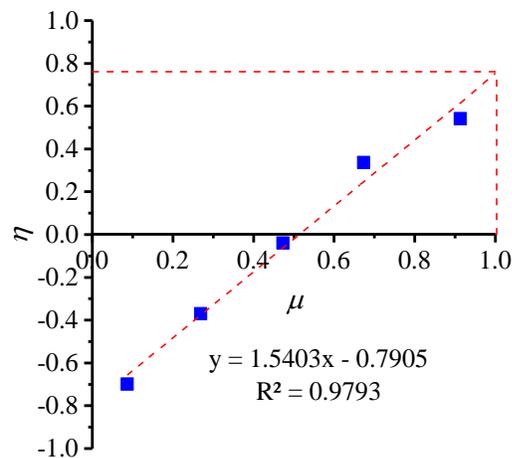


Anexo 1.2. Espectros de RMN ^1H de los sistemas de copolímeros con monómero residual. a) DEAEEMA/EEMA₁, b) DEAEEMA/PEGMA₂₃, c) DMAEMA/PEGMA₉, d) DMAEMA/PEGMA₂₃ y e) BMA/PEGMA₉ (50:50) en CDCl_3 .

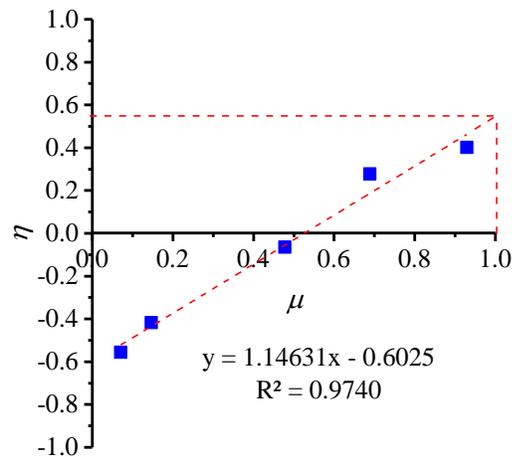
Anexo 2. Relaciones de reactividad

Anexo 2.1. Parámetros de KT de poli(DEAEMA-co-EEMA₁).

Relación de Copolímero (%mol)	$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$Y = \frac{F_1}{(1 - F_1)}$	Parámetros de la ecuación de KT.	
			η	μ
90:10	9.0000	6.333	0.54111628	0.91313373
70:30	2.3333	2.166	0.33688607	0.67377214
50:50	1.0000	0.915	-0.04022251	0.47320601
30:70	0.4286	0.410	-0.3704843	0.26911693
10:90	0.1111	0.106	-0.69840482	0.08686627

Anexo 2.1.1 Grafico del método KT para el sistema poli(DEAEMA-co-EEMA₁).Anexo 2.2. Parámetros de KT de poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃).

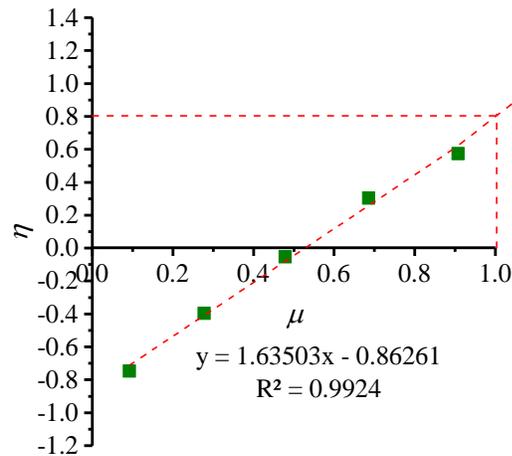
Relación de Copolímero (%mol)	$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$Y = \frac{F_1}{(1 - F_1)}$	Parámetros de la ecuación de KT.	
			η	μ
90:10	9.0000	4.88235294	0.40079169	0.92910802
70:30	2.3333	1.94117647	0.27792451	0.68902119
50:50	1.0000	0.97368421	-0.01178732	0.4479181
30:70	0.2500	0.28755365	-0.41760866	0.14654039
10:90	0.1111	0.12781955	-0.55647543	0.07089198



Anexo 2.2.1 Grafico del método KT para el sistema poli(DEAEMA-co-PEGMA₂₃).

Anexo 2.3. Parámetros de KT de poli(DMAEMA-co-PEGMA₉).

Relación de Copolímero (% mol)	$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$Y = \frac{F_1}{(1 - F_1)}$	Parámetros de la ecuación de KT.	
			η	μ
90:10	9.0000	6.69230769	0.574168779	0.907807395
70:30	2.3333	2.03030303	0.302774749	0.685695756
50:50	1.0000	0.88679245	-0.054165836	0.478464888
30:70	0.4286	0.38888889	-0.395815756	0.277585076
10:90	0.1111	0.0989011	-0.747671899	0.092192605

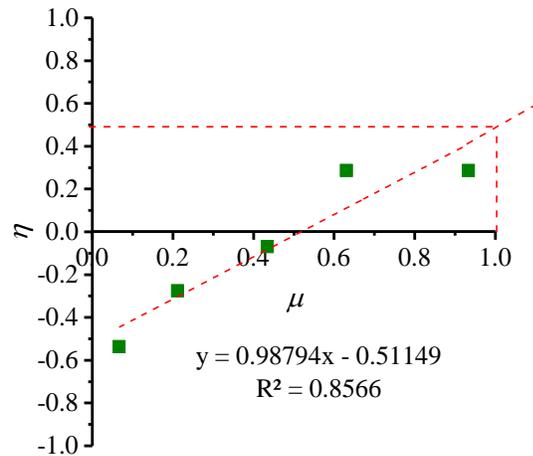


Anexo 2.3.1 Grafico del método KT para el sistema poli(DMAEMA-co-PEGMA₉).

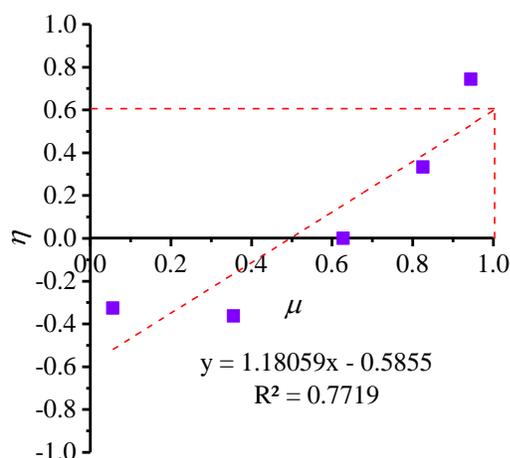
Anexo 2.4. Parámetros de KT de poli(DMAEMA-co-PEGMA₂₃).

Relación de Copolímero (% mol)	$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$Y = \frac{F_1}{(1 - F_1)}$	Parámetros de la ecuación de KT.	
			η	μ

90:10	9.0000	3.76190476	0.28631097	0.93297884
70:30	2.3333	2.06122449	0.28684103	0.63068251
50:50	1.0000	0.8404908	-0.0693512	0.43477867
30:70	0.4286	0.44230769	-0.27541904	0.21165207
10:90	0.1111	0.11111111	-0.53616927	0.06702116

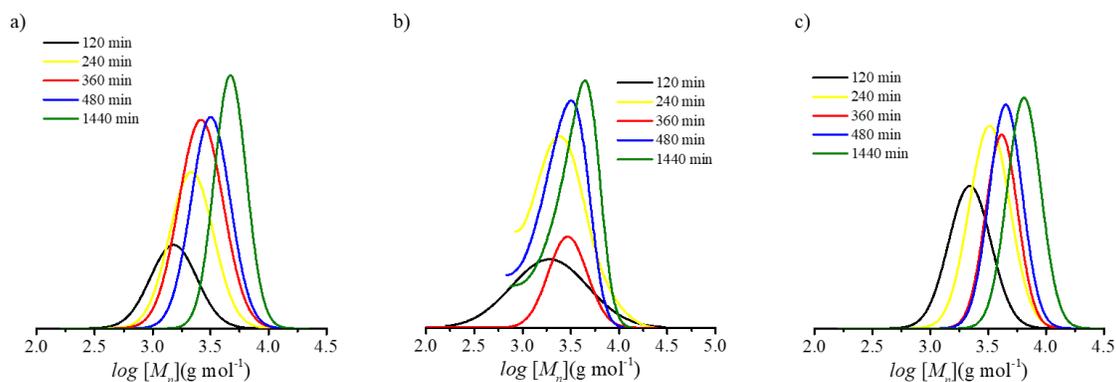
Anexo 2.4.1 Grafico del método KT para el sistema poli(DMAEMA-co-PEGMA₂₃).Anexo 2.5. Parámetros de KT de poli(BMA-co-PEGMA₉).

Relación de Copolímero (% mol)	$X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$Y = \frac{F_1}{(1 - F_1)}$	Parámetros de la ecuación de KT.	
			η	μ
90:10	9.0000	8.090	0.74381252	0.94406973
70:30	2.3333	1.941	0.33295290	0.82544572
50:50	1.0000	1.000	0.00000000	0.62770559
30:70	0.4286	0.562	-0.36246297	0.35506577
10:90	0.1111	0.351	-0.32651184	0.05593027

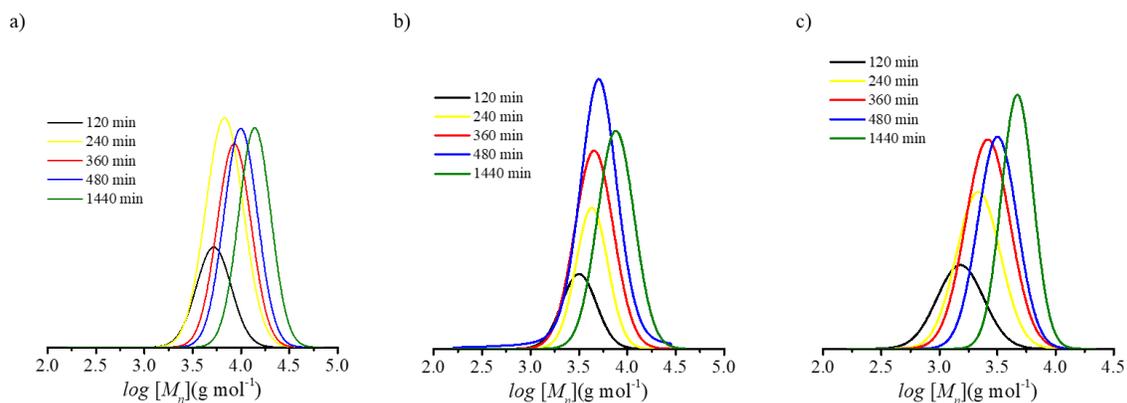


Anexo 2.5.1 Grafico del método KT para el sistema poli(BMA-co-PEGMA₉).

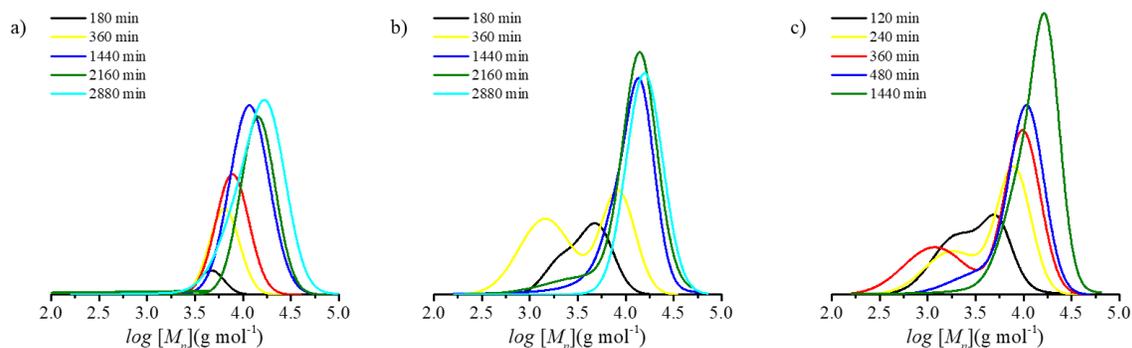
Anexo 3. Distribuciones de peso molecular para polímeros sintetizados vía RAFT



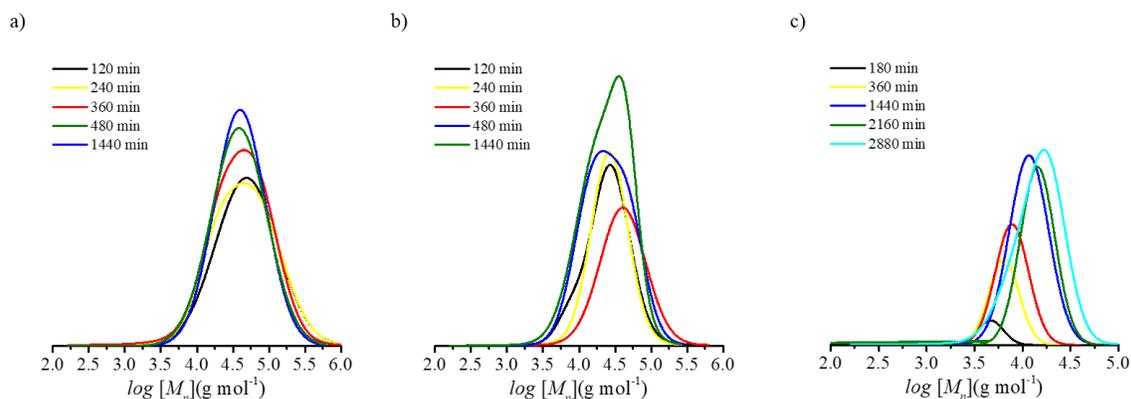
Anexo 3.1. Distribuciones de peso molecular para polímeros EEMA₁ vía RAFT a una relación molar diferente [EEMA₁]₀: [ACVA]₀ con respecto a una relación constante del agente de transferencia RAFT. a) [500:10:1], b) [500:10:2] y c) [500:10:5].



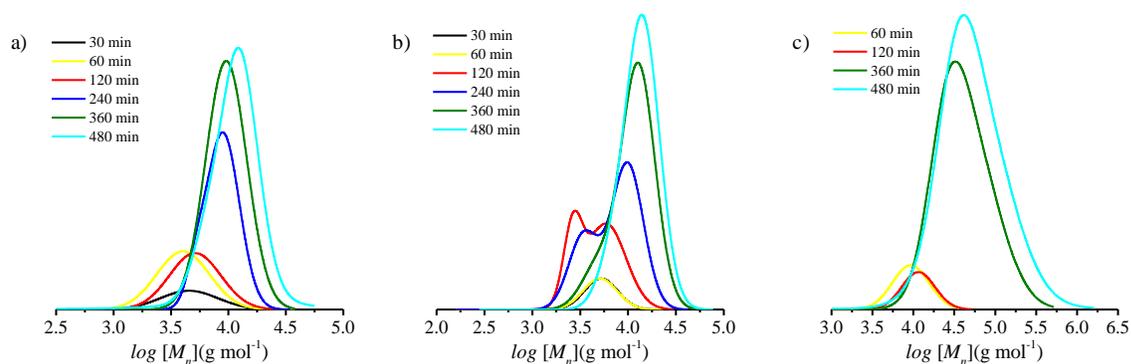
Anexo 3.2. Distribuciones de peso molecular para polímeros EEMA₁ vía RAFT a una relación molar diferente $[\text{EEMA}_1]_0:[\text{CDP}]_0$ con respecto a una relación constante de iniciador. a) [500:2.5:1], b) [500:5:1] and c) [500:10:1]



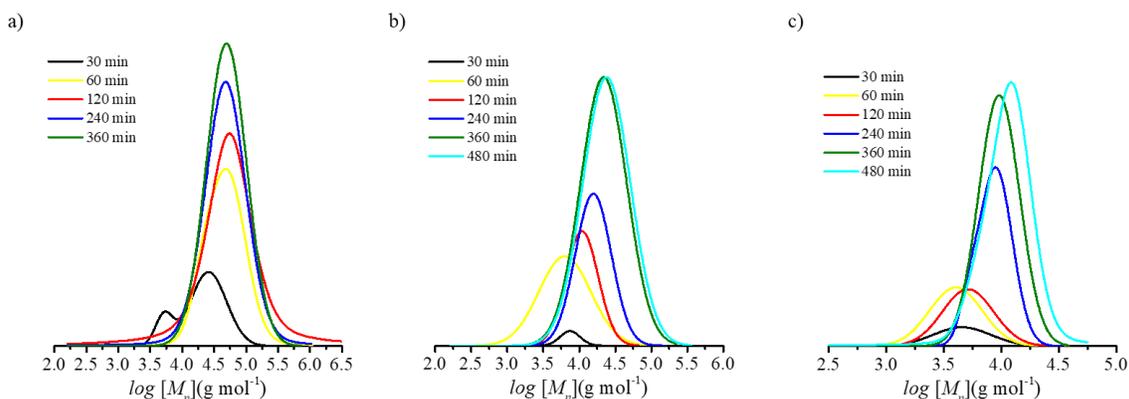
Anexo 3.3. Distribuciones de peso molecular para polímeros PEGMA₉ vía RAFT a una relación molar diferente $[\text{PEGMA}_9]_0:[\text{ACVA}]_0$ con respecto a una relación constante del agente de transferencia RAFT. a) [500:10:1], b) [500:10:2] y c) [500:10:5].



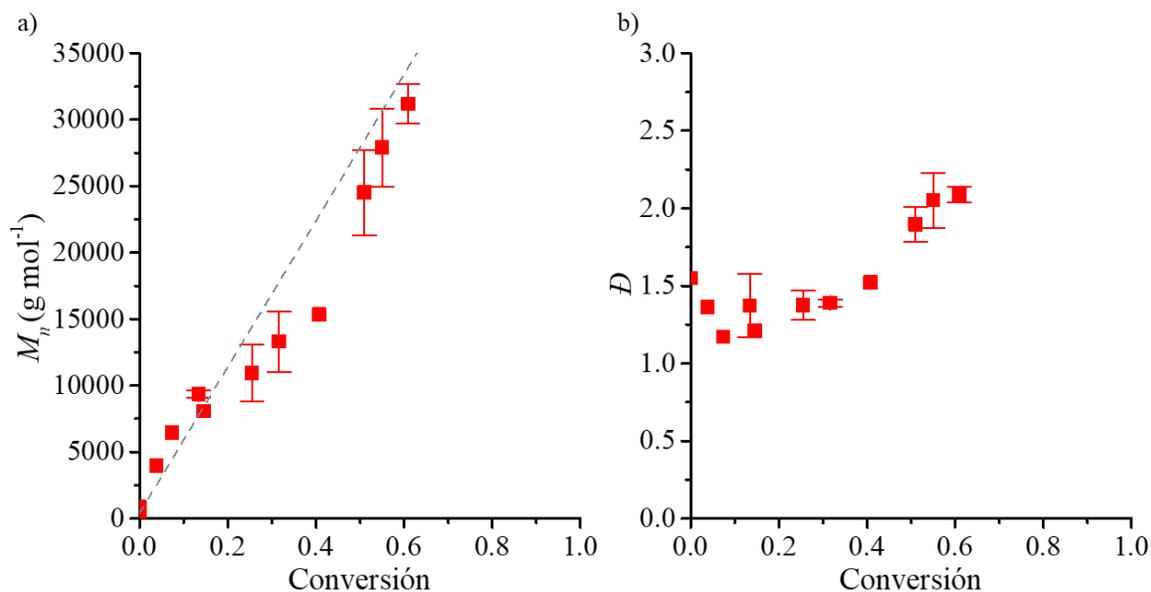
Anexo 3.4. Distribuciones de peso molecular para polímeros PEGMA₉ vía RAFT a una relación molar diferente [PEGMA₉]₀:[CDP]₀ con respecto a una relación constante de iniciador. a) [500:2.5:1], b) [500:5:1] and c) [500:10:1].



Anexo 3.5. Distribuciones de peso molecular para polímeros PEGMA₂₃ vía RAFT a una relación molar diferente [PEGMA₂₃]₀:[ACVA]₀ con respecto a una relación constante del agente de transferencia RAFT. a) [500:10:1], b) [500:10:2] y c) [500:10:5].



Anexo 3.6. Distribuciones de peso molecular para polímeros PEGMA₂₃ vía RAFT a una relación molar diferente [PEGMA₂₃]₀:[CDP]₀ con respecto a una relación constante de iniciador. a) [500:2.5:1], b) [500:5:1] and c) [500:10:1].



Anexo 3.7. a) Peso molecular y b) dispersidad de la polimerización de PEGMA₂₃ vía RAFT a 8 y 48 h a una concentración inicial de [PEGMA₂₃]₀:[CDP]₀:[ACVA]₀ = [500:10:1].