



SÍNTESI DE COPOLÍMERS TRIBLOC ABA DERIVATS DE FONTS RENOVABLES BASATS EN POLICARBONATS

Aarón Pérez Das Dores

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

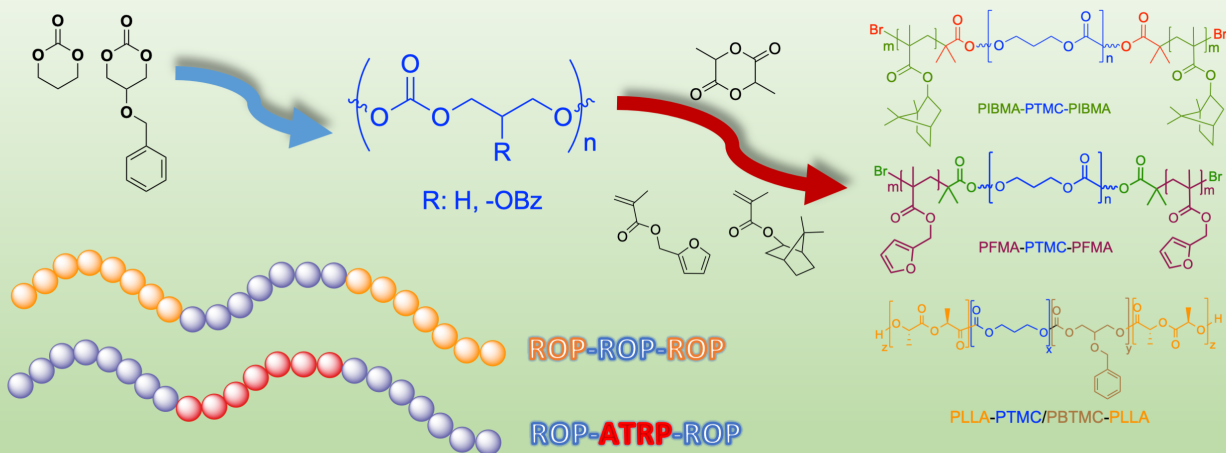
ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Síntesi de copolímers tribloc ABA derivats de fonts renovables basats en policarbonats

Aarón Pérez Das Dores



TESI DOCTORAL

2022

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESI DE COPOLÍMERS TRIBLOC ABA DERIVATS DE FONTS RENOVABLES BASATS EN POLICARBONATS

Aarón Pérez Das Does

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESI DE COPOLÍMERS TRIBLOC ABA DERIVATS DE FONTS RENOVABLES BASATS EN POLICARBONATS

Aarón Pérez Das Does

Aarón Pérez Das Dores

*Síntesi de copolímers tribloc ABA derivats de fonts
renovables basats en policarbonats*

Tesis Doctoral
Dirigida per la Dra. Marina Galià Clua

Departament de Química Analítica i Orgànica



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI

Tarragona
2022

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESI DE COPOLÍMERS TRIBLOC ABA DERIVATS DE FONTS RENOVABLES BASATS EN POLICARBONATS

Aarón Pérez Das Does



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Analítica i Química Orgànica

C/Marcel·lí Domingo, 1

43007, Tarragona

Tel. 977558045

FAIG CONSTAR que aquest treball, titulat “*Síntesi de copolímers tribloc ABA derivats de fonts renovables basats en policarbonats*”, que presenta Aarón Pérez Das Dores per a l’obtenció del títol de Doctor, ha estat realitzat sota la meua direcció al Departament de Química Analítica i Orgànica d’aquesta universitat.

Tarragona, 10 de Juny del 2022

La directora de la tesi doctoral

Marina Teresa	Firmado
Galià Clua -	digitalmente por
DNI	Marina Teresa Galià
40921514Y	Clua - DNI
(AUT)	40921514Y (AUT)
	Fecha: 2022.06.27
	18:08:38 +02'00'

Prof. Marina Galià i Clua

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESI DE COPOLÍMERS TRIBLOC ABA DERIVATS DE FONTS RENOVABLES BASATS EN POLICARBONATS

Aarón Pérez Das Does

Abstract

Català

Els policarbonats alifàtics (PCA), degut a la seva biodegradabilitat i biocompatibilitat, son especialment interessants per l'indústria de l'embalatge i presenten múltiples aplicacions biomèdiques així com d'altres aplicacions especialitzades com a xarxes covalents adaptables, o materials per impressió 3D. Els PCA convencionals, com el poli(trimetilen carbonat) (PTMC) o el poli(dimetil trimetilen carbonat) (PDTC) són hidrofòbics i presenten velocitats de degradació lentes, temperatures de transició vítria baixes i propietats mecàniques deficientes per a molts usos. Per millorar aquestes propietats, controlar la degradació i ampliar el camp d'aplicació s'han desenvolupat diferents estratègies, essent una de les mes utilitzades la copolimerització. La copolimerització a l'atzar amb esters cíclics senzills com la lactida o la ϵ -caprolactona per modificar l'estructura de la cadena principal introduint unitats èster es la que es troba mes àmpliament descrita a la literatura. D'altra banda, la utilització de mètodes de polimerització controlada ha permès obtenir copolímers de bloc amb un elevat control de la composició i la seqüència de monòmers. Per exemple, s'han obtingut copolímers dibloc policarbonat polièster mitjançant polimeritzacions ROP de esters i carbonats cíclics. També es poden obtenir copolímers de bloc combinant ROP i la polimerització radicalària controlada, encara que són pocs els exemples que descriuen aquesta darrera estratègia sintètica.

En aquest context, l'objectiu general d'aquesta tesi és l'obtenció de copolímers de bloc basats en policarbonats i derivats de fonts renovables, emprant mètodes de polimerització controlada com ROP i ATRP. Amb aquest fi, s'ha desenvolupat la síntesi d'un carbonat cíclic de sis baules a partir de glicerol com a font renovable. S'ha dut a terme l'estudi de la polimerització per obertura d'anell de carbonats cíclics de sis baules

emprant organocatalitzadors i s'han obtingut policarbonats funcionalitzats amb grups hidroxil. S'ha realitzat l'estudi de la polimerització per ATRP del metacrilat de furfural i del metacrilat d'isobornil, derivats de fonts renovables, emprant els sistemes catalítics metàl·lics convencionals així com l'estudi de la polimerització ATRP fotoinduïda d'aquests monòmers emprant organocatalitzadors. Finalment, s'han sintetitzat i caracteritzat copolímers de bloc ABA emprant PTMC com a macroiniciador de la ATRP de FMA i IBMA i s'ha dut terme l'estudi de l'entrecruament reversible dels copolímers de bloc derivats de FMA emprant una itaconimida derivada de fonts renovables.

Castellà

Los policarbonatos alifáticos (PCA), debido a su biodegradabilidad y biocompatibilidad, especialmente interesante para la industria del embalaje y presentan múltiples aplicaciones biomédicas así como otras aplicaciones especializadas como redes covalentes adaptables, o materiales por impresión 3D. Los PCA convencionales, como el poli(trimetilen carbonato) (PTMC) o lo poli(dimetil trimetilen carbonato) (PDTC) son hidrofóbicos y presentan velocidades de degradación lentas, temperaturas de transición vítrea bajas y propiedades mecánicas deficientes para muchos usos. Para mejorar estas propiedades, controlar la degradación y ampliar el campo de aplicación se han desarrollado diferentes estrategias, siendo una de las más utilizadas la copolimerización. La copolimerización al azar con esteres cíclicos sencillos como la lactida o la ϵ -caprolactona para modificar la estructura de la cadena principal introduciendo unidades éster es la que se encuentra ampliamente descrita en la literatura. Por otro lado, la utilización de métodos de polimerización controlada ha

permitido obtener copolímeros de bloque con un elevado control de la composición y la secuencia de monómeros. Por ejemplo, se han obtenido copolímeros dibloque policarbonato-poliéster mediante polymerizaciones ROP de esteres y carbonatos cíclicos. También se pueden obtener copolímeros de bloque combinando ROP y la polymerización radicalaria controlada, aunque son pocos los ejemplos que describen esta última estrategia sintética.

En este contexto, el objetivo general de esta tesis es la obtención de copolímeros de bloque basados en policarbonatos y derivados de fuentes renovables, empleando métodos de polymerización controlada como ROP y ATRP. Con este fin, se ha desarrollado la síntesis de un carbonato cíclico de seis miembros a partir del glicerol como fuente renovable. Se ha llevado a cabo el estudio de la polymerización por apertura de anillo de carbonatos cíclicos de seis miembros empleando organocatalizadores y se han obtenido policarbonatos funcionalizados con grupos hidroxilo. Se ha realizado el estudio de la polymerización por ATRP del metacrilato de furfural y del metacrilato de isobornilo, derivados de fuentes renovables, empleando los sistemas catalíticos metálicos convencionales así como el estudio de la polymerización ATRP fotoinduida de estos monómeros empleando organocatalizadores. Finalmente, se han sintetizado y caracterizado copolímeros de bloque ABA empleando PTMC como macroiniciador de la ATRP del FMA y del IBMA, y se ha llevado término el estudio del entrecruzamiento reversible de los copolímeros de bloque derivados de FMA empleando una itaconimida derivada de fuentes renovables.

Anglès

Aliphatic polycarbonates (PCAs), due to their biodegradability and biocompatibility, are particularly interesting for the packaging industry and feature multiple biomedical applications as well as other specialized applications such as adaptable covalent networks, or 3D printing materials. Conventional PCAs, such as poly(trimethylene carbonate) (PTMC) or poly(dimethyl trimethylene carbonate) (PDTC) are hydrophobic and have slow degradation rates, low glass transition temperatures and poor mechanical properties for many uses. To improve these properties, control degradation and extend the field of application have developed different strategies, one of the most commonly is the copolymerization. Random copolymerization with simple cyclic ester such as lactide or ϵ -caprolactone to modify the structure of the main chain by introducing ester units is most widely described in literature. On the other hand, the use of controlled polymerization methods has enabled block copolymers with high control of monomer composition and sequence. For example, polycarbonate polyester-mediated polymerizations of cleavages and cyclic carbonates have been obtained. Block copolymers can also be obtained by combining ROP and controlled radical polymerization, although few examples describe this latest synthetic strategy.

In this context, the general aim of this thesis is to obtain polycarbonate-based block copolymers and renewable source derivatives, using controlled polymerization methods such as ROP and ATRP. To this end, the synthesis of a six-membered cyclic carbonate has been developed from glycerol as a renewable source.

The study of ring-opening polymerization of six-membered carbonates using organocatalysts has been carried out and functionalized polycarbonates with hydroxyl groups have been obtained. The study of ATRP polymerization of furfuryl methacrylate and isobornyl methacrylate, derived from renewable sources, has been carried out using conventional catalytic metallic systems as well as the study of photoinduced ATRP polymerization of monomer attire using organocatalysts. Finally, ABA block copolymers have been synthesized and characterized using PTMC as macroinitiator and ATRP techniques for FMA and IBMA, and studies of the reversible crosslinked of FMA-derived block copolymers using a renewable itaconimide.

Índex

CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS.....	19
1.1. INTRODUCCIÓ	19
1.2. OBJECTIUS	27
CAPÍTOL 2. POLIMERITZACIÓ DE CARBONATS CÍCLICS.....	30
2.1. RUTES SINTÈTIQUES PER L'OBTENCIÓ DE CARBONATS CÍCLICS	30
2.2. POLIMERITZACIÓ DE CCs PER OBERTURA D'ANELL (ROP)	34
2.3. POLIMERITZACIÓ ORGANOCATALITZADA DE CCs	38
2.4. SÍNTESI DE PCAs FUNCIONALITZATS	46
2.2. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	49
2.2.1. Homopolimerització del TMC	49
2.2.2. Síntesi del macroiniciador Br-PTMC-Br.....	54
2.2.3. Homopolimerització de BTMC.....	57
2.2.4. Copolimerització a l'atzar de BTMC i TMC	61
2.2.5. Hidrogenació del PBTMC i dels copolímers TMC/BTMC	67
2.2.6. Caracterització tèrmica	70
CAPÍTOL 3. POLIMERITZACIÓ RADICALÀRIA CONTROLADA	76
3.1. MONÒMERS METACRÍLICS DERIVATS DE FONTS RENOVABLES	76
3.2. POLIMERITZACIÓ RADICALÀRIA CONTROLADA	79
3.3. POLIMERITZACIÓ MITJANÇANT NITRÒXIDS (NMP)	85
3.4. POLIMERITZACIÓ REVERSIBLE D'ADDICIÓ-FRAGMENTACIÓ (RAFT).	86
3.5. POLIMERITZACIÓ RADICALÀRIA PER TRANSFERÈNCIA D'ÀTOMS (ATRP)	88
3.5.1. Fonaments bàsics de la tècnica	89
3.5.2. Monòmers	91
3.5.3. Lligands.....	92
3.5.4. Iniciadors	94
3.5.5. Solvents	96

3.5.6.	Variants de la tècnica de polimerització per transferència d'àtoms	96
3.5.7.	FotoATRP organocatalitzada	99
3.6.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	102
3.6.1.	Homopolímerització de MMA mitjançant ATRP convencional	102
3.6.2.	Homopolímerització de FMA mitjançant ATRP convencional i ATRP lliure de metalls	105
3.6.3.	Homopolímerització de IBMA mitjançant ATRP convencional i lliure de metalls	111
3.6.4.	Caracterització tèrmica	120
CAPÍTOL 4. COPOLÍMERS DE BLOC		125
4.1.	INTRODUCCIÓ	125
4.2.	SÍNTESI DE COPOLÍMERS DE BLOC POLICARBONAT/POLIÈSTER MITJANÇAT ROP	125
4.3.	SÍNTESI DE COPOLÍMERS DE BLOC POLICARBONAT/POLIMETACRILAT MITJANÇANT ROP/CRP	129
4.4.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	133
4.4.1.	Copolímers de bloc PLA- <i>b</i> -PBTMC/PTMC- <i>b</i> -PLA	133
4.4.2.	Copolímers de bloc PIBMA- <i>b</i> -PTMC- <i>b</i> -PIBMA	143
4.4.3.	Caracterització tèrmica	148
4.4.4.	Copolímers de bloc PFMA- <i>b</i> -PTMC- <i>b</i> -PFMA	152
4.4.5.	Caracterització tèrmica	160
4.4.6.	Entrecreuant dels copolímers PFMA- <i>b</i> -PTMC- <i>b</i> -PFMA ..	165
CAPÍTOL 5. PART EXPERIMENTAL.....		171
5.1.	MATERIALS I REACTIUS.....	171
5.2.	SÍNTESI DE MONÒMERS, CATALITZADORS I AGENTS ENTRECUEUANTS	173
5.3.	SÍNTESI DE POLÍMERS I COPOLÍMERS	179
5.4.	CARACTERITZACIÓ	188

CAPÍTOL 6. CONCLUSIONS.....	191
ABREVIATURES.....	195
REFERENCIES.....	203

Capítol 1

Introducció i Objectius

Capítol 1. Introducció i Objectius

1.1. Introducció

Entre els materials que podem trobar al nostre abast, els polímers han tingut un gran impacte en la història de l'esser humà. Des dels inicis, els polímers naturals han sigut utilitzats per resoldre les necessitats de la societat, doncs han estat presents en materials com la fusta, les resines, el cautxú natural o fibres com el cotó, la llana i la seda. No obstant això, a diferència d'altres materials com els metalls i les ceràmiques, que s'han desenvolupat des de fa milers d'anys, els polímers sintètics són un descobriment propi del segle XX, quan a la dècada dels anys trenta es van desenvolupar els polímers vinílics, estirènics, el niló o el neoprè, raó per la qual es diu que vivim en "l'Era del plàstic".¹ Degut a les seves propietats, les aplicacions dels polímers són molt àmplies i variades en àrees tant diverses com la construcció, l'electrònica, l'automoció, l'embalatge, la salut o l'energia per anomenar-ne algunes, encara que la llista podria ser molt més llarga. De fet, fora difícil trobar una part del dia a dia que no s'hagi vist impactada pels polímers i la vida sense aquests materials resulta inimaginable.

Des de l'inici de la producció de plàstics en grans quantitats als anys 50, s'ha produït un creixement anual aproximat del 8% i es preveu que la producció mundial de polímers superarà els 500 milions de tones al 2050.² Aquests plàstics estan dissenyats per tenir una vida útil entre 1 i 50 anys i la indústria dels plàstics, des dels seus inicis, ha generat una quantitat de residus estimada de 6,6 milions de tones, de les quals només un 9% ha estat reciclat i la resta s'ha acumulat al medi ambient.³ El reciclatge que es duu a terme majoritàriament es mecànic, donant lloc a productes secundaris que són difícils de tornar a ser reciclats i que acaben arribant també al medi ambient. Així doncs, es crea la necessitat constant de sintetitzar nous polímers, que en gran majoria són derivats del petroli, amb el que s'agreuja

el problema derivat de la dependència d'aquesta font no renovable. Resulta evident que la producció de plàstics sintètics es lluny de ser un procés sostenible i, per aquesta raó, en els darrers anys s'han dedicat molts esforços al desenvolupament de polímers sostenibles. De tota manera, es important tenir en compte que la solució al problema no pot venir únicament de la ciència de polímers. Es necessària la implicació tant de les administracions i governs en la regulació de la producció i reciclatge d'aquests materials, com dels productors de plàstics en el tractament del cicle vida complet dels polímers.⁴

En el camp dels polímers, la paraula sostenible, que es va utilitzar inicialment per descriure processos com el reciclat sostenible o el processat sostenible de polímers, ara s'empra per etiquetar els polímers en si mateixos.⁵ Cal considerar, però, que la IUPAC no ha definit encara que és un polímer sostenible. El que més s'hi apropa es la terminologia de polímer verd, que fa referència a un polímer que s'adiu amb els principis de la química verda.⁶ En conseqüència, la definició de polímer sostenible roman ambigua i oberta a interpretació.

Prova, tant de l'interès que desperten aquests materials com de la indefinició del terme, és l'elevat nombre de publicacions que es poden trobar a la literatura relatives als polímers sostenibles. La majoria d'aquestes publicacions es centra en la utilització de monòmers derivats de la biomassa, essent minoritàries les publicacions que incorporen d'altres principis de química verda o adreçades al tractament dels polímers un cop acabada la seva vida útil.³ En els darrers anys s'ha posat de manifest que la utilització de fonts renovables per ella mateixa no és una solució als problemes de sostenibilitat dels materials polimèrics i que no es poden ignorar els problemes mediambientals derivats de l'existència de grans quantitats de residus plàstics.⁷ Tant la incineració com el reciclatge mecànic són estratègies que poden mitigar el problema, però presenten un impacte

negatiu per si mateixos, tant pel que fa a la generació de gasos contaminants en el primer cas, com per la reducció de la qualitat del material reciclat en el segon. Totes aquestes consideracions han fet evolucionar el concepte de química verda cap al de química circular, de manera que l'objectiu és considerar el cicle de vida dels polímers per complet. En aquest sentit, els residus poden esdevenir una font de matèries primeres i els esforços de la química de polímers s'adrecen cap al disseny de nous materials amb degradabilitat millorada. Aquests materials han de donar lloc, mitjançant un procés de degradació química, als mateixos monòmers a partir dels que s'han obtingut compostos amb valor afegit com oligòmers o d'altres polímers. En general, però, els plàstics que poden ser degradats químicament de forma fàcil no presenten les propietats mecàniques i tèrmiques necessàries per resultar útils en moltes aplicacions. Així doncs, el desenvolupament de polímers que tinguin les propietats fisicoquímiques desitjades per una aplicació determinada i donin resposta als requeriments de sostenibilitat actuals esdevé el focus d'atenció de la química de polímers en l'actualitat. Entre els polímers derivats de fonts renovables, els policarbonats (PC) destaquen no només per les seves propietats sinó també pel fet de que la seva degradació hidrolítica porta a la formació de CO_2 i alcohols o fenols, amb la implicació en la producció de residus que això comporta. A més, són més resistents a la hidròlisi que altres polímers degradables com els polièsters, amb el que presenten l'avantatge de poder ser dissenyats per altes prestacions mantenint la seva degradabilitat.

Els policarbonats aromàtics són un tipus de materials molt utilitzat degut a les seves bones propietats tèrmiques i mecàniques i a que presenten elevada transparència i retardança a la flama. Entre els seus camps d'aplicació es troben les indústries elèctrica, d'automoció i aeroespacial i l'àrea de la construcció.⁸ El PC aromàtic més comú és policarbonat de bisfenol A (PCBA), degut a la seva elevada temperatura de transició vítria i a les seves

bones propietats mecàniques, encara que les característiques de disruptor endocrí del Bisfenol A i el fet que deriva del petroli han empès el desenvolupament de derivats de fonts renovables. El policarbonat d'isosòrbid presenta unes propietats que el fan adequat per ser utilitzat com a substitut del PCBA,⁹ i es produeix a escala industrial sota la marca comercial Durabio® de Mitsubishi. També s'han descrit els PC de compostos derivats de la lignina com l'eugenol¹⁰ o el honokiol¹¹ o de la cel·lulosa com l'àcid difenòlic¹² o el bishidroximetilfurà¹³ que presenten bones propietats per a ser utilitzats en aplicacions en enginyeria. Com a exemple del potencial que presenten els PC pel reciclatge, és de destacar el reciclatge químic del PCBA. La seva alcoholisi¹⁴ o amonòlisi¹⁵ permet recuperar el bisfenol A de partença, alhora que es possible captar la unitat de CO alliberada en forma de carbonat o carbamat. Alternativament, s'han proposat mètodes de despolimerització que son alhora mètodes d'obtenció de carbonats cíclics de cinc¹⁶ o de sis baules.¹⁷

Els policarbonats alifàtics (PCA), degut a la seva biodegradabilitat i biocompatibilitat, son especialment interessants per l'indústria de l'embalatge i presenten múltiples aplicacions biomèdiques¹⁸, com l'alliberament controlat de fàrmacs¹⁹, en quimioteràpia macromolecular²⁰, com a materials antimicrobians²¹, com agents de contrast²², o en tomografia computeritzada d'imatges.²³ També troben d'altres aplicacions especialitzades com a xarxes covalents adaptables²⁴, materials per impressió 3D²⁵, electròlits en fase sòlida pel transport d'ions²⁶ o polímers luminescents per generació de llum blanca²⁷, modelatge de superfícies²⁸ o captació de metalls pesats²⁹.

Els PCA es poden obtenir emprant tres mètodes de polimerització: policondensació, copolimerització d'epòxids amb CO₂ i obertura d'anell de carbonats cíclics. La policondensació d'un diol o polioliol amb foscè és el mètode convencional d'obtenció de PC i el procés utilitzat industrialment.³⁰

Donada la toxicitat d'aquest reactiu, s'utilitzen alternatives com el dimetilcarbonat o el difenilcarbonat que, encara que menys reactius que el fosgè, resulten molt atractius ja que s'obtenen a partir de CO_2 .³¹ La copolimerització d'epòxids i CO_2 (ROCOP) és una alternativa molt atractiva des del punt de vista de la sostenibilitat, però la seva aplicació a gran escala es veu dificultada per la utilització de catalitzadors sensibles a l'aire i la formació de productes de baix pes molecular en la polimerització com èters o carbonats cíclics de cinc baules.^{32,33} Tot i que s'han aconseguit avenços significatius per aquest mètode, incloent la copolimerització en absència de metalls³⁴, la polimerització per obertura d'anell (ROP) es de lluny el mètode més utilitzat degut a que té lloc en condicions de reacció més suaus i a la seva versatilitat. Es pot dur a terme a través de processos aniònics, catiònics, de coordinació-inserció, enzimàtics i organocatalítics, amb un elevat control del pes molecular, la dispersitat i l'estructura dels grups finals dels polímers obtinguts.³⁵⁻³⁷

Els carbonats cíclics (CC) de 5 baules no polimeritzen mitjançant ROP donat que són molt estables, encara que sí que reaccionen amb amines per formar polihidroxiuretans.³⁸ En canvi, els CC de 6, 7 i 8 baules experimenten obertura d'anell i donen lloc a PC. Tradicionalment, els CC s'obtenen a partir de diferents precursors per reacció amb fosgè. Com ja s'ha esmentat, la elevada toxicitat del fosgè, i a més a més, les condicions de reacció (temperatures de -78°C i workups laboriosos), fan que l'escalat del procés sigui difícil. Per aquesta raó, s'utilitzen varies alternatives com els cloroformiats, dinitrofenilcarbonats i dicarbonilimidazoles que, en ser menys reactius, presenten l'inconvenient de la formació de productes secundaris i la complicació en la purificació dels CC que això implica. Entre els precursors dels CC s'hi troben gran varietat de compostos, una gran part d'ells derivats de fonts renovables, des del glicerol als aminoàcids o als carbohidrats.³⁹

Els PCA convencionals, com el poli(trimetilen carbonat) (PTMC) o el poli(dimetil trimetilen carbonat) (PDTC) són hidrofòbics i presenten velocitats de degradació lentes, temperatures de transició vítria baixes i propietats mecàniques deficientes per a molts usos. Per millorar aquestes propietats, controlar la degradació i ampliar el camp d'aplicació s'han desenvolupat diferents estratègies. La síntesi de PCA funcionalitzats introduint diferents substituents a la cadena lateral permet un control precís de les propietats físiques.¹⁸ Aquesta funcionalització es pot dur a terme polimeritzant el CC que conte el grup desitjat, però no tots els grups funcionals son compatibles amb el procés de ROP, de manera que molts cops limiten l'eficiència de la polimerització o fins i tot poden impedir-la. Per aquest raó, s'ha descrit la modificació posterior a la polimerització com una alternativa.⁴⁰ També s'han descrit la mescla amb d'altres polímers⁴¹ o l'entrecruament⁴² com a processos que permeten variar i controlar les propietats dels PCAs.

Una de les estratègies mes utilitzada es la copolimerització. La copolimerització a l'atzar amb esters cíclics senzills com la lactida⁴³ o la ϵ -caprolactona^{44,45} per modificar l'estructura de la cadena principal introduint unitats èster fou la descrita inicialment, encara que existeixen d'altres exemples com la copolimerització amb esters de l'àcid tereftàlic⁴⁶, isoftàlic⁴⁷ o derivats de fonts renovables com l'àcid furan dicarboxílic⁴⁸ o 1,4-ciclohexandicarboxílic⁴⁹.

D'altra banda, la utilització de mètodes de polimerització controlada ha permès obtenir copolímers de bloc amb un elevat control de la composició i la seqüència de monòmers. Per exemple, s'han obtingut copolímers dibloc policarbonat polièster mitjançant polimeritzacions ROP de esters i carbonats cíclics així com de ROP de esters cíclics i ROCOP d'epòxids i CO₂.⁵⁰ També s'han descrit copolicarbonats de bloc a partir carbonats cíclics funcionalitzats⁵¹ o de TMC i carbonats macrocíclics.⁵² D'altra banda, es

poden obtenir copolímers de bloc combinant ROP i la polimerització radicalària controlada. Per exemple, s'han obtingut copolímers de bloc basats en PTMC mitjançant RAFT i NMP,^{53,54} encara que són pocs els exemples que descriuen aquesta darrera estratègia sintètica.

1.2. Objectius

En aquest context, l'**objectiu general** d'aquesta tesi és l'obtenció de copolímers de bloc basats en policarbonats i derivats de fonts renovables, emprant mètodes de polimerització controlada com ROP i ATRP.

El **objectius específics** són:

- La síntesi d'un carbonat cíclic de sis baules a partir de glicerol com a font renovable.
- L'estudi de la polimerització per obertura d'anell de carbonats cíclics de sis baules emprant organocatalitzadors.
- La síntesi i caracterització de policarbonats funcionalitzats amb grups hidroxil.
- L'estudi de la polimerització ATRP del metacrilat de furfural i del metacrilat d'isobornil derivats de fonts renovables emprant els sistemes catalítics metàl·lics convencionals.
- L'estudi de la polimerització ATRP fotoinduïda del metacrilat de furfural i del metacrilat d'isobornil emprant organocatalitzadors.
- La síntesi i caracterització de copolímers de bloc ABA emprant PTMC com a macroiniciador de la ATRP de FMA i IBMA.
- L'estudi de l'entrecruament reversible dels copolímers de bloc derivats de FMA emprant una itaconimida derivada de fonts renovables.

El treball presentat en aquesta tesi es divideix en quatre capítols, sent aquest primer capítol una introducció i la presentació dels objectius.

En el segon capítol es descriu la homopolimerització per obertura d'anell dels carbonats cíclics de 6CC mitjançant organocatalitzadors, i les propietats tèrmiques dels polímers obtinguts i la síntesi d'un macroiniciador de polimerització radicalària controlada per reacció dels grups finals del policarbonat amb diferents agents modificants.

En el tercer capítol es descriu la homopolimerització de monòmers metacrílics derivats de fonts renovables mitjançant ATRP convencional i ATRP fotoiniciada i les seves propietats tèrmiques dels homopolímers obtinguts.

En el quart capítol es descriu la síntesi dels copolímers de bloc ABA mitjançant ATRP emprant el macroiniciador derivat del policarbonat i l'estudi de les propietats tèrmiques, de degradació i mecàniques dels copolímers.

Finalment, en el cinquè capítol s'inclou la part experimental i les conclusions generals s'exposen en el sisè capítol.

Capítol 2

Polimerització de carbonats cíclics

Capítol 2. Polimerització de carbonats cíclics

2.1. Rutes sintètiques per l'obtenció de carbonats cíclics

Tradicionalment la síntesi de CCs es du a terme a partir de diols, emprant fosgen o algun dels seus derivats i un ampli ventall precursors, des del glicerol (Gly) fins als aminoàcids i sucres.⁵⁵⁻⁶¹ Tot i obtenir uns rendiments elevats per la preparació dels respectius monòmers, l'ús de fosgen comporta inconvenients deguts no només a l'alta toxicitat d'aquest reactiu sinó també a les estrictes condicions de reacció requerides. Degut a això, s'han emprat reactius alternatius com el cloroformiat, difenilcarbonats nitrosubstituits o el diimidazola carbonil, que son menys reactius que el fosgen, donant lloc a la formació de productes secundaris amb la dificultat de purificació que això comporta.

El glicerol és un clar exemple de precursor abundant i barat, derivat de la biomassa. La reducció de la glicerina es pot aconseguir amb un catalitzador de pal·ladi/carboni (Pd/C) amb hidrogen gas (H₂) per a generar 1,3-propandiòl, precursor per a la síntesi de 6CC.^{62,63} Aquest diòl es pot convertir en TMC com va demostrar el grup d'Endo i col·laboradors, per reacció amb etilcloroformiat (ECF) i una quantitat catalítica de trietilamina (TEA) en tetrahidrofurà (THF) com a dissolvent, amb un 62% de rendiment.⁶⁴ A partir del glicerol i els seus derivats s'han sintetitzat un ampli ventall de 6CCs funcionalitzats amb la finalitat d'obtenir policarbonats alifàtics (PCA) per ROP, les estructures dels quals es mostren a la figura 1. Un exemple és el 5-benziloxitrimetilencarbonat (BTMC), obtingut per Zhuo i col·laboradors en una síntesi en varies etapes.⁶⁵ Per reacció del glicerol amb benzaldehyd s'obtingué l'intermedi 5-hidroxi-1,3-benzilidenglicerol, el grup hidroxil del qual es va modificar per reacció amb bromur de benzil. Un cop duta a terme la desprotecció dels grups hidroxil primaris per hidròlisi de l'acetal en medi àcid, es va obtenir el carbonat per

reacció amb etilcloroformiat (ECF) i TEA en THF. A partir del glicerol protegit es van sintetitzar d'altres 6CC com el 5-(3-[(2-hidroxietil)tio]propoxi)-1,3-dioxan-2-ona (HETTMC), descrit per Parzuchowski i col·laboradors, emprant una estratègia semblant amb la introducció d'un grup al·lil i una etapa addicional de modificació d'aquest grup per addició tiol-ene de mercaptoetanol.⁶⁶ A més a més del glicerol, s'han descrit altres precursors com el pentaeritritol (PETP), emprat pel grup de Vanderberg i Tian⁶⁷ per a la síntesi de 2,2-dimetil-5,5-bis(hidroximetil)-1,3-dioxan-2-ona (DMPEC) o pel grup de Zhong⁶⁸ per l'obtenció de mono-2,4,6-trimetoxibenzilden-pentaeritritol carbonat (TMBPEC) i el mono-4-metoxibenzilden-pentaeritritol carbonat (MBPEC).

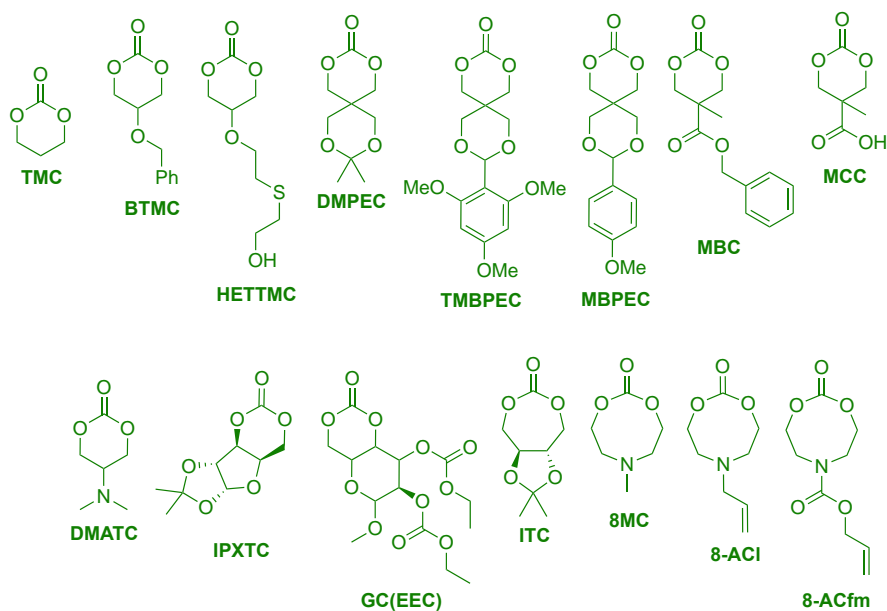


Figura 1. Estructura de 6CCs funcionalitzats

L'àcid 2,2-bis(hidroximetil)propioníc (DMPA) és un altre material de partida emprat en un gran nombre de rutes sintètiques per a la síntesi de 6CCs. La funcionalització de l'àcid carboxílic sota condicions àcides o bàsiques, seguit del tancament de l'anell de carbonat es el mètode mes directe per a l'obtenció dels 6CC funcionalitzats, encara que d'altres mètodes alternatius permeten la introducció de grups funcionals sensibles. En aquest casos són necessàries etapes de protecció i desprotecció abans de la polimerització. Alguns exemples de 6CC sintetitzats a partir del DMPA són el 5-metil-5-benziloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MBC) i el 5-metil-5-carboxil-1,3-dioxan-2ona (MCC).^{69,70} El grup de Hedrick i col·laboradors va sintetitzar un ampli ventall de CC amb diverses funcionalitats amb alts rendiments utilitzant com a intermedi l'ester pentafluorofenilic. La reacció del DMPA amb carbonat de bis(pentafluorofenil) (PFC) transforma l'àcid carboxílic del DMPA en el grup ester pentafluorofenilic i seguidament es forma el carbonat cíclic.⁷¹ D'aquesta manera, es molt fàcil introduir grups funcionals per reacció de substitució d'aquest ester activat amb nucleòfils com alcohols i amines. Aquest reacció de substitució es compatible amb la presència d'una ampla varietat de funcionalitats, incloent grups hidrofílics i hidrofòbics, grups reactius via tiol-ene o halurs d'alquil, i àcids protegits, alcohols, tiols i amines.

Altres precursors com els aminoàcids (AA), productes naturals indispensables per als processos de la vida, són molt atractius com a materials de partida per a la síntesi dels CCs. A la literatura es descriu la síntesi del CC derivat de la L-serina (DMATC) obtingut pels grups de Sanda i de Gross, mitjançant la protecció del grup amina com a ester carbàmic benzílic o *tert*-butílic de l'àcid, seguida de la reducció i la formació del carbonat per reacció amb trifosgen.^{72,73} Els carbohidrats també es poden emprar com a precursors de la síntesi de 6CC. Per exemple, el grup de Chen i Gross ha descrit la utilització de 1,2-O-isopropiliden-D-

xilofuranosa per a la síntesi del carbonat cíclic de 3,5-(1,2-O-isopropiliden-D-xilofuranosa) (IPXTC).⁷⁴ Altres grups com el de Wooley i col·laboradors van utilitzar precursors com el 4,6-O-benziliden- α -D-glucopiranosid de metil per a l'obtenció d'una sèrie de 6CC. Mitjançant la funcionalització dels grups hidroxílics de les posicions 2 i 3, seguida de l'eliminació del grup benziliden i la posterior ciclació es poden obtenir monòmers com el 2,3-O-etiloxicarbonil-4,6-O-carbonil- α -D-glucopiranosid de metil (GC(EEC)).⁷⁵⁻⁷⁷

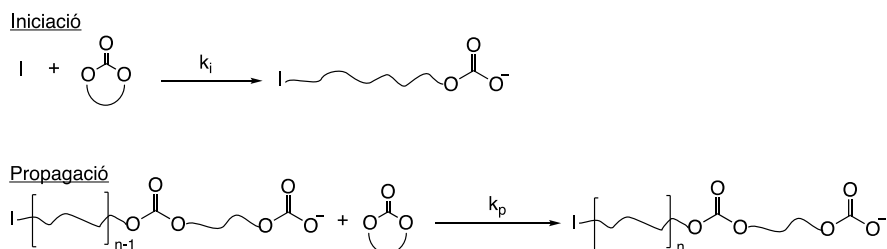
D'altres carbonats cíclics com els de 7 (7CC) i 8 baules (8CC) també han estat emprats per l'obtenció de PCA mitjançant ROP. Endo i col·laboradors van sintetitzar el 7CC més senzill, 1,3-dioxepan-2-ona o butilencarbonat, a partir de 1,4-butandiòl i trifosgen utilitzant piridina com a catalitzador.⁷⁸ Utilitzant d'altres diòls substituïts amb grups metil i fenil s'han descrit els corresponents 7CC, així com carbonats funcionalitzats amb grups al·lil.^{79,80} Altres grups de recerca com el de Bisht i col·laboradors van sintetitzar un carbonat derivat de l'àcid L-tartàric (5S,6S)-dimetil-5,6-isopropildiè-1,3-dioxepan-2-ona (ITC).⁸¹

D'altra banda, tot i que els 8CC han estat emprats principalment per la síntesi de poliuretans⁸², existeixen exemples de la síntesi de 8CC per a la preparació de PCA mitjançant ROP. El grup de Pascual i col·laboradors ha descrit l'obtenció de 6-metil-1,3,6-dioxazocan-2-ona (8MC) per reacció de N-metildietanolamina, cloroformiat d'etil i TEA.⁸³ Emprant diferents etanolamines substituïdes en el N, s'ha descrit una sèrie de 8CC funcionalitzats que contenen grups al·lil (8-ACI, 8-ACfm). Aquests grups, introduïts a través de la reacció del grup amina i clorur o cloroformiat d'al·lil, poden ser modificats per reaccions click després de la polimerització.⁸⁴

Donada la problemàtica que suposa la utilització de fosgen i els seus derivats, s'ha estudiat el CO₂ com a material de partença ideal per a la síntesi de CC, ates que es tracta d'un reactiu no tòxic, renovable i abundant. La ciclació de diols per acoblament amb CO₂ ha esdevingut una metodologia ben establerta per la síntesi de CC. Entre els molt exemples descrits, destaca la proposada pel grup de Buchard i col.laboradors per l'obtenció de 6CC, 7CC i 8CC donades les condicions suaus en que te lloc la reacció: a partir de diols emprant 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-è (DBU), clorur de tosíl (TsCl) i CO₂ a pressió atmosfèrica a baixa temperatura.^{85,86}

2.2. Polimerització de CCs per obertura d'anell (ROP)

Com ja s'ha esmentat al capítol d'introducció, la ROP es un dels mètodes més emprats per l'obtenció de policarbonats alifàtics. La ROP te lloc quan un iniciador reacciona amb el monòmer i dona lloc a una espècie activa. Després d'aquesta etapa d'iniciació, te lloc la propagació quan la cadena en creixement reacciona amb el monòmer (**Esquema 1**).

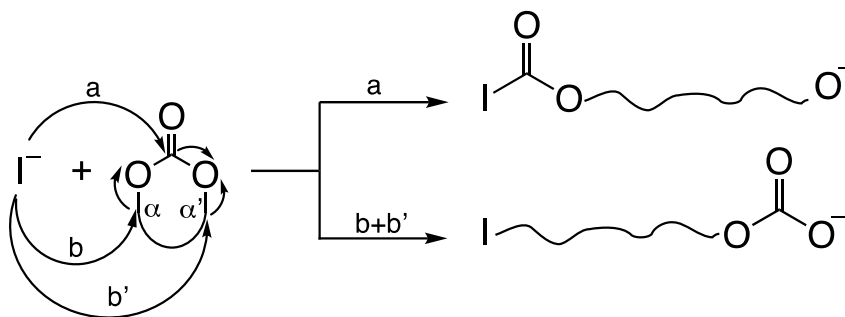


Esquema 1. Mecanisme general de la ROP

El control del pes molecular i la dispersitat (\bar{M}_w), així com de la natura dels grups finals es pot aconseguir si $k_i > k_p$ i si s'aconsegueix minimitzar l'existència de reaccions secundaries, condicions de la polimerització "living" o controlada. Així es pot predeterminar el grau de polimerització teòric a partir de la concentració inicial de monòmer i la concentració de l'iniciador ($DP_n = ([M]_0 - [M])/[I]_0$).⁸⁷

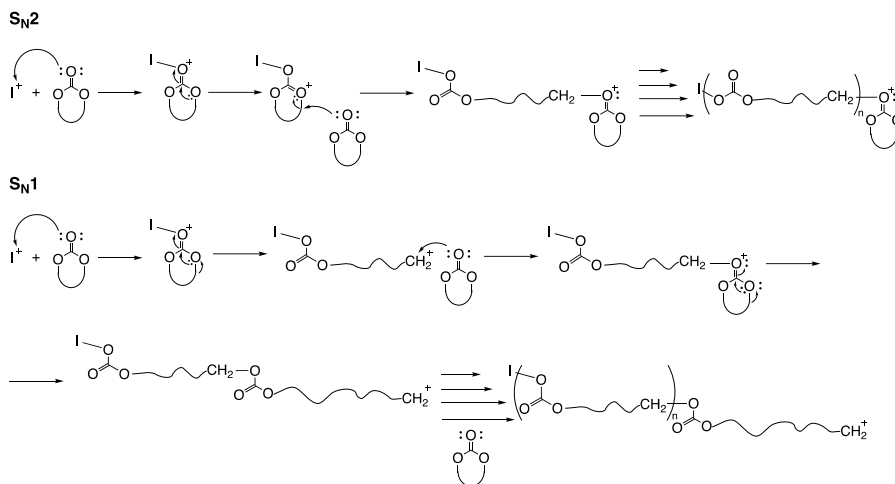
Des dels treballs inicials de Carothers sobre la polimerització tèrmica del TMC^{88,89} s'han desenvolupat diferents processos d'obertura d'anell de CCs, que es poden classificar segons el mecanisme de la reacció com a aniònics⁹⁰, catiònics⁹¹ i de coordinació-inserció.⁹² Deixant de banda el fet de que els processos iònics requereixen monòmers d'elevada puresa i condicions de reacció anhidres, la polimerització de CCs es veu limitada per l'existència de reaccions secundaries inherents al mecanisme. Aquestes reaccions inclouen la formació d'enllaços èter com a conseqüència de la descarboxilació i les reaccions de transesterificació i de formació d'estructures cícliques degudes a reaccions de back-biting. Degut a aquests processos secundaris, es poden obtenir pesos moleculars discrepans dels teòrics, dispersitats elevades i grups finals de cadena diferents dels esperats.

L'iniciació del mecanisme de ROP aniònic té lloc amb l'atac nucleòfil de l'iniciador carregat negativament (nucleòfil) al carboni carbonílic o al carboni en α al grup carbonat (**Esquema 2**). L'etapa de propagació consisteix en l'atac consecutiu de les espècies formades (l'alcoxid o l'anió carbonat) al monòmer. Els iniciadors i catalitzadors més comuns en la polimerització aniònica són els alcòxids o hidròxids metàl·lics, carboxilats, bases de fosfacè, amines i fosfines.



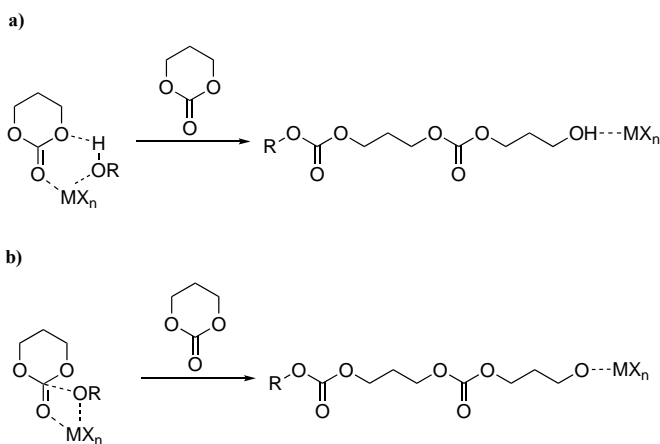
Esquema 2. Mecanisme de la ROP aniónica: a) atac al grup carbonil b) atac al carboni en α al grup carbonat.

A diferència de la ROP aniónica, la ROP catiónica és una altre tipus de polimerització en la qual l'iniciador és una espècie catiónica o electròfila com els àcids de Brønsted, àcids de Lewis i èsters d'alquil derivats d'àcids forts com l'àcid sulfònic. El mecanisme de la ROP catiónica es descriu a l'**Esquema 3**. Els CCs contenen grups carbonil, amb àtoms d'oxigen que poden actuar com a base de Lewis al tenir parells d'electrons no enllaçants i reaccionar amb els iniciadors electròfils. La propagació es pot dur a terme mitjançant un mecanisme S_N2 o S_N1 . La S_N2 implica l'atac d'una altra molècula de monòmer ric en densitat electrònica a l'àtom adjacent al centre catiónic i la formació d'un nou centre electròfil al monòmer atacant. La S_N1 es duu a terme mitjançant la reacció d'obertura de l'anell de manera espontània per produir una espècie catiónica acíclica que serà atacada pel monòmer.



Esquema 3. Mecanisme de la ROP catiònica (S_N2 i S_N1)

La polimerització ROP que utilitza catalitzadors organometàl·lics de coordinació- inserció pot transcorre a través de dos mecanismes. Quan s'emprà un halur metàl·lic en combinació amb una molècula d'aigua o alcohol es tracta d'un mecanisme d'inserció (**Esquema 4**). Quan s'utilitza un alcòxid, com el isopropòxid d'alumini, o un carboxilat com l'octanoat d'estany (SnOct₂) la polimerització transcorre a través d'un mecanisme de coordinació-inserció. L'SnOct₂ es l'iniciador mes emprat en la industria degut a que ha estat aprovat per la FDA com a additiu alimentari.⁹³



Esquema 4. Mecanisme de la ROP de a) inserció b) coordinació-inserció.

A banda d'aquests mecanismes, la polimerització enzimàtica representa una alternativa eficaç davant les polimeritzacions convencionals. Aquesta tècnica de polimerització ofereix molts avantatges com condicions de reaccions suaus, alta selectivitat i especialment, la baixa toxicitat del catalitzador, fets que redunden en una millor qualitat i millor propietats del polímer final. La versatilitat de les lipases com a catalitzadors permet polimeritzar un gran ventall de monòmers, com els sistemes cíclics d'elevat nombre d'àtoms de C o d'altres monòmers funcionalitzats que són difícils de polimeritzar mitjançant la catàlisi metàl·lica convencional. Altres importants avantatges d'aquests catalitzadors són que poden ser reciclats així com emprats sense la necessitat d'un solvent orgànic; en general són inerts a les impureses de la mescla de la reacció, i no han de ser eliminats necessàriament del polímer final^{94,95}. No obstant això, a diferència de la organocatàlisi i la catàlisi metàl·lica, la catàlisi enzimàtica es menys eficient i permet un menor control del pes molecular i la dispersitat.⁹⁶

2.3. Polimerització organocatalitzada de CCs

En general, a la majoria de les reaccions químiques per la síntesis de polímers es necessari l'ús de catalitzadors organometàl·lics. Aquests de catalitzadors són compostos de rodi, ruteni, estany, níquel, crom, coure, lantànids, titani, alumini, zinc o platí que s'han utilitzat àmpliament per la seva alta activitat catalítica, malgrat la seva toxicitat i la dificultat de ser eliminats del polímer final.⁹⁷ L'any 2001 va sorgir una nova generació de catalitzadors quan el grup de recerca de Hedrick i Waymouth van introduir el concepte de la organocatàlisi en les reaccions de polimerització. La polimerització de la L-lactida per ROP, utilitzant 4-dimetilaminopiridina (DMAP) com a catalitzador⁹⁸ per donar lloc a un polímer de forma controlada és un exemple de com aquest tipus de catàlisi, ben establerta en

química orgànica, es molt eficaç en química de polímers. Entre els avantatges que presenten aquests catalitzadors en front dels convencionals es troben el gran ventall de compostos disponibles i econòmics existents, la facilitat de ser purificats i que la majoria són inerts a l'aigua i l'aire, presenten baixa toxicitat i són fàcils d'eliminar del polímer final.

Com a catalitzadors orgànics s'han emprat una gran varietat de compostos, com els àcids de Bronsted (sulfònics, fosfòrics o carboxílics) o de Lewis, així com bases de Bronsted o de Lewis (fosfacens, carbens heterocíclics, amines, fosfines, amidines o guanidines). També s'utilitza la combinació de totes dues propietats, acidesa i basicitat, en una única estructura o en més d'una, el que dona lloc a sistemes bifuncionals (**Figura 3**).

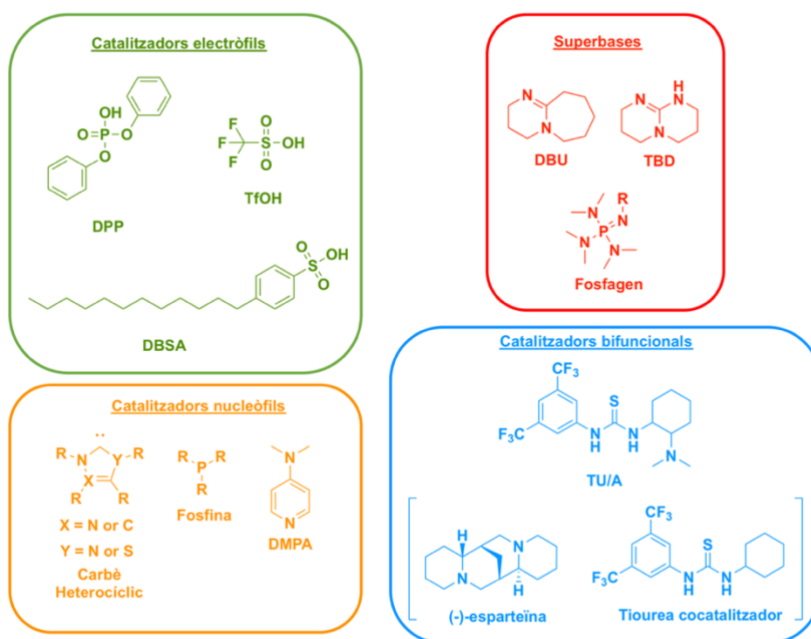
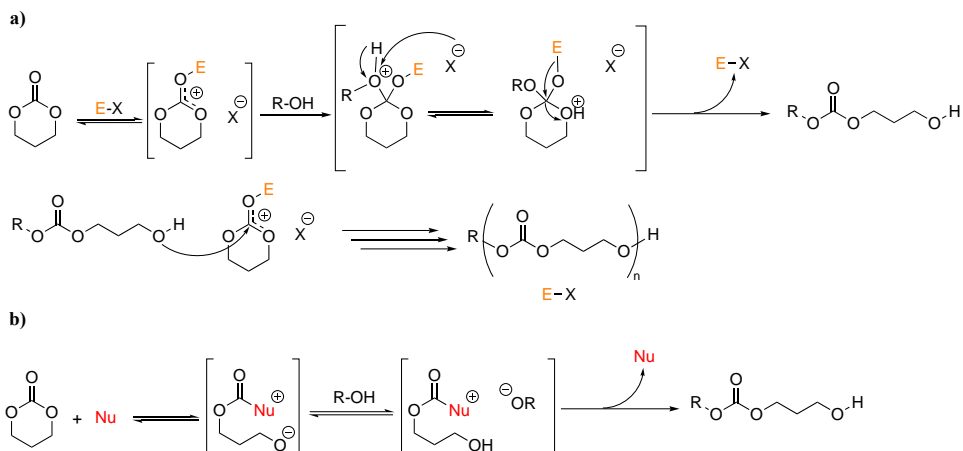


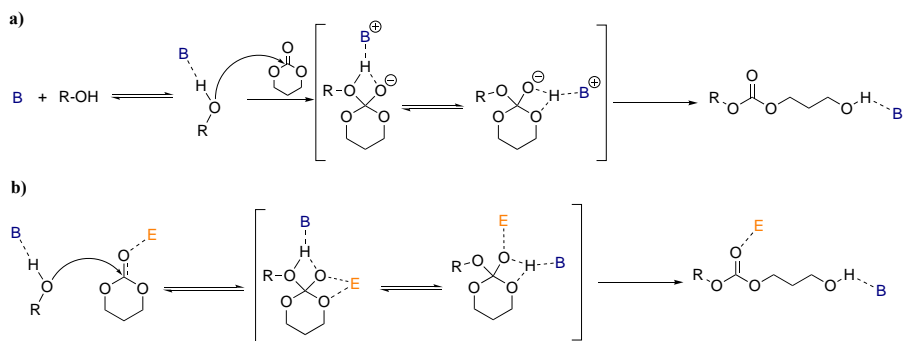
Figura 3. Catalitzadors orgànics classificats segons el seu mecanisme d'activació

Depenent de la seva natura, els catalitzadors orgànics poden actuar mitjançant diferents tipus de mecanismes d'activació, que poden involucrar l'activació del monòmer, l'activació del iniciador i/o el final de cadena en creixement o l'activació cooperativa o dual tant del monòmer com de l'iniciador/final de cadena reactiu. Tant els catalitzadors electròfils com els nucleòfils actuen a través d'un mecanisme d'activació del monòmer. Com ja s'ha comentat, els electròfils es coordinen amb un centre ric en densitat electrònica com és l'oxigen del carbonil, transformant-lo en un centre més actiu i facilitant el posterior atac d'una espècie nucleòfila al C carbonílic. A l'esquema 5 es mostra l'activació electròfila de l'oxigen del grup carbonil i el posterior atac de l'alcohol en el centre activat. Els àcids orgànics com l'àcid triflic (TfOH), difenilfosfat (DPP) i l'àcid dodecilbensensulfònic (DBSA) són exemples de catalitzadors electròfils. En el mecanisme dels catalitzadors nucleòfils, el catalitzador ataca directament al centre electròfil, normalment el carboni carbonílic, generant intermedis de reacció més reactius que el monòmer inicial. Els carbens heterocíclics, les fosfines i les piridines com la DMPA són els exemples més representatius de catalitzadors nucleòfils.



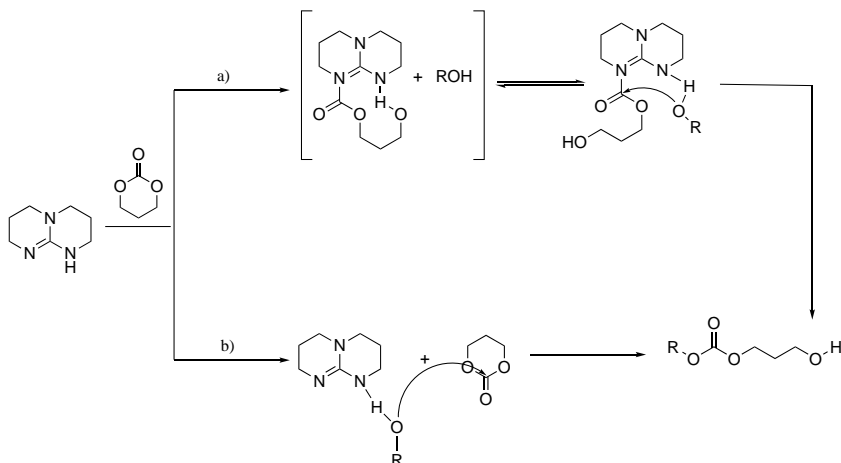
Esquema 5. Activació del monòmer en presència d'un electròfil (a) activació electròfila o (b) activació nucleòfila

L'activació tant del monòmer com del l'iniciador i de l'extrem de cadena es una estratègia molt efectiva tant per augmentar la velocitat com la selectivitat de la ROP, que es pot aconseguir per combinació d'un electròfil per activar el monòmer i una base per activar l'iniciador/extrem de cadena. Aquest tipus d'activació generalment s'aconsegueix emprant substàncies que poden formar interaccions per pont de H (**Esquema 6**).



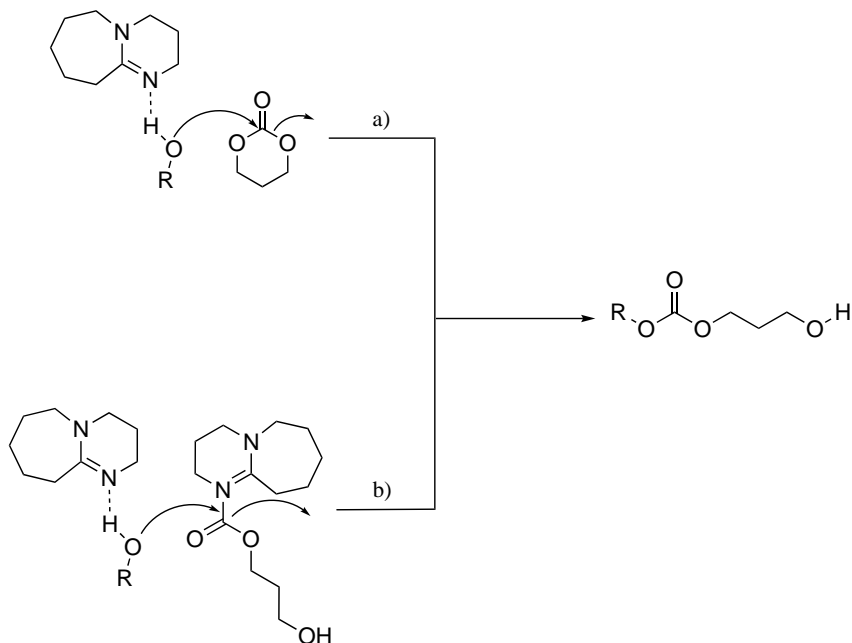
Esquema 6. Activació de l'iniciador/extrem de cadena reactiu en presència d'una base (a) o d'un sistema bifuncional (b)

Per exemple, el mecanisme proposat per la polimerització de TMC emprant 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-è (TBD) com a catalitzador i un alcohol com a iniciador inclou tant l'atac nucleòfil del N de la imina al C carbonílic per l'activació del monòmer com la interacció per pont de H d'aquest N per l'activació de l'iniciador (**Esquema 7**).³⁴



Esquema 7. Mecanisme d'activació emprant TBD com a catalitzador i un alcohol com a iniciador

A diferència del TBD, el mecanisme proposat pel DBU involucra l'activació de l'iniciador, donat que es comporta com una base davant de nucleòfils com els alcohols, fenols o tiols.³⁴ Tot i així, el DBU és capaç de comportar-se com a nucleòfil en absència d'alcohols front a espècies com el dimetilcarbonat, per això no es descarta un mecanisme d'activació dual, tant del monòmer com de l'iniciador/extrem de cadena (**Esquema 8**)

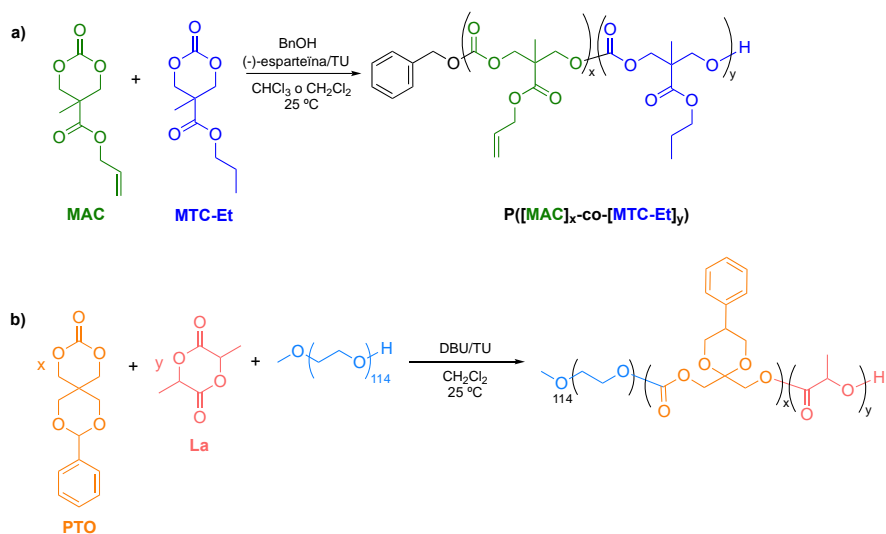


Esquema 8. Mecanisme d'activació emprant DBU com a catalitzador i un alcohol com a iniciador

Donada la seva capacitat d'activació de compostos carbonílics mitjançant enllaços d'hidrogen, les tiourees han estat també emprades en la polimerització ROP, generalment en combinació amb amines i amidines.⁹⁹ Aquests organocatalitzadors s'utilitzen àmpliament degut a que presenten una elevada tolerància a molts grups funcionals i a la seva extraordinària selectivitat per l'obertura d'anell en front de les reaccions de backbiting o transesterificació, el que permet un control molt precís del pes molecular i la dispersitat del polímer final.

La polimerització de TMC i d'altres carbonats funcionalitzats emprant els sistemes (-)-esparteïna/TU i DBU/TU ha estat àmpliament descrita a la literatura.^{40,51,100} Per exemple, la ROP del 5-metil-5-al·liloxicarbonil-1,3-

dioxan-2-ona (MAC), així com la copolimerització d'aquest monòmer amb 5-metil-5-etiloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MTC-Et), o la ROP de carbonats cíclics que contenen grups amida s'han utilitzat per l'obtenció de policarbonats funcionalitzats (**Esquema 9, a**)



Esquema 9. Síntesi de copolímers de bloc mitjançant organocatàlisi

De la mateixa manera, el sistema DBU/TU s'ha utilitzat en la ROP de monòmers funcionalitzats com el 5-metil-5-propargiloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona (MPC) o el 9-fenil-2,4,8,10-tetraoxoespespiro[5,5]undecan-3-ona (PTO) amb bons resultats pel que fa al control del pes molecular i la dispersitat del policarbonat funcionalitzat obtingut (**Esquema 9, b**).

Es poden distingir dos aproximacions per generar el catalitzador en aquests tipus de sistemes (**Figura 4**) El tractament de la tiourea amb una base forta com un alcòxid dona lloc al seu anió derivat, que es comporta com un catalitzador bifuncional i activa simultàniament l'alcohol/extrem de cadena i el monòmer. D'altra banda, el tractament de la tiourea amb una base feble en presència d'un alcohol dona lloc a un catalitzador cooperatiu on la amina, que es comporta com a base i acceptor de H, activa l'alcohol i l'extrem de cadena reactiu, i la tiourea, que es comporta com a donador de H, activa el monòmer. En general s'observa que per una determinada tiourea, les bases més fortes donen lloc a polimeritzacions més ràpides. En canvi, per una determinada base la màxima activitat s'observa quan l'acidesa de la tiourea i de la base protonada són semblants.

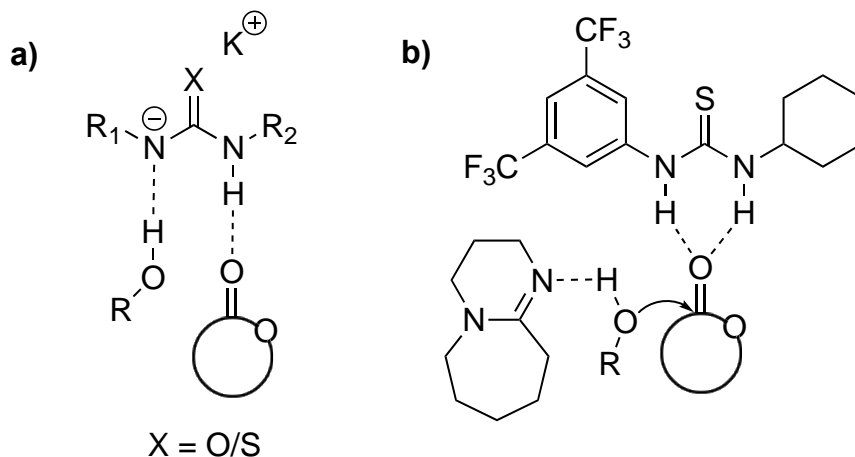


Figura 4. Mecanisme d'activació per sistema (a) TU/base forta (b) TU/base feble

2.4. Síntesi de PCAs Funcionalitzats

Com ja s'ha comentat, l'interès dels PCAs funcionalitzats rau en la seva aplicabilitat en diferents camps, entre els que destaca el de la biomedicina, alliberament de fàrmacs i enginyeria de teixits. El disseny de la estructura dels policarbonats per a permetre la interacció específica amb cèl·lules o òrgans és un dels avantatges més atractius d'aquests materials.^{55,101} La polimerització de CCs funcionalitzats es una estratègia per l'obtenció d'aquests materials, però no tots els grups funcionals són compatibles amb la ROP i en alguns casos la presència d'una determinada funcionalitat limita l'eficiència de la polimerització. En aquests casos són necessàries estratègies sintètiques per la funcionalització de la cadena polimèrica mitjançant la post-derivatització dels grups funcionals existents. En els darrers anys s'ha estudiat la modificació post-polimerització dels policarbonats emprant diferents tipus de reaccions (reaccions click¹⁰², hidrogenòlisi¹⁰³, reaccions epoxi-àcids carboxílics¹⁰⁴ o epoxi-amina¹⁰⁵) [Figura 5].

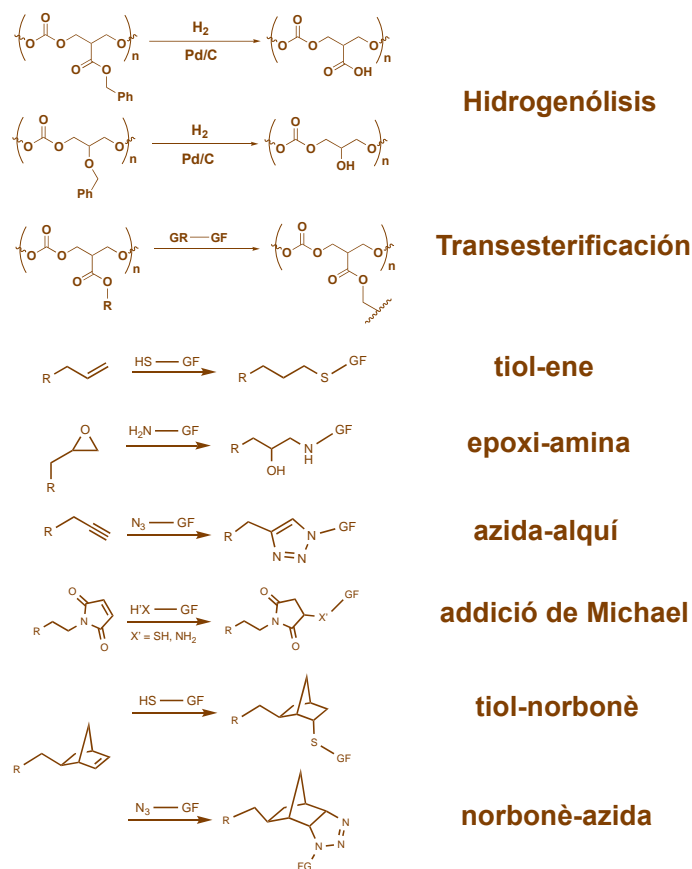


Figura 5. Reaccions de post-modificació del PTMC. GR: grup reactiu, GF: grup funcional.

També es poden modificar les propietats dels policarbonat per copolimerització o barreja d'altres polímers com la polilactida (PLA), policaprolactona (PCL) o el poliglicolat).¹⁰⁶⁻¹¹⁰. El PLA és un biopolímer derivat de l'àcid làctic.¹¹¹ Les seves propietats de transparència, una duresa moderada i biocompatibilitat li proporcionen una ampla aplicabilitat (com a material d'emalatge, en la fabricació d'articles d'un sol ús, material mèdic i equipament sanitari). Normalment s'obté mitjançant ROP a partir de lactida amb catalitzadors metàl·lics¹¹²⁻¹¹⁴ i amb organocatalitzadors.¹¹⁵⁻

¹¹⁷ La possibilitat de variar l'estereoquímica d'aquest monòmer proporciona

l'avantatge de controlar l'estructura del PLA per obtenir polímers amorfs o cristal·lins que poden ser emprats per diverses aplicacions.¹¹⁸⁻¹²⁰ De la mateixa manera, la copolimerització amb d'altres monòmers també permet modificar les seves propietats.^{121, 122}

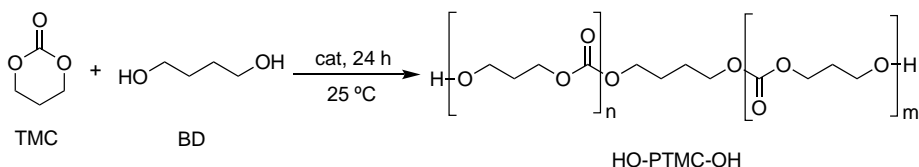
La síntesi dels polímers derivats del BTMC és també de gran interès per la possibilitat d'hidrogenar-los fàcilment i obtenir polímers hidroxilats que per vies de ROP convencionals no es poden sintetitzar. A més a més, no és difícil la síntesi d'aquests monòmers a causa de la facilitat de trobar els reactius de partida com és el glicerol, present en molts olis vegetals i animals en els triglicèrids.^{103,123,124} El gran interès de tenir grups hidroxils a la cadena polimèrica és millorar la seva biodegradabilitat dels policarbonats¹²⁵ i dotant de propietats hidrofíliques a la cadena polimèrica ampliar el rang d'aplicacions dels polímers com la possibilitat de formar micel·les¹²⁶ i propietats d'alliberament de fàrmacs¹²⁷. A més a més, els polímers que tenen grups funcionals penjants són particularment importants pel fet que aquests poden facilitar enllaços entre cadenes polimèriques així com les modificacions d'aquests grups¹²⁸.

En aquest capítol es descriuen els resultats obtinguts en les reaccions de ROP del TMC i BTMC, com la copolimerització d'aquests monòmers en diferents mitjançant l'ús de organocatalitzadors (DBU/TU). També es descriu la síntesi d'un macroiniciador a partir del polímer de TMC com la homopolimerització del L-LA.

2.2. Resultats i Discussió

2.2.1. Homopolimerització del TMC

En aquest estudi, el TMC es va obtenir emprant un procediment prèviament descrit⁶⁴, a partir de 1,3-propandiol i etilcloroformat utilitzant com a base trietilamina i com a dissolvent THF, amb un rendiment del 71%. Es va dur a terme la seva polimerització amb un iniciador bifuncional, l'1,4-butandiol, i utilitzant DBU com a catalitzador per tal d'obtenir polímers amb pesos moleculars controlats i baixes dispersitats (**Esquema 10**). Es va fixar un grau de polimerització de 100 i com a dissolvent es va utilitzar diclorometà (DCM), àmpliament descrit per aquest tipus de sistemes catalítics.¹²⁹



Esquema 10. Síntesi del TMC.

La reacció es dugué a terme a temperatura ambient durant 24 h i es va seguir mitjançant RMN de ¹H i SEC. Els resultats de conversió, pes molecular i dispersitat obtinguts es recullen a la taula 1. A la figura 6 es pot veure l'espectre de RMN de ¹H del OH-PTMC-OH obtingut, que mostra els senyals esperats; un multiplet centrat a 2,04 ppm i un triplet a 4,24 ppm assignats als grups metilè de la cadena principal i un triplet a 3,74 ppm corresponent als metilens dels grups finals de cadena. Utilitzant la integració dels senyals dels metilens de la cadena principal i del grup final es va determinar el grau de polimerització mitjà en nombre i el pes molecular mitjà Mn. La conversió es va determinar emprant la relació de la integració del senyal a 4,24 ppm i la del senyal a 4,45 ppm corresponent al

monòmer. El polímer també es va caracteritzar per RMN de ^{13}C (Figura 7). En l'espectre es poden observar els senyals a 155 ppm corresponent al grup carbonil del carbonat, i a 64,4 i 28,1 ppm corresponents als grups metilè de la unitat repetitiva.

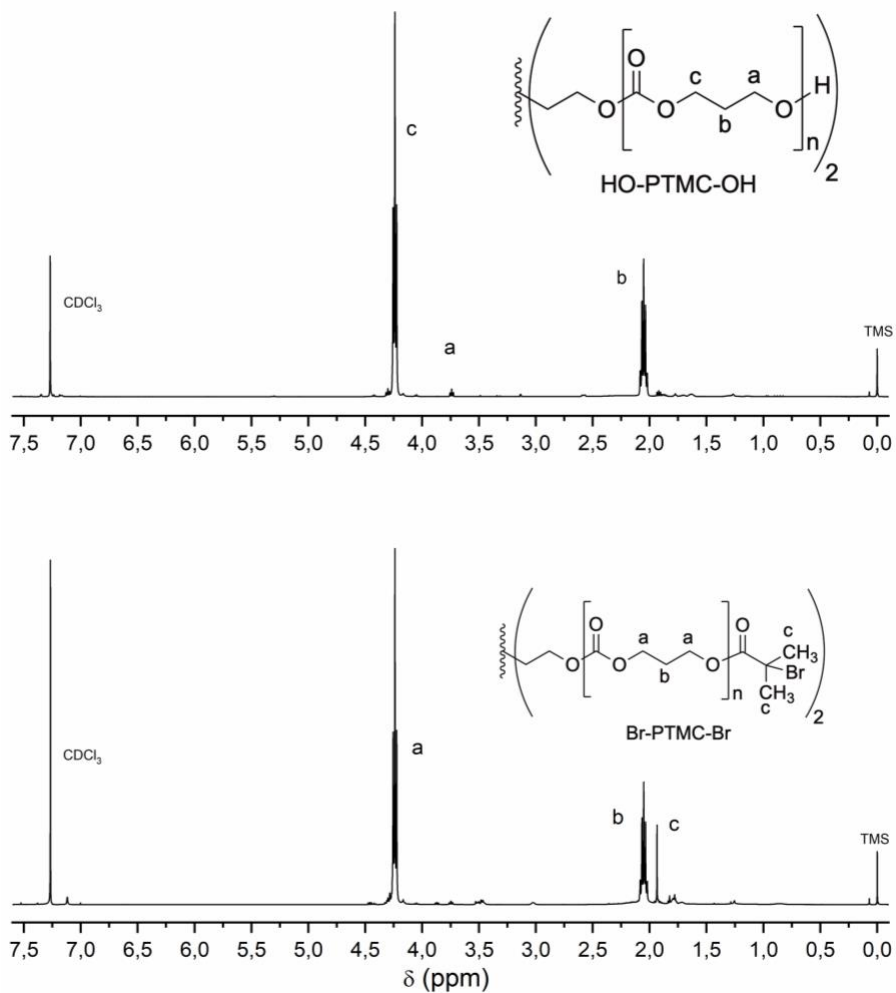


Figura 6. RMN de ^1H del OH-PTMC-OH i Br-PTMC-Br.

Emprant un 1% de catalitzador es va obtenir conversió completa a les 24 hores. El pes molecular determinat per RMN de ^1H diferia significativament del pes molecular teòric obtingut a partir del grau de polimerització fixat i el valor de D era elevat. Aquest resultat posà de manifest que no es tracta d'una polimerització controlada. L'augment de la proporció de catalitzador fins al 5% no va millorar ni el pes molecular ni la dispersitat. Com s'ha comentat anteriorment en la introducció d'aquest capítol, la utilització d'un cocatalitzador millorar el control del pes molecular i la dispersitat¹²⁹ gracies al canvi del mecanisme en el sistema per la doble activació del monòmer del iniciador per part de la tiourea i la amina (**Figura 4**). Per aquesta raó es va utilitzar N,N'-bis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]-tiourea (TU) com a cocatalitzador.

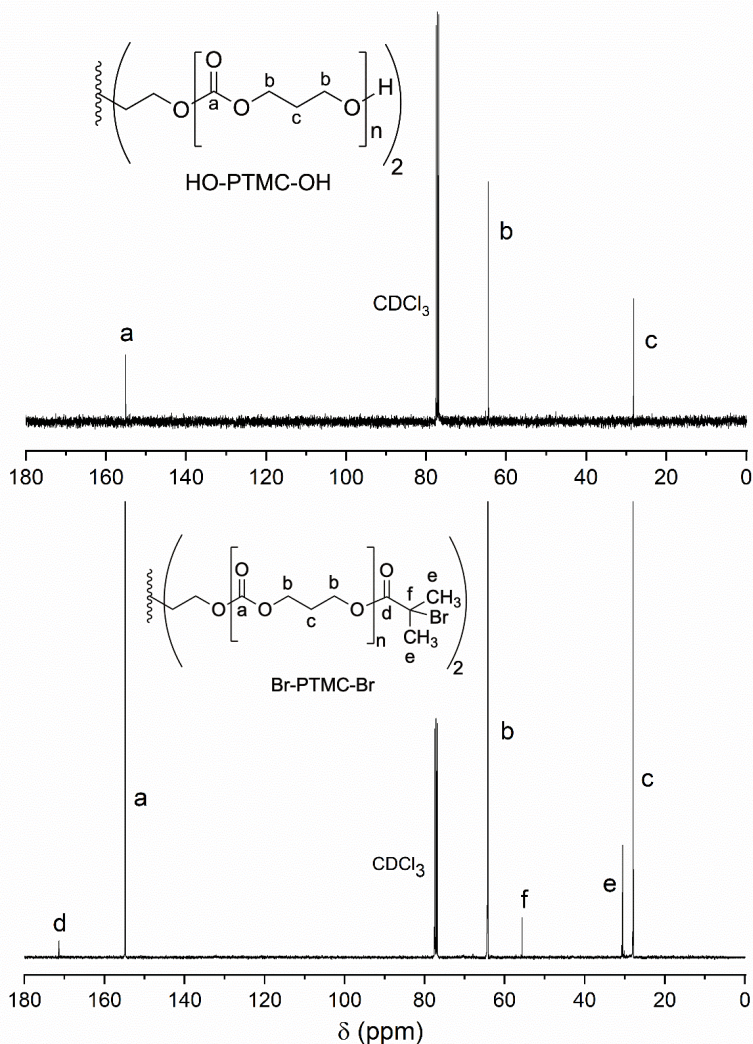


Figura 7. RMN de ^{13}C del OH-PTMC-OH i Br-PTMC-Br.

La polimerització es va dur a terme emprant un 5% de catalitzador y una relació molar DBU/TU = 1:1 en DCM com a dissolvent, i no es van observar diferències significatives pel que fa al pes molecular encara que es va obtenir una lleugera disminució de la dispersitat. Donat que es troba descrit que aquest tipus de sistemes catalítics son actius en sistemes no polars,³⁶ la polimerització es va assajar emprant una mescla de DCM/Toluè

com a dissolvent i es van obtenir resultats semblants als anteriors. En canvi, quan la polimerització es va realitzar utilitzant únicament toluè com a dissolvent (**reacció 5**), els valors dels pesos moleculars obtinguts per RMN de ^1H i SEC foren concordants amb els valors teòrics ($M_n^{\text{teòric}}$) i la dispersitat obtinguda fou baixa. Finalment, per analitzar l'efecte de la concentració de la mescla de reacció es va augmentar la quantitat de dissolvent i es va observar que, tot i que la dispersitat es mantenia baixa, els pesos moleculars diferien significativament dels teòrics.

Taula 1. Estudi de la reacció de polimerització del TMC amb DBU/TU com a sistema catalític.^a

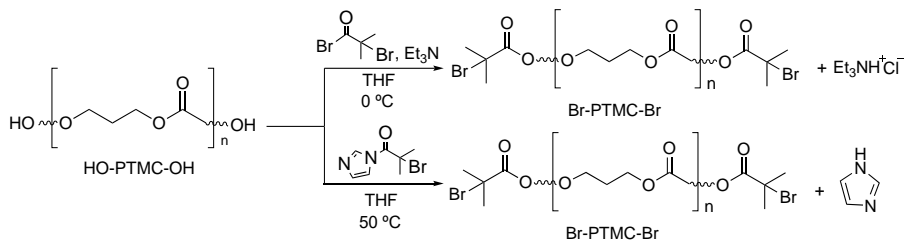
Reacció	%DBU ^b	%TU ^c	conv. (%)	$M_n^{\text{teòric}}$ (g/mol)	DP_n^{RMN}	$^hM_n^{\text{RMN}}$ (g/mol) ^d	M_n^{SEC} (g/mol)	\mathcal{D}
1 ^e	1	-	99	10200	36	7900	9600	1,54
2 ^e	5	-	99	10200	33	6800	9800	1,61
3 ^f	5	5	99	10200	36	7900	8500	1,46
4 ^f	5	5	68	7000	27	5600	5400	1,17
5 ^g	5	5	99	10200	50	10300	10200	1,23
6 ^h	5	5	99	10200	29	6000	6500	1,17

^aGrau de polimerització fixat de 100 i temps de reacció 24 h. ^bConcentració del catalitzador en tant per cent molar respecte el monòmer. ^cConcentració de cocatalitzador en tant per cent molar respecte el monòmer. ^dEl pes molecular per RMN de ^1H es va calcular a partir del senyal a 4,24 ppm i a 3,75 ppm ^eLa polimeritzacions va ser duta a terme emprant 1 ml de DCM ([M] = 2,4 mol/L). ^fPolimerització duta a terme emprant 1 mL de barreja de toluè/DCM 1:1 ([M] = 2,4 mol/L). ^gPolimerització duta a terme emprant 1 mL de toluè ([M] = 2,4 mol/L) ^hPolimerització a duta a terme emprant 2 mL de toluè ([M] = 1,2 mol/L).

Un cop establertes les condicions de reacció per l'obtenció OH-PTMC-OH de pes molecular controlat i baixa dispersitat i amb grups finals hidroxil, es va estudiar la seva posterior modificació per transformar-lo en un macroiniciador de la polimerització ATRP.

2.2.2. Síntesi del macroiniciador Br-PTMC-Br

La síntesi de macroiniciadors per ATRP ha estat descrita prèviament mitjançant la funcionalització dels grups hidroxils per transformar-los en grups halurs d'alquil com a iniciadors. A la literatura es troba descrita la modificació de la poli(caprolactona) amb el bromur d' α -bromoisobutiril (BiB) a 25 °C amb Et₃N.¹³⁰ Aquest mètode es va aplicar per la modificació del OH-PTMC-OH obtingut a la etapa anterior (**Esquema 11**) i els resultats es troben recollits a la taula 2.



Esquema 11. Síntesi del macroiniciador. a) Reacció amb bromur d' α -bromoisobutiril b) Reacció amb N-(2-bromoisobutiril) imidazole.

La reacció es dugué a terme emprant un gran excés de BiB, durant 12 hores, i es va seguir mitjançant SEC. El pes molecular obtingut ($M_n = 8900$ g/mol) era menor que el pes molecular del OH-PTMC-OH de partença ($M_n = 10200$ g/mol) i la dispersitat augmentava ($\mathcal{D} = 1,21$, $\mathcal{D} = 1,55$) (**Figura 8**). Això posa de manifest que té lloc la degradació de la cadena polimèrica del policarbonat i per tant aquest mètode no resulta adequat per l'obtenció del macroiniciador.

Taula 2. Síntesi del macroiniciador.

Reacció	^b M _n ^{RMN} (g/mol)	^c M _n ^{SEC} (g/mol)	Đ	Agent modificant	[PTMC- (OH) ₂ /agent modificant]	% Mod.	^d M _n ^{RMN} (g/mol)	^e M _n ^{SEC} (g/mol)	Đ
1	10300	10200	1,23	BiB	1/8	99	5400	8900	1,55
2	10300	10200	1,23	BiB-Im	1/3	99	10600	10200	1,23
3 ^a	10100	10700	1,17	BiB-Im	1/3	99	10600	10500	1,17

^a Les reaccions de polimerització i de modificació es van dur a terme sense aïllar el polímer intermedi. ^bPes molecular calculat per RMN de ¹H del macroiniciador HO-PTMC-OH. ^cPes molecular calculat per SEC del macroiniciador HO-PTMC-OH. ^dPes molecular calculat per RMN de ¹H del macroiniciador Br-PTMC-Br. ^ePes molecular calculat per SEC del macroiniciador Br-PTMC-Br.

També s'han descrit els acilimidazoles com a un tipus d'agents acilants molt efectius, donat que en la reacció de modificació formen un únic subproducte fàcilment eliminable, sense que es produeixin grans canvis de pH en el medi de reacció, i per tant, evitant reaccions secundaries. El N-(2-bromoisobutiril) imidazole (BiB-Im) es un reactiu fàcilment manipulable que es pot sintetitzar a partir del bromur d'acil i l'imidazole.¹³¹ La acilació dels grups finals hidroxils es va dur a terme addicionant un excés de BiB-Im, escalfant a 50 °C durant 12 h. Tant el subproducte imidazole com l'excés de BiB-Im es van eliminar per precipitació del polímer en hexà i metanol. La completa esterificació dels grups finals es va confirmar per RMN de ¹H i ¹³C. A la figura 6 es pot observar la desaparició del senyal a 3,75 ppm corresponent als protons metilènics dels grups finals i l'aparició d'un nou senyal a 1,98 ppm assignat als protons metílics del grup isobutiril introduït. L'espectre de RMN de ¹³C mostra l'aparició de nous senyals a 171,3 ppm assignada al carbonil del grup ester i a 55,6 i 30,5 ppm corresponents al carboni quaternari i als grups metil de la unitat isobutiril. Els pesos moleculars obtinguts mitjançant RMN de ¹H (M_n = 10600 g/mol) i SEC (M_n = 10200 g/mol, Đ = 1,23) no son significativament diferents del

pes molecular del OH-PTMC-OH, i això ens indica que la reacció de modificació s'ha produït sense que tingui lloc degradació de la cadena polimèrica. A la figura 8 es mostren les corbes de SEC del OH-PTMC-OH de partença i del Br-PTMC-Br que posen de manifest aquest fet donat que no s'observa cap variació significativa ni del temps de retenció ni de la forma de la corba.

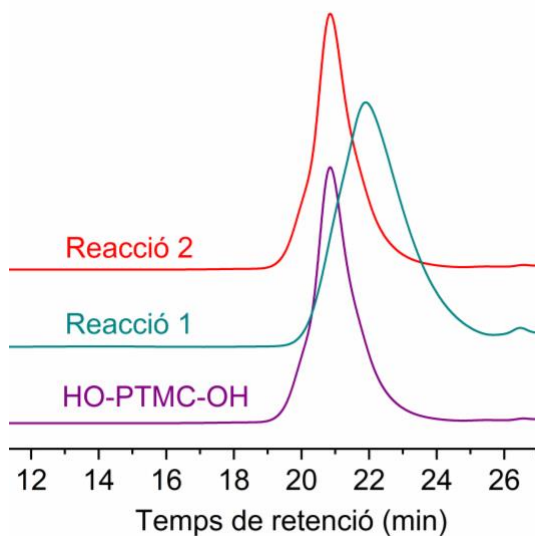
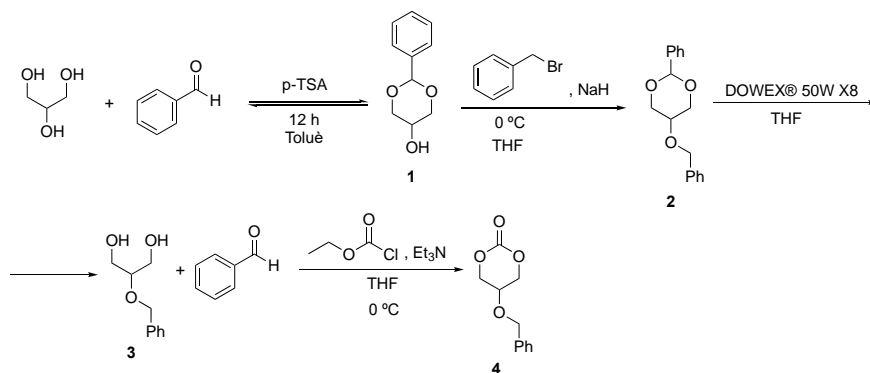


Figura 8. Cromatogrames de SEC del OH-PTMC-OH i del producte de la reacció 1 i 2 (**Taula 2**).

Finalment, la síntesi del policarbonat i la modificació per obtenir el macroiniciador es van realitzar sense cap etapa de purificació intermèdia, de manera que sense aïllar el OH-PTMC-OH es va dur terme la reacció amb BiB-Im en les mateixes condicions, obtenint els mateixos resultats (**Taula 2**), el que posa de manifest que es pot obtenir el macroiniciador sense la necessitat d'aïllar el polímer.

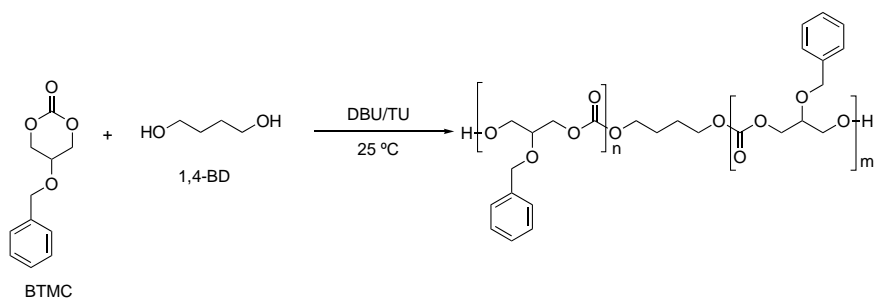
2.2.3. Homopolimerització de BTMC

El 5-Benziloxi-trimetilencarbonat (BTMC) es va obtenir a partir del glicerol seguint la metodologia descrita a la literatura (**Esquema 12**).⁶⁵ En la primera etapa es van protegir els grups hidroxils de les posicions 1 i 3 per reacció amb benzaldehid per obtenir el benzilidenacetal **1**. A continuació es va derivatitzar el grup del hidroxil de la posició 2 incorporant el grup benzil per reacció amb bromur de benzil en presència de hidrur de sodi a baixa temperatura, obtenint el compost **2**. Els productes **1** i **2** es van purificar per recristal·lització en etil èter i etanol absolut respectivament. El producte benzilat es va desprotegir per reacció amb una resina àcida, DOWEX® 50W X8, obtenint el 2-benziloxi-1,3-propandiol (**3**) que posteriorment va ser recristal·litzat en hexà. La última etapa de la síntesi del BTMC (**4**) es va realitzar amb la mateixa metodologia de la ciclació del TMC; per reacció amb cloroformiat d'etil en presència de Et₃N. El rendiment de la última etapa sintètica va ser del 47%.



Esquema 12. Síntesi del monòmer BTMC.

Considerant els resultats obtinguts en l'estudi de la homopolimerització del TMC, es van utilitzar el mateix iniciador i les mateixes condicions de reacció per al BTMC. El grau de polimerització objectiu va ser de 100 amb el sistema catalític DBU/TU (1:1) a 25°C i en toluè com a dissolvent en una concentració de 2,4 mol/L (**Esquema 13**).



Esquema 13. Esquema de la homopolimerització del BTMC.

La reacció es va dur a terme emprant un 5% molar de catalitzador respecte al monòmer. El polímer obtingut va ser caracteritzat tant per RMN de ^1H i ^{13}C com per SEC. A l'espectre de RMN de ^1H (**Figura 9**) es van observar els senyals esperats pel poli(5-Benziloxi-trimetilencarbonat): entre 7,26-7,24 ppm corresponent als protons aromàtics, un singlet a 4,56 ppm corresponent al metilè del grup benzil, un quadruplet a 4,18 ppm corresponent al metilè de la cadena principal directament enllaçat a O, i finalment dos triplets a 3,77 i 3,75 ppm del metí central i dels metilens de finals de cadena. L'espectre de RMN de ^{13}C presenta el senyal a 155 ppm del carboni del grup carbonil, els senyals entre 137,6-128,3 ppm corresponents als carbonis aromàtics, el senyal a 74,2 ppm corresponent al carboni metilènic del grup benzil i els senyals a 72,5 i 66,7 ppm corresponents al carboni metilènic i metínic de la cadena de policarbonat, respectivament. La conversió es va calcular a partir de la relació de la integració del senyal a 4,60 ppm corresponent al polímer i el senyal a 4,53 ppm corresponent a l'anell del monòmer.

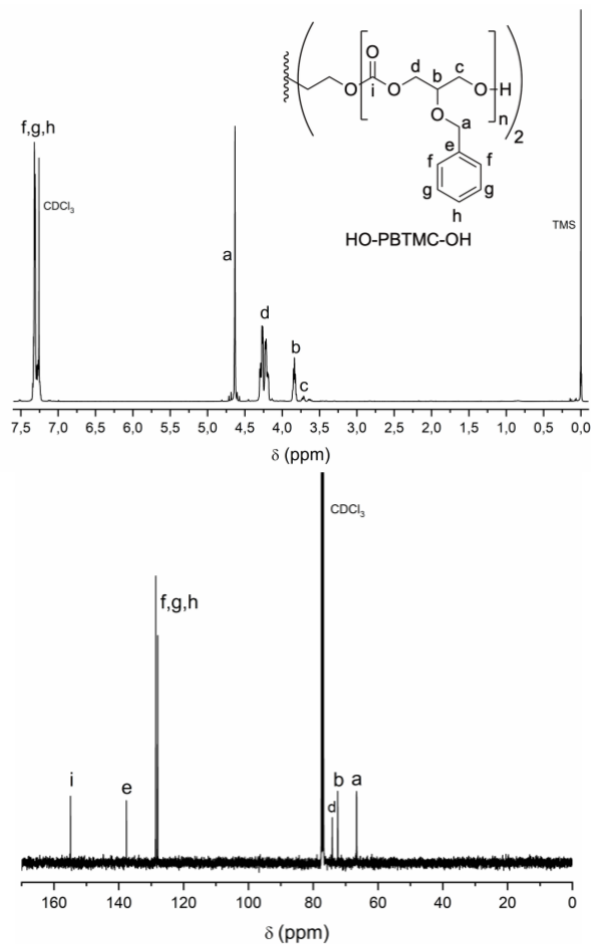


Figura 9. RMN de ^1H i ^{13}C del OH-PBTMC-OH.

El valor de la conversió, com recull la taula 3 es del 86% a les 24 hores de reacció. El polímer va presentar un pes molecular, determinat per RMN de ^1H , no concordant amb el pes molecular teòric i un valor de dispersitat de 1,34. Comparant aquests resultats amb els de la polimerització del TMC en les mateixes condicions, s'observa que en aquest cas no són les adequades pel control del pes molecular i la dispersitat. Així doncs, es va augmentar la quantitat de catalitzador i cocatalitzador per tal de controlar la polimerització. L'augment del sistema catalític al 10% va dur a un valor de conversió del 99% i a un augment del pes molecular, encara que no es van

assolir els valors teòrics, així com a un valor de dispersitat semblant a l'anterior. En proporcions del 20% de catalitzador i cocatalitzador, el temps de reacció per a obtenir conversions elevades va ser menor que a les anteriors polimeritzacions. Tot i així, els pesos moleculars teòrics i obtinguts per RMN de ^1H no van ser concordants, i el valor de dispersitat fou elevat. Així doncs, els resultats no corresponien amb els esperats per un sistema controlat.

Taula 3. Estudi de la reacció de polimerització de BTMC amb DBU/TU com a sistema catalític.^a

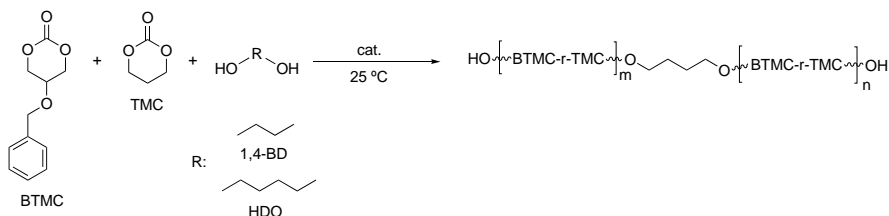
Reacció	% DBU ^b	% TU ^c	temps (h)	conv. (%)	Mn ^{teòric} (g/mol)	Mn ^{RMN} (g/mol) ^d	Mn ^{SEC} (g/mol)	D
1	5	5	24	86	23300	11200	5100	1,34
2	10	10	24	99	26900	18500	11800	1,33
3	20	20	6	99	26900	11400	11600	1,41

^aGrau de polimerització fixat de 100 emprant 1 mL de toluè com a dissolvent ($[M] = 2,4 \text{ mol/L}$). ^bConcentració del catalitzador en tant per cent per molar respecte el monòmer. ^cConcentració de cocatalitzador en tant per cent molar respecte el monòmer.

^dEl pes molecular per RMN de ^1H va ser calculat a partir dels senyals a 4,18 ppm i 3,75 ppm.

2.2.4. Copolimerització a l'atzar de BTMC i TMC

Un cop estudiades les homopolimeritzacions dels monòmers TMC i BTMC, es va dur a terme la copolimerització l'atzar amb diferents proporcions dels dos monòmers per obtenir copolímers de diferent composició, que un cop hidrogenats donaran lloc a polímers amb diferent contingut de grups hidroxil. La copolimerització (**Esquema 14**) es va dur a terme emprant el mateix sistema catalític i el mateix dissolvent que en l'estudi previ.



Esquema 14. Esquema de la copolimerització de TMC i BTMC.

Es van dissenyar els copolímers emprant les proporcions de monòmers [TMC]/[BTMC]: 25/75, 50/50 i 75/25 i es va fixar un grau de polimerització de 100. Els temps de reacció es van establir en 24 hores per tal d'obtenir altes conversions, d'acord amb els estudis anteriors de les homopolimeritzacions del TMC (**Taula 1**) i del BTMC (**Taula 3**)

Els polímers resultants van ser caracteritzats per les tècniques de RMN de ¹H i ¹³C i SEC.

La figura 10 mostra els espectres de RMN de ¹H i ¹³C pel copolímer obtingut a la reacció 1, que mostren senyals a desplaçaments químics similars als dels homopolímers corresponents. Entre 7,26-7,24 ppm apareixen els senyals corresponents als protons aromàtics, a 4,56 ppm un singlet corresponent al metilè del grup benzil, a 4,24-4,18 ppm un multiplet

assignat als grups metilè de la cadena principal directament enllaçats a oxígen, a 3,77 ppm un singlet assignat al metí, a 3,75 ppm un singlet corresponent als metilens dels grups finals de cadena i a 2,03 ppm un multiplet assignat al grup metilé de la unitat derivada de TMC.

L'espectre de RMN de ^{13}C presenta els senyals a 155,0 i 154,9 ppm dels carbonis del carbonil, els senyals entre 137,6-128,3 ppm corresponents als carbonis aromàtics, a 74,2 ppm corresponent al carboni metilènic del grup benzil i els senyals a 72,5, 66,7, 64,4 i 28,1 ppm corresponents als carbonis metilènics i metínic de la cadena principal del copolímer. Les conversions de cada monòmer (TMC/BTMC) es van calcular amb la relació de la integració dels senyals corresponents al polímer i al monòmer. Per al TMC es van emprar els senyals a 4,45 ppm del monòmer i a 2,05 ppm del polímer i per al BTMC, els senyals de 3,90 ppm del monòmer i 3,85 ppm del polímer, arribant en tots els casos i per als dos monòmers a valors del 99%.

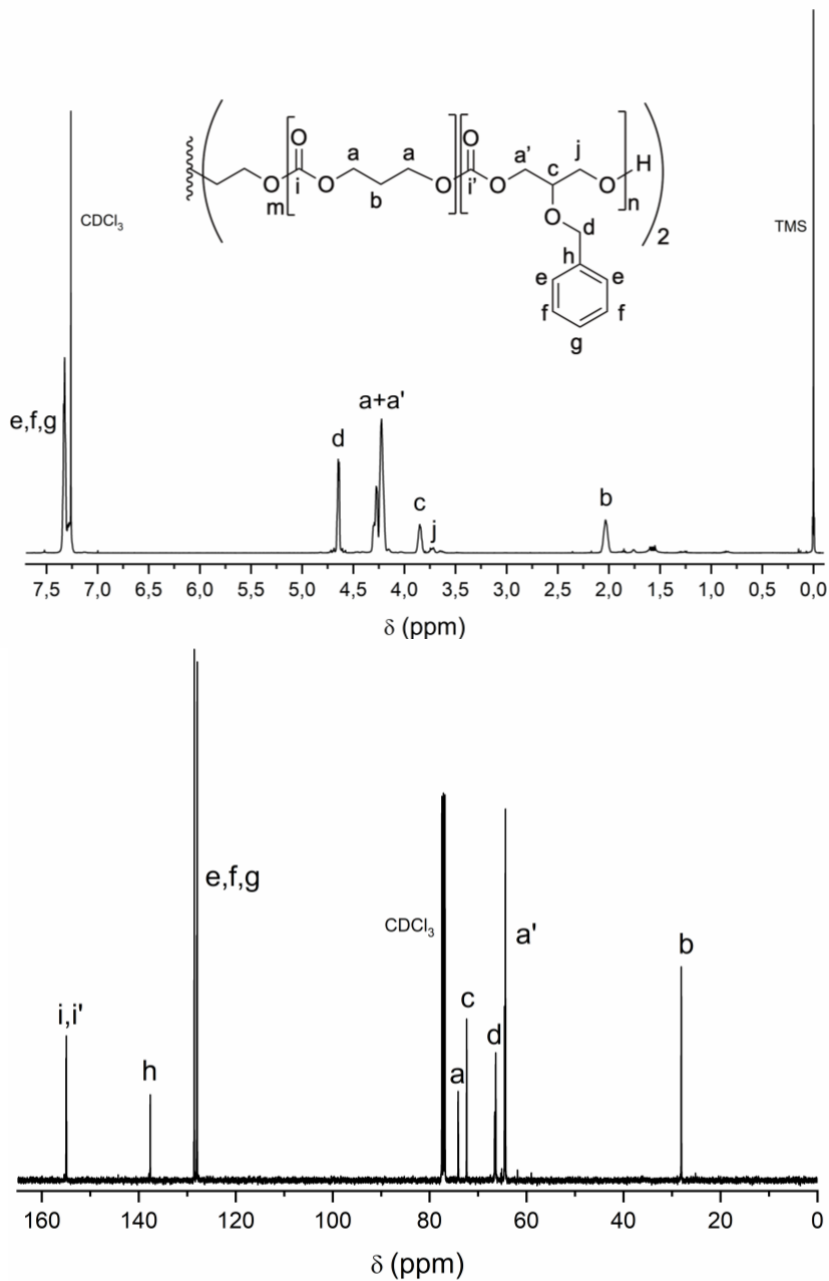


Figura 10. RMN de ^1H i ^{13}C del copolímer de TMC i de BTMC obtingut a la reacció 1 (taula 5).

Els resultats presentats a la taula 5 mostren que per a totes les copolimeritzacions independentment de la composició de la mescla inicial de monòmers a les 24 hores la conversió es va establir. Segons els resultats obtinguts, els pesos moleculars (M_n^{SEC}) no van ser els concordants amb els $M_n^{teòric}$, d'altra banda, les dispersitats (\mathcal{D}) van ser baixes al voltant de $\sim 1,2$, i cap de les polimeritzacions va presentar transesterificació. Finalment, els copolímers que es van sintetitzar es va poder controlar el pes molecular i obtenir dispersitats baixes que indiquen un bon control del pes molecular i una bona fidelitat de final de cadena que es pot confirmar mitjançant RMN de ^1H a $\delta = 3,75$ ppm (**Figura 10**).

Taula 5. Estudi de la reacció de copolimerització de TMC i BTMC amb DBU/TU i DBU/Cy-TU com a sistemes catalítics. ^a

Reacció	TMC/ BTMC ^b	Sistema Catalític	temps (h)	TMC/ BTMC ^d	$M_n^{teòric}$ (g/mol)	M_n^{RMN} (g/mol) ^e	M_n^{SEC} (g/mol)	\mathcal{D}
1 ^f	50:50	DBU/TU	24	45:55	18600	6600	10200	1,18
2 ^f	25:75	DBU/TU	24	31:69	22700	7700	9900	1,23
3 ^f	75:25	DBU/TU	24	70:30	14400	7000	8900	1,25
4 ^g	50:50	DBU/Cy-TU	6	47:53	18600	6000	10500	1,10
6 ^g	25/75	DBU/Cy-TU	6	33:67	22700	6800	10000	1,10
5 ^g	75/25	DBU/Cy-TU	6	71:29	14400	6000	11300	1,13

^a Les polimeritzacions van ser dutes a terme a 25°C emprant les relacions TMC/BTMC/Iniciador necessàries per obtenir un pes molecular de 10000 g/mol ^bRelació molar TMC/BTMC de la alimentació. ^c Relació en mols del total de monòmers respecte a l'iniciador. ^dComposició molar TMC/BTMC del copolímer calculada per RMN de ^1H a partir de la integració del senyal a 2,03 ppm del TMC i a 4,63 ppm del BTMC. ^e Pes molecular calculat per RMN de ^1H a partir de la integració dels senyals a 4,23 ppm de la cadena principal i a 3,75 ppm del grup final de cadena. ^fLes polimeritzacions es van dur a terme amb 1,4-butandiol (BD) com a iniciador, amb un 5% molar de catalitzador i cocatalitzador respecte el monòmer i en toluè com a dissolvent ($[\text{M}] = 1,3$ mol/L). ^gLes polimeritzacions es van dur a terme amb 1,6-hexandiol com a iniciador, amb un 7% molar de catalitzador i cocatalitzador respecte el monòmer i en DCM com a dissolvent ($[\text{M}] = 1$ mol/L).

Tot i que el sistema DBU/TU solen presentar unes condicions millors per a la síntesi de polímers, els temps de reacció van ser massa llargs. Així doncs, la utilització de tiourees més bàsiques dona la oportunitat de millorar aquests temps de reacció. Així mateix, la base emprada per les polimeritzacions anteriors ha sigut la DBU amb un $pK_a^{\text{DMSO}} = 13,5$, degut a que és un organocatalitzador emprat per a carbonats cíclics de sis i altres monòmers com a la lactida (LA), δ -valerolactona (VL) i ϵ -caprolactona (CL) per la formació de alifàtic polièster.¹¹⁷ La introducció d'altres tiourees amb una base amínica produeix un canvi significatiu en el temps de reacció. Totes les polimeritzacions són de primer ordre, per tant la activitat relativa pot ser quantificada amb estudis de la constant de velocitat de primer ordre (k_{obs}) ($d[\text{monomer}]/dt = k_{\text{obs}}[\text{monomer}]$). La principal diferència entre les tiourees emprades és la seva acidesa que ve donada dels substituents (CF_3) per la força electroatracent en el grup aril, així doncs estan classificats com a grups desactivants (EWG).^{132,133} Així, la seva acidesa s'incrementa linealment amb la presència d'aquest substituents tenint un $pK_a^{\text{DMSO}} = 8,5$ el que major nombre de substituents (4-CF_3), com el *catalitzador tiourea de Schreiner*, i la Cy-TU que conté 2-CF_3 amb un valor de $pK_a^{\text{DMSO}} = 13,2$, molt similar al valor de pK_a^{DMSO} de la DBU (**Figura 11**).

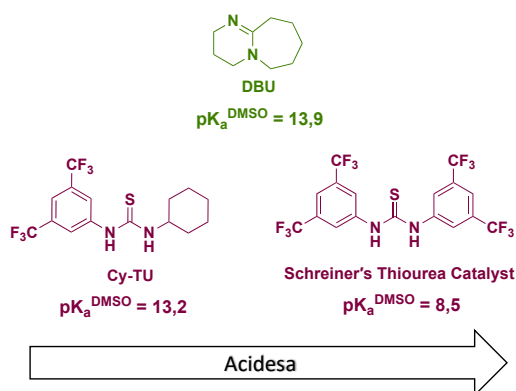


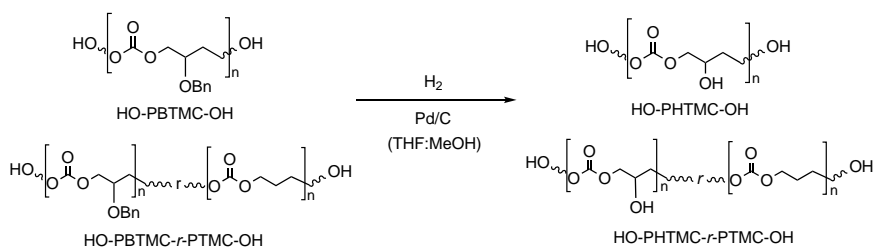
Figura 11. DBU i tiourees emprades a les polimeritzacions amb els seus respectius pK_a^{DMSO} .

La activitat catalítica de la varietat de las tiourees amb DBU va ser estudiada a la literatura amb sistemes $[base]_0:[tiourea]_0:[PyOH]_0:[VL]_0$ en THF que va permetre calcular la k_{obs} per a cada sistema catalític de DBU/tiourea, obtenint valors per a 4-CF₃ ($k_{obs} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$) i per a 2-CF₃ ($k_{obs} = 5,5 \times 10^{-3}$).¹³⁴ Les dades experimentals obtingudes van permetre relacionar la acidesa de la tiourea amb la velocitat de polimerització (k_{obs}) en THF i es va observar que quan la tiourea és més àcida que l'àcid de la base conjugada emprada s'obtenia la activitat màxima catalítica. D'aquesta manera, la 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-3-cyclohexiltiourea (Cy-TU) va ser emprada com una tiourea que va permetre millorar els temps de reacció a la copolimerització sense alterar el control del pes molecular i evitar la transesterificació.

Les polimeritzacions realitzades amb el sistema catalític DBU/Cy-TU van ser presentades a la taula 5. El pes molecular teòric ($M_n^{\text{teòric}}$) es va establir com a les polimeritzacions de la taula 5 i amb les mateixes proporcions TMC/BTMC. Les proporcions de $[I/cat]$ van permetre un control del pes molecular i unes baixes dispersitats (\mathcal{D}) per a totes les copolimeritzacions indiferentment de la seva composició. L'aspecte a destacar de la utilització del nou sistema catalític és el menor temps de reacció (6 h) per a arribar a conversions altes (> 99%) respecte a la utilització de l'altre tiourea. Aquests resultats demostren que per a tiourees més àcides tenen més activitat catalítica^{135,136} disminuint sempre els temps de reacció de les polimeritzacions en sistemes amb L-LA.

2.2.5. Hidrogenació del PBTMC i dels copolímers TMC/BTMC

La presència de grups hidroxils a la cadena polimèrica és de gran interès per aportar propietats hidrofíliques al polímer, el que permet obrir un ampli camp d'aplicacions relacionat amb formació de micel·les¹²⁶ com per exemple en l'alliberament de fàrmacs¹²⁷. La incorporació d'aquest grup funcional als policarbonats es pot realitzar per via hidrogenòlisi del grup benzil^{137,138} (**Esquema 15**), ja que el grup hidroxil té un paper d'iniciador en les polimeritzacions d'obertura d'anell. Les condicions descrites per a la hidrogenòlisi utilitzen sistemes de catàlisi heterogènia de Pd/C o Pd(OH)₂.⁶⁵



Esquema 15. Hidrogenació del grup benzil amb sistemes Pd/C .

La reacció d'hidrogenació es va dur a terme emprant H₂ i una relació [Pd-C]/ [polímer] = 0,17 mol/mol en mesclades 1:1 de THF:MeOH ([Pd] = 12 mg/mL) durant 30 minuts a 25 °C. L'espectre de RMN de ¹H del polímer obtingut en aquestes condicions (**Figura 12**) mostra que la hidrogenòlisi del grup benzil es completa, donada la desaparició dels senyals a 7,28 ppm dels protons aromàtics i a 4,57 ppm dels protons del grup benzil del PBTMC, així com l'aparició d'un senyal a 5,55 ppm corresponent al protó metínic del grup hidroxil. La presència del grup hidroxil a la cadena polimèrica provoca un canvi de la solubilitat del poli(5-hidroxitrimetilè carbonat) (PHTMC) respecte al PBTMC. El PHTMC és soluble en DMF i

DMSO, parcialment soluble en MeOH i presenta molt baixa solubilitat en èter i cloroform, al contrari que el seu precursor.⁶⁵ La reacció transcorre sense variacions significatives del pes molecular, segons s'observa mitjançant SEC (**Figura 13**), el que posa de manifest que no es produeixen reaccions de degradació de la cadena de policarbonat.

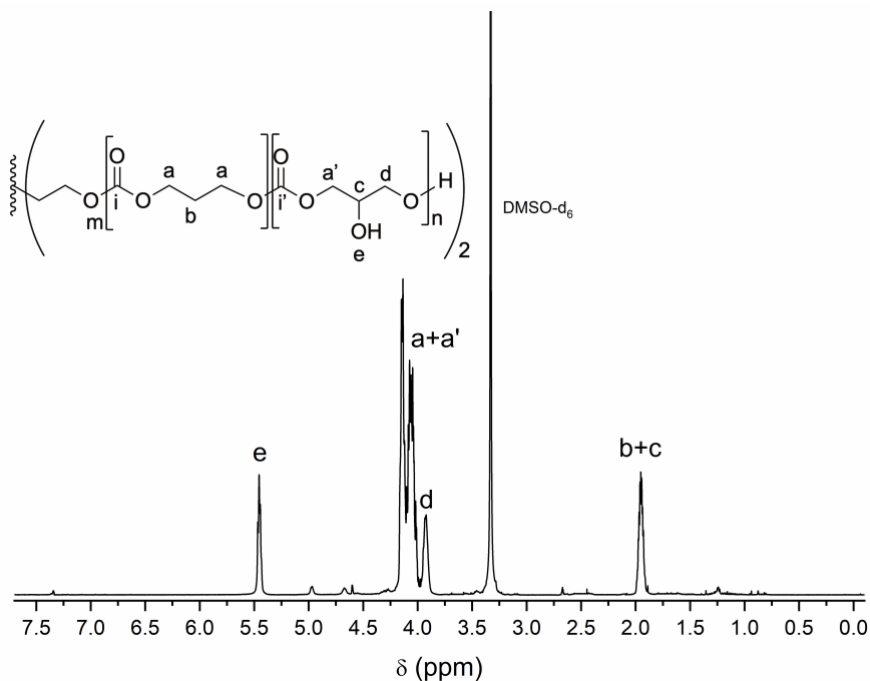


Figura 12. RMN de ¹H dels copolímers de PHTMC/PTMC en DMSO-d₆.

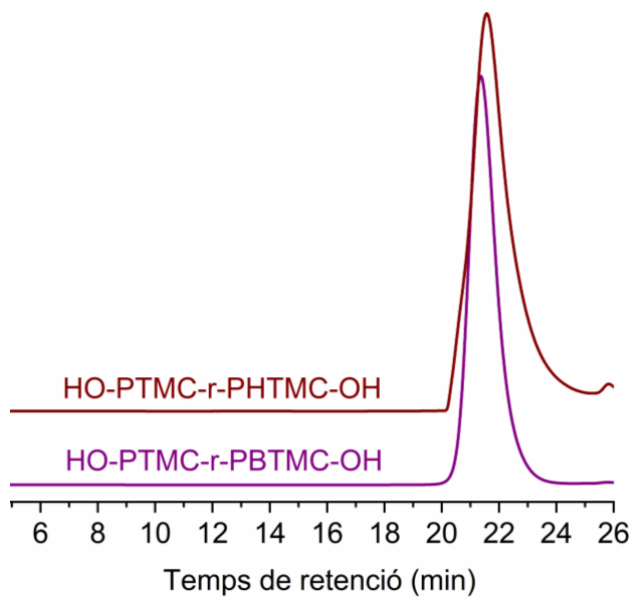


Figura 13. Corbes de SEC de la hidrogenació dels copolímers PTMC/PBTMC.

2.2.6. Caracterització tèrmica

Les propietats tèrmiques dels copolímers i homopolímers es van estudiar mitjançant calorimetria diferencial de rastreig (DSC) i anàlisi termogravimètrica (TGA). Com es pot observar a la figura 14, tant els homopolímers PTMC i PBTMC com els copolímers TMC/BTMC presenten una única temperatura de transició vítria (T_g). Els valors de la T_g per als homopolímers descrits a la literatura són de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ per al PTMC,¹³⁹ i de $6\text{ }^\circ\text{C}$ per al PBTMC.^{65,140} Aquesta diferència de valors de T_g entre un policarbonat i l'altre és deguda a la presència del grup benzil a la unitat repetitiva, que aporta rigidesa a la cadena polimèrica

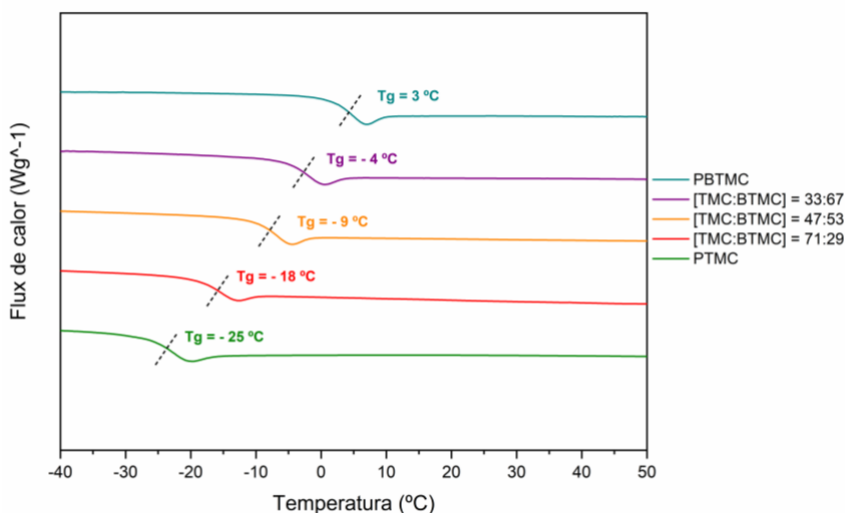


Figura 14. Espectre de DSC dels homopolímers i copolímers (BTMC/TMC).

El valor de la T_g observat pels copolímers varia segons la seva composició entre els valors de la T_g dels dos homopolímers; des de $-25\text{ }^\circ\text{C}$ a $3\text{ }^\circ\text{C}$ (**Taula 6**). La T_g dels copolímers a l'atzar es pot calcular mitjançant la equació de Fox-Flory^{141,142} (**Equació 1**):

Equació de Fox – Flory:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\Phi_1}{T_{g1}} + \frac{\Phi_2}{T_{g2}} \quad \text{Eq. 1}$$

D'aquesta manera, la concordança de les dades experimentals i els valors de T_g calculats (**Taula 6**) posa de manifest que els copolímers obtinguts son copolímers a l'atzar.¹⁴³ El comportament de degradació tèrmica dels polímers es estudiar mitjançant TGA (**Figura 15**). A la taula 6 es mostren els valors de $T_{d5\%}$, T_{max} i del residu a elevada temperatura.

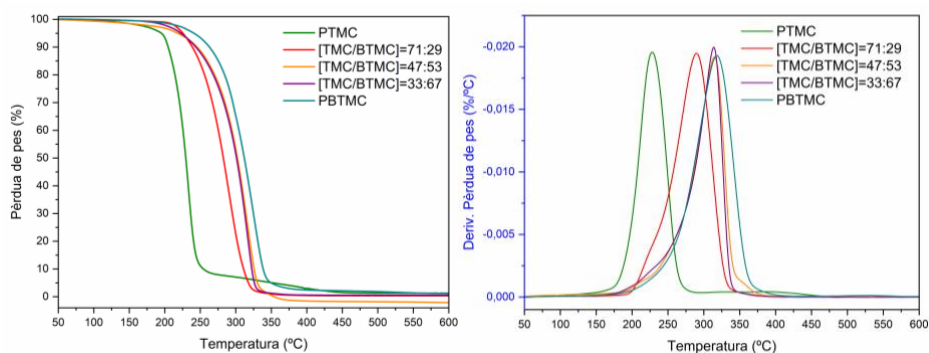


Figura 15. Corbes de degradació tèrmica dels homopolímers i copolímers (BTMC/TMC)

Segons es troba descrit, la degradació de PTMC s'inicia al voltant de 240°C.¹⁴¹ Es un procés en dos etapes que comença amb la despolimerització i la formació de TMC temperatures mes baixes, i que a temperatures mes elevades continua amb el trencament i descarboxilació a l'atzar de la cadena de policarbonat.^{144,145} D'altra banda, la degradació del PBTMC té lloc a temperatures més elevades, entre 310 – 360 °C.¹⁴⁶ Els copolímers de TMC/BTMC presenten una sola caiguda indiferentment de la seva relació TMC/BTMC, no obstant això, la temperatura d'inici de pèrdua de pes es troba en un interval entre els seus respectius copolímers i tenen uns valors

al voltant de 230 °C aproximadament. A més a més, les temperatures màximes de degradació tenen uns valors al voltant de 305 °C. El mecanisme de degradació dels copolímers a l'atzar es un mecanisme igual al dels seus respectius homopolímers indiferent de la seva proporció de cadascun d'ells.¹⁴⁷

Taula 6. Temperatura de transició vitrea (T_g) calculada amb la equació de Fox-Flory i temperatura de degradació màxima (T_{max}) dels copolímers.

Relació [TMC]:[BTMC]	T_g (Fox- Flory) (°C)	T_g (DSC) (°C)	$T_{d5\%}$	T_{max} (°C)	% Residu
0:100	-	3	276	318	3
33:67	-3	-4	226	314	2
47:53	-10	-9	228	315	1
71:29	-18	-18	235	290	2
100:0	-	-25	197	232	2

Els policarbonats sintetitzats tenen un gran interès pel seu grup benzil que gracies a la hidrogenòlisi es pot obtenir polímers amb un grup hidroxil penjant. Així doncs, la pèrdua del grup benzil a la cadena polimèrica permet una millor mobilitat de la cadena de polimèrica, aquest fet es demostra amb el valor de la T_g del seu homopolímer PHTMC a -18 °C,¹⁴⁷ i cap temperatura de fusió (T_m). La presència de grups hidroxils condueix a una interacció de ponts d'hidrogen entre aquest grups que provoca variacions regulars als valors de la T_g .¹⁴⁶ A la figura 16, es presenta les dades experimentals de les propietats tèrmiques per DSC dels copolímers aleatoris després de la hidrogenòlisi. Les dades obtingudes demostren que la diferent composició dels copolímers el valor de la T_g varia entre un rang molt petit de -25 °C a -11 °C.

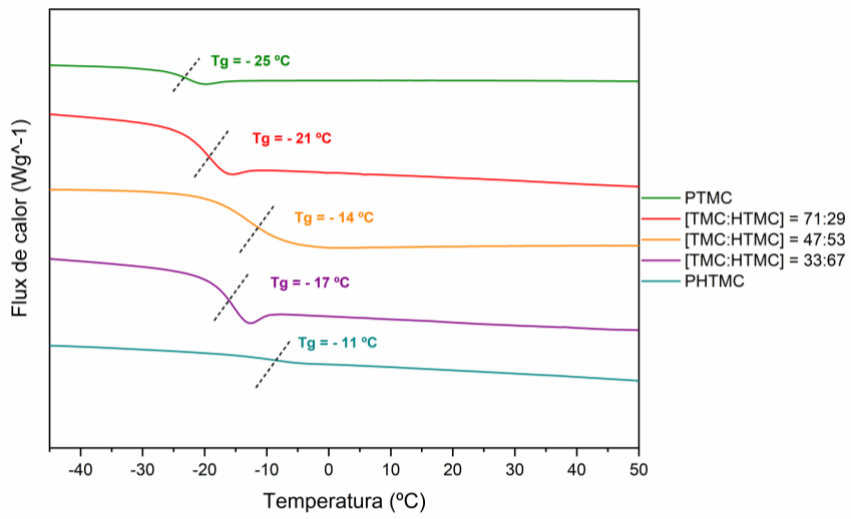


Figura 16. Espectre de DSC dels homopolímers i copolímers (HTMC/TMC).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESI DE COPOLÍMERS TRIBLOC ABA DERIVATS DE FONTS RENOVABLES BASATS EN POLICARBONATS

Aarón Pérez Das Does

Capítol 3

Polimerització radicalària controlada

Capítol 3. Polimerització radicalària controlada

3.1. Monòmers metacrílics derivats de fonts renovables

Els monòmers metacrílics tenen un gran interès per la presència del grup viníl que té una gran reactivitat per ser polimeritzat per diverses tècniques de polimerització radicalària convencional (FRP)¹⁴⁸. Entre els monòmers metacrílics més comuns, el metacrilat de metil (MMA) (**figura 1**) és un dels monòmers mes emprats, donat que el polimetilmetacrilat (PMMA) és un dels polímers més coneguts en el mercat, subministrat sota els noms de Plexiglas, Lucite, Acrylite i Altuglas. Les propietats mes característiques d'aquest polímer son la seva alta transparència i que és processat fàcilment per convertir-se en productes com a recobriments, lamines i tubs. El PMMA és un termoplàstic amorf amb una alta T_g (al voltant de 100 °C), bones propietats mecàniques i resistència als agents atmosfèrics (humitat, llum UV, etc). També té propietats de resistència als lubricants, dissolvents alcans o àcids diluïts, en canvi no es resistent a molts dissolvents polars com els alcohols, àcids orgànics i cetones. Altres propietats d'aquest material són la seva fragilitat i la resistència a l'impacte.¹⁴⁹

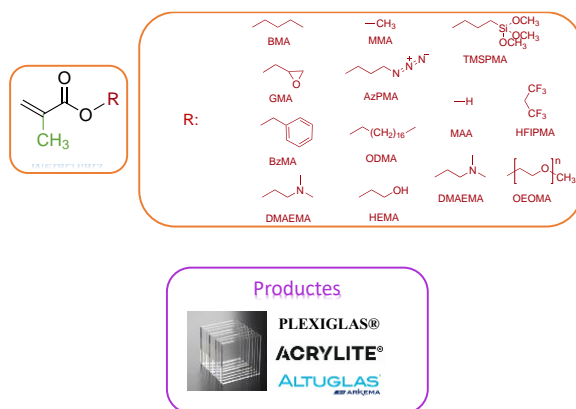


Figura 1. Estructura de monòmers metacrílics.

No només el MMA és un monòmer important, sinó que d'altres monòmers com els que es recullen a la figura 1 són també emprats per l'obtenció de polímers metacrílics. La funcionalització dels monòmers metacrílics ha permès que els seus polímers tinguin aplicacions en altres camps com per exemple en adhesius, lents de contacte, pintures, sistemes d'alliberació de fàrmacs, adhesius dentals i aplicacions biomèdiques.¹⁵⁰ Els monòmers metacrílics també han sigut polimeritzats per altres mètodes de polimerització controlada (CRP)¹⁵¹ com ATRP^{152,153}, RAFT¹⁵⁴, NMP¹⁵⁵ i en tècniques de polimerització per emulsió¹⁵⁶, micro-emulsió¹⁵⁷ i mini-emulsió¹⁵⁸.

Com ja s'ha esmentat, un dels problemes que presenten els monòmers metacrílics des del punt de vista de la sostenibilitat, es que procedeixen del petroli, de manera que s'estan buscant alternatives a l'obtenció d'aquests monòmers a partir de fonts renovables.^{159,160} En aquest sentit, el terpens son una font de monòmers renovables molt interessant, essent els mes comuns els derivats dels cítrics ((R)-(+)-limonè) o de les restes de fusta ((+)- α -pinè, (-)- β -pinè), que ja son accessibles a gran escala. Així, s'han desenvolupat diferents rutes sintètiques per la preparació de monòmers acrílics i metacrílics derivats d'aquests compostos, basades en la introducció d'un grup alcohol que permeti la posterior esterificació per reacció amb clorur de metacriloil¹⁶¹. Un exemple és l'isobornil metacrilat (IBMA) (**figura 2**), un monòmer derivat de la reina de pi l'obtenció del qual a partir de camfè esta establerta industrialment¹⁶². El poli(isobornil metacrilat) (PIBMA) és un polímer hidrofòbic que conté un grup lateral voluminós i que presenta una temperatura de transició vítria elevada (170-206 °C), raó per la qual destaca entre els polímers metacrílics.¹⁶³⁻¹⁶⁵

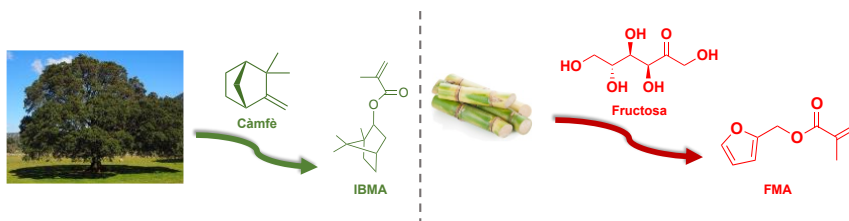


Figura 2. Fonts renovables dels monòmers IBMA i FMA.

Un altre monòmer que ha despertat gran interès entre els derivats de fonts renovables es el metacrilat de furfural (FMA), derivat de la cel·lulosa o la biomassa (**figura 2**). La presència del grup furfural com a substituent lateral de la cadena polimèrica ofereix la possibilitat de posterior modificació mitjançant la reacció de Diels-Alder (DA) (**Figura 3**), donant lloc a polímers entrecruats termoreversibles amb aplicacions com a “*smart polymers*” o materials autoreparables,^{166,167} que poden tenir aplicacions molt variades que va des de l’encapsulació al desenvolupament de materials estructurals.¹⁶⁸

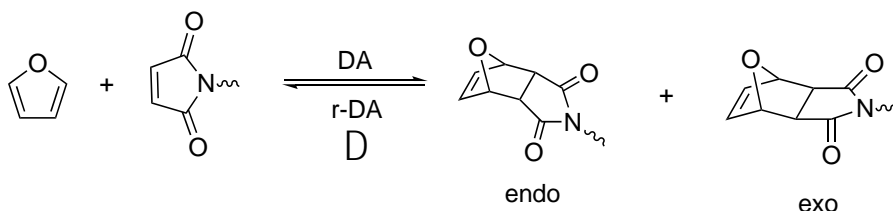
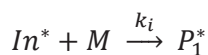
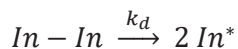


Figura 3. Reacció de DA-rDA entre una bismaleimida (BMA) i un furà (FA).

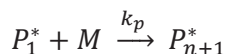
3.2. Polimerització radicalària controlada

La polimerització radicalària convencional (FRP) ha sigut un mètode important de polimerització que ha permès la millora de la vida de milions de persones al llarg de 70 anys permetent la síntesi de materials com el PMMA, el PS, etc. La tècnica va ser àmpliament utilitzada a la indústria per la possibilitat de polimeritzar i copolimeritzar monòmers comercials, per les condicions de polimerització emprades (temperatura ambient fins a 100 °C, pressió atmosfèrica) i en general, per la no necessitat de purificació de monòmers i de solvents. Tanmateix, la PR no està afectada per la presència d'aigua ni d'impureses pròtiques com els àcids, i pot dur-se a terme emprant diferents tècniques en massa, solució, suspensió, emulsió, dispersió, etc. Una raó important del seu èxit és l'ampli rang de monòmers que es pot emprar en comparació a altres tècniques de polimerització perquè els radicals generats toleren moltes funcionalitats (àcids, grups hidroxil i amina). Per acabar, en la FRP s'obté polímer d'alt pes molecular en les etapes inicials de la polimerització i no són necessaris temps de reacció llargs per obtenir conversions elevades, en comparació amb la polimerització per etapes. La FRP transcorre mitjançant un mecanisme en varies etapes, representades a l'**Esquema 1**.

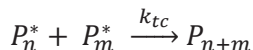
Iniciació



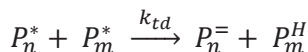
Propagació



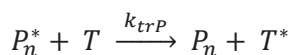
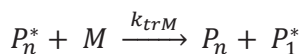
Terminació per combinació



Terminació per desproporció



Reaccions de transferència de cadena



Esquema 1. Etapes de la polimerització radicalària convencional.

D'acord amb aquest mecanisme, en qualsevol moment de la reacció es pot produir la iniciació de cadena, i les cadenes en creixement poden propagar-se per addició de monòmer, però també poden patir transferència de cadena o terminació, amb el que aquest mètode presenta com a limitacions més importants el baix control del pes molecular obtingut, els elevats valors de dispersitat ($\mathcal{D} > 1.5$) així com la impossibilitat d'obtenir arquitectures macromoleculares definides. El primer requisit pel control del pes molecular es establir el nombre total de cadenes polimèriques, el que en un mecanisme de polimerització en cadena ve determinat per la concentració d'iniciador. Si s'assumeix que la eficiència de la iniciació es del 100% i que no es donen reaccions de transferència de cadena que donin lloc a noves cadenes en creixement, el percentatge d'iniciador determinarà el nombre de cadenes de polímer en creixement. El segon requeriment es que el monòmer es distribueixi uniformement entre les cadenes en creixement fins que es consumeixi totalment. Per aconseguir això, caldrà evitar que es produeixin reaccions de terminació o que siguin tant poc probables per considerar-les

negligibles. Si la reacció continua i l'addició de monòmer es produeix de forma estadística, es a dir, de forma que la probabilitat d'addició sigui igual per cada molècula de monòmer i cada cadena en creixement, caldrà esperar que per a graus de polimerització elevats la distribució de pesos moleculars sigui estreta i s'assoleixin pesos moleculars controlats, si no es produeixen, ara tampoc, reaccions de transferència de cadena. Aquest es el concepte d'una polimerització controlada, fixar la quantitat d'iniciador, escollir les condicions de reacció per tal d'eliminar els processos de terminació i de transferència i deixar que la reacció arribi a la conversió total.

Les polimeritzacions "lívings" o vives es defineixen com a processos de polimerització en cadena que no presenten reaccions de terminació irreversibles o reaccions de transferència de cadena. La polimerització aniònica es el mecanisme de polimerització líving més important. El primer exemple descrit fou la polimerització d'estirè emprant sodi i naftalè en THF a baixa temperatura.¹⁶⁹ En aquest cas, la reacció de terminació per recombinació no es possible donada la naturalesa aniònica de les espècies en creixement. El fet de que un procés compleixi els dos requeriments d'una polimerització líving no garanteix, però, que la dispersitat sigui baixa i per tant, que es tracti d'un procés controlat. Es necessari, a més a més, que la reactivitat de totes les cadenes en creixement sigui la mateixa, que totes les cadenes s'iniciïn simultàniament i que la reacció de propagació sigui irreversible. Això implica que l'iniciador ha de ser consumit en les etapes inicials de la reacció i que la reacció entre espècies de diferent reactivitat ha de ser ràpida en comparació amb la propagació. Quan es compleixen aquestes condicions, es la polimerització es coneix com a controlada.

Així doncs, els sistemes de polimerització controlada donen lloc a polímers amb graus de polimerització determinats a partir de la relació de concentracions del monòmer consumit i l'iniciador emprat ($DP_n = \Delta[M]/[I]_0$), amb dispersitats properes a la distribució Poisson

($DP_w/DP_n=1+1/DP_n$), i amb totes les cadenes finals funcionalitzades. Experimentalment, aquests sistemes s'estudien seguint la cinètica de la reacció de polimerització i l'evolució del pes molecular, la dispersitat i la funcionalitat amb la conversió. Els sistemes controlats presenten les següents característiques (**Figura 4**):

1. Representació cinètica lineal en coordenades semilogarítmiques ($\ln[M]_0/[M]$ vs. temps). Si la cinètica de reacció és de primer ordre respecte la concentració del monòmer, l'acceleració indica una baixa iniciació, mentre que una desacceleració indica terminació o desactivació del catalitzador, mentre que una relació lineal indica un nombre constant d'espècies actives.
2. Dependència lineal del pes molecular amb la conversió. Pesos moleculars menors que el pes molecular calculat a partir de $\Delta[M]/[I]_0$ indica l'existència de reaccions de transferència. Pesos moleculars més alts que el calculat indiquen una iniciació ineficient o l'existència de reaccions de terminació per combinació. Una relació lineal posa de manifest un nombre constant de les cadenes (mortes i en creixement) i a no existència de terminació per desproporció.
3. La dispersitat disminueix amb la conversió per sistemes amb iniciació lenta i augmenta si les reaccions de trencament de cadena tenen una importància en la polimerització,
4. Les reaccions d'iniciació i d'intercanvi lentes no afecten a la funcionalitat de cadena, quan les reaccions de trencament de cadena son importants, la funcionalitat es veu reduïda.

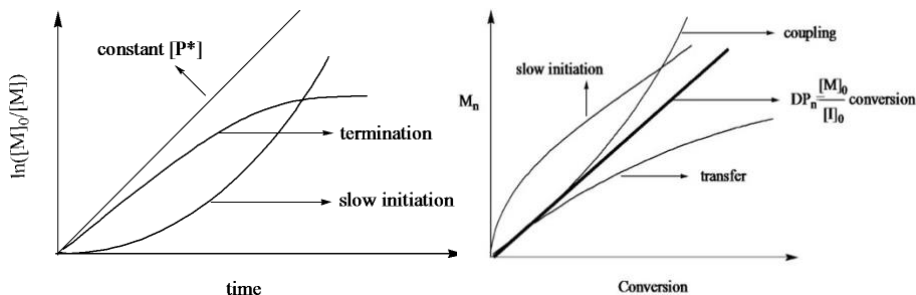


Figura 4. Representació de $\ln([M]_0/[M])$ en funció del temps i del pes molecular en funció de la conversió en una polimerització controlada.¹⁷⁰

En el cas de les polimeritzacions en cadena radicalàries, per aconseguir que la polimerització sigui controlada es necessari eliminar la reacció de terminació, fet que és impossible en termes pràctics. Si les expressions per les velocitats d'iniciació, propagació i terminació són:

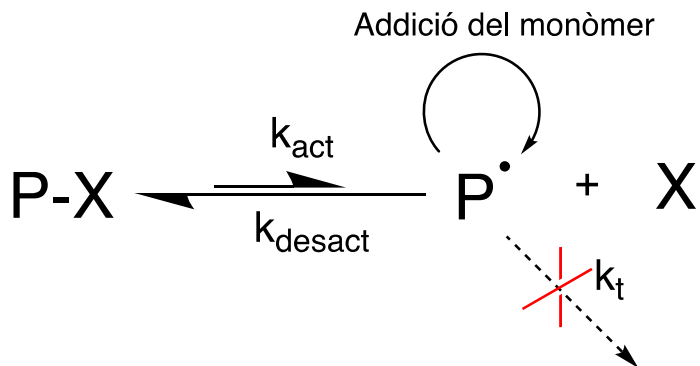
$$R_i = k_i[I][M]$$

$$R_p = k_p[P \cdot][M]$$

$$R_t = k_t[P \cdot][P \cdot]$$

Caldrà que la velocitat de terminació sigui negligible per a que la polimerització sigui controlada ($R_t \rightarrow 0$), o el que és el mateix $R_p \gg R_t$. En general el valors de k_t son al voltant de 4 vegades mes grans que els de k_p . Per tant, per exemple, per a que R_p sigui 10^4 vegades més gran que R_t , es necessari que la concentració de monòmer $[M]$ sigui 10^8 vegades més gran que la concentració de radicals $[P \cdot]$. Això implica que per a que la polimerització sigui controlada cal que la concentració d'espècies en creixement sigui molt petita. Per aconseguir això, una solució es que cada molècula es trobi la major part del temps com a espècie inactiva, i per tant

es necessària la existència d'un equilibri entre la espècie activa i inactiva
 (Esquema 2):¹⁷¹⁻¹⁷⁴



Esquema 2. Concepte general de polimerització viva (LRP)

Si la constant d'equilibri per l'activació del procés (k_{act}) és petita, llavors la concentració de radicals és petita inclús si la concentració de l'espècie inactiva (PX) es gran.

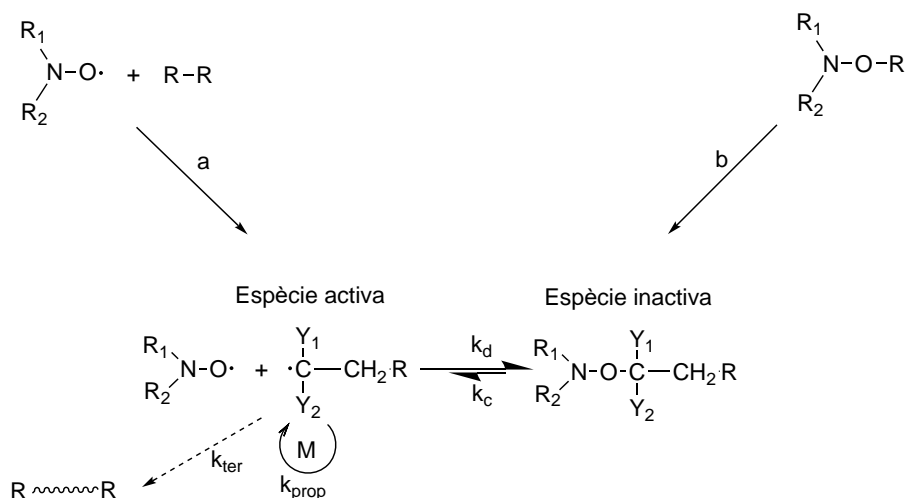
$$[P\cdot] = K_{act} \frac{[PX]}{[X]}$$

Així doncs, en el procés, l'espècie inactiva es dissocia en l'espècie activa i l'espècie X. El radical generat es pot propagar o simplement recombinar-se amb X per tornar a donar l'espècie inactiva. Com que les espècies radicalàries es troben majoritàriament com a espècies inactives, la concentració de radicals es tan petita que la etapa de terminació es molt poc probable o negligible. Com a conseqüència de la existència d'aquest equilibri, després del consum total del monòmer existeix la possibilitat de creixement de les cadenes. En el moment que es torna a afegir el mateix monòmer o un altre de nou, les espècies inactives s'activen fins a la nova consumpció del monòmer.

3.3. Polimerització mitjançant nitròxids (NMP)

De l'ampli rang de tècniques de polimerització radicalària controlada, una de les més populars en aquest camp és la polimerització mitjançant nitròxids (NMP) descrita a partir dels treballs de Georges¹⁷⁵ i de Rizzardo i Solomon,¹⁷⁶ en el quals s'utilitzaven nitròxids i els seves alcoxiamines derivades com radical estable o desactivador per al control de la polimerització.^{177,178} Rizzardo i Solomon van patentar per primer cop l'ús de nitròxids i alcoxiamines com a una via de control de la polimerització radicalària de diversos monòmers com els acrilats i els estirènics¹⁷⁹. El primer exemple d'aquesta tècnica va ser la polimerització del l'estirè en massa emprant peròxid de benzoïl (BPO) o 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) com a iniciadors en combinació amb (2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il)oxil (TEMPO) com a radical nitròxid (**Esquema 3a**).^{180,181} A més d'aquest sistema bicomponent, també es va descriure la iniciació unimolecular, en la que l'iniciador descomposa donant lloc al radical nitròxid (**Esquema 3b**).¹⁸¹⁻¹⁸³

El mecanisme de la polimerització mitjançant nitròxids esta basat en la reacció de terminació reversible entre el macroradical en creixement i el radical nitròxid, que actua com a agent de control, per produir una macroalcoxiamina que es la espècie predominant en l'equilibri. D'aquesta manera, la presència majoritària de la macroalcoxiamina redueix la concentració de macroradicals en creixement, fent que les reaccions de terminació sigui negligibles.



Esquema 3. Mecanisme de NMP. Iniciació amb un sistema bicomponent (a) i un sistema monocomponent (b).

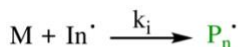
Principalment, els monòmers que s'han polimeritzat per aquesta tècnica han sigut estirènics en condicions de temps llargs i temperatures elevades. També s'ha descrit la polimerització d'altres monòmers com les acrilamides, acrilonitrils i els 1,3-dièns.^{184,185} No obstant això, el gran repte d'aquesta tècnica és la dificultat de controlar la polimerització els monòmers derivats del metacrilat, degut a l'abstracció de l'hidrogen en posició β pel nitroxid.^{155,179}

3.4. Polimerització reversible d'addició-fragmentació (RAFT)

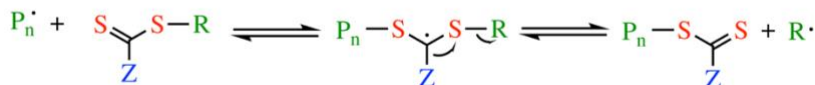
La polimerització reversible d'addició-fragmentació (RAFT) fou descrita per primer cop per Moad, Rizzardo i Thang al 1998.¹⁸⁶ A diferència d'altres tècniques com NMP o l'ATRP, que es basen en una terminació reversible dels radicals en propagació, la RAFT es basa en la reacció de transferència de cadena per tal d'aconseguir l'equilibri d'activació-desactivació.¹⁸⁷

S'utilitzen compostos tiocarbonílics ($Z-C(=S)S-R$) com a agents de transferència de cadena i també es necessari un iniciador radicalari extern, com els emprats en una polimerització radicalària convencional. El mecanisme de la polimerització per RAFT es descriu a l'esquema 4. La iniciació comença amb la descomposició de l'iniciador per a formar la primera espècie radicalaria propagant (P_n^\cdot). Seguidament, aquesta espècie reacciona amb el compost tiocarbonílic per a formar un radical intermedi, el qual es fragmenta per a donar un altre compost tiocarbonílic i un nou radical (R^\cdot) mitjançant processos d'equilibri. Aquest radical pot reaccionar amb un altre monòmer per a formar una altre radical propagant (P_m^\cdot) en una etapa de reiniciació. A continuació s'estableix l'equilibri d'activació-desactivació mitjançant la reacció de transferència de cadena entre les cadenes en propagació (P_n^\cdot/P_m^\cdot) i les inactives.^{188,189}

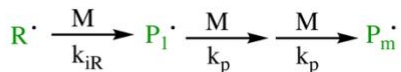
Font de radicals



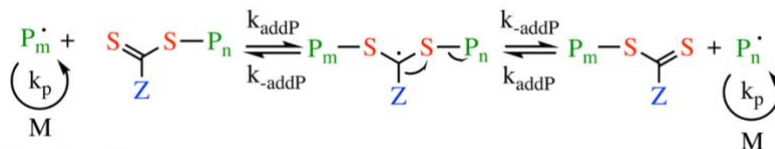
Iniciació



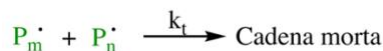
Reiniciació



Equilibri Principal



Terminació



Esquema 4. Mecanisme de polimerització per RAFT.

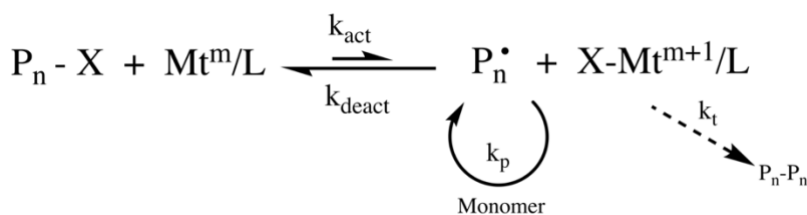
Des del punt de vista experimental, les reaccions de polimerització RAFT es duen a terme sota condicions molt similars a les polimeritzacions radicalàries convencionals, amb la excepció de la presència del CTA. Un altre avantatge és la gran varietat de monòmers polimeritzables (metacrilats, acrilats, estirens, acrilamides, metacrilamides, èsters vinílics, diens)¹⁹⁰, així com de dissolvents (incloent medi aquos) i temperatures de polimerització (-15 °C a 180 ° C)¹⁹¹⁻¹⁹³ que es poden emprar. També cal destacar la gran tolerància del mètode a la presència de grups funcionals (-OH, -NR₃, -COOH, -CONR₂).¹⁹⁴ A més a més, el control que proporciona el mètode de polimerització amplia la possibilitat d'arquitectures polimèriques¹⁹⁵(copolímers de bloc¹⁹⁶, estrelles¹⁹⁷, bioconjugats¹⁹⁸, etc.) i un bon control del pes molecular.¹⁹⁹ El principal problema que presenta el mètode es que molts d'agents de RAFT no es troben disponibles comercialment i s'han de sintetitzar.

3.5. Polimerització radicalària per transferència d'àtoms (ATRP)

L'any 1995 va ser el primer cop que es va descriure un nou mètode de polimerització radicalària controlada anomenada polimerització radicalària per transferència d'àtom (ATRP)^{200,201}. Matyjaszewski va descriure la polimerització d'estirè emprant clorur d'1-feniletíl com a iniciador i un complex de Cu^I i 2,2'-bipiridina com a catalitzador, obtenint distribucions de pesos moleculars estretes i un bon control del pes molecular. A diferència de les altres tècniques esmentades anteriorment, com NMP i RAFT, el mecanisme de la ATRP consisteix en l'ús de la transferència d'àtoms catalitzada per un metall per a la generació de radicals en comptes de l'escissió homolítica provocada tèrmicament.

3.5.1. Fonaments basics de la tècnica

El mecanisme general de la ATRP es basa en un equilibri entre les cadenes radicalàries en creixement o actives i les espècies inactives procedents de l'iniciador o el final de cadena (**Esquema 5**).



Esquema 5. Mecanisme de polimerització per ATRP.

Aquestes espècies actives (P_n^\bullet) es generen mitjançant un procés redox reversible catalitzat pel complex d'un metall de transició (M_t^m/L), el qual experimenta una oxidació d'un electró juntament amb l'abstracció de l'àtom del halogen de l'espècie inactiva (P_n-X) per formar el complex metàl·lic en un estat d'oxidació superior ($X-M_t^{m+1}/L$). Els radicals generats reaccionen reversiblement amb els complexos metàl·lics oxidats desactivants ($X-M_t^{m+1}/L$), per a formar les espècies inactives i el complex metàl·lic en l'estat d'oxidació inicial (M_t^m/L). El creixement de la cadena de polímer es produeix per reacció de les espècies actives, generades de forma intermitent, amb el monòmer, de la mateixa manera que en una polimerització radicalària convencional. Així doncs, la velocitat de polimerització R_p es pot expressar segons:

$$R_p = k_p[R^\bullet][M]$$

Essent k_p , la constant de velocitat de la polimerització radicalària convencional, $[M]$ la concentració de monòmer i $[R^\bullet]$ la concentració de radicals. En ATRP, la R_p ve condicionada per la posició de l'equilibri, que

determina la concentració de radicals. Aquesta dependència es pot expressar a partir de

$$K_{ATRP} = \frac{k_{act}}{k_{desact}} = \frac{[R^*][XCu^{II}L]}{[RX][Cu^I L]}$$

$$R_p = R_p[M]K_{ATRP} \frac{[RX][Cu^I L]}{[XCu^{II}L]}$$

La posició de l'equilibri depèn de la facilitat de dissociació de l'enllaç R-X de l'iniciador, la tendència de l'halogen a ser reduït pel complex de Cu i l'afinitat de l'halur per coordinar-se al Cu en el seu estat d'oxidació superior. Conèixer l'activitat real d'un catalitzador per la polimerització d'un monòmer determinat implica quantificar la K_{ATRP} del sistema.

L'equilibri no només determina la velocitat de polimerització, sinó també el grau de control de la reacció. El complex Cu^I/L ha de ser prou actiu per trencar l'enllaç C-X de l'iniciador (k_{act}) i el complex $X-Cu^{II} L$ ha de reaccionar ràpidament amb les espècies actives per formar les espècies inactives (K_{des}). La ràpida desactivació per transferència d'halogen afavoreix que el creixement de totes les cadenes tingui lloc a la mateixa velocitat. Cal desplaçar l'equilibri cap a les espècies inactives (C-X) per tal de mantenir una baixa concentració de radicals i per tants, de minimitzar les reaccions de terminació ($k_{act} \ll k_{des}$). Les dos constants, però, han de ser prou grans per mantenir un intercanvi ràpid i aconseguir un bon control de la reacció. Els factors que governen aquest equilibri són el sistema catalític (metall i lligand), el monòmer i l'iniciador, important per assegurar la iniciació completa a les primeres etapes, el dissolvent i la temperatura.

El metall més utilitzat i estudiat per aquesta tècnica és el coure^{200,202}, encara que es poden trobar exemples d'altres exemples com ruteni^{201,203}, ferro²⁰⁴⁻²⁰⁷, níquel^{208,209}, pal·ladi²¹⁰, cobalt²¹¹ i rodi²¹² amb diferents lligants.

3.5.2. Monòmers

La tècnica d'ATRP té un gran avantatge respecte a altres tècniques de polimerització controlada per la seva capacitat de polimeritzar un ampli ventall de monòmers: estirènics, (meta)acrilats^{203,213-217}, (meta)acrilamides^{216,218,219}, diens²²⁰, i acrilonitrils^{221,222} (**figura 5**). Sota condicions fixades, amb els mateixos catalitzador, lligand, temperatura i solvent, cada monòmer té una única constant d'equilibri de transferència d'àtoms ($K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$). Donat que el producte de k_p i la constant d'equilibri determina la velocitat de polimerització, per a valors de K_{ATRP} baixos, l'ATRP es donarà lentament i pel contrari, per a valors de K_{ATRP} alts, es generarà una alta concentració de radicals que provocarà una alta proporció de reaccions de terminació. D'altra banda, la formació d'elevades quantitats de complex desactivant, pot produir el desplaçament de l'equilibri cap a espècies inactives.²²³ Així doncs, per a cada monòmer cal trobar les condicions adequades per a mantenir el control de l'equilibri durant la polimerització.

En termes generals, els valors de les constants d'equilibri són menors per a alguns monosubstituïts que per a disubstituïts ($MA < MMA$). Així mateix, s'observa una disminució de la reactivitat depenent del substituent en l'ordre $CN > Ph > C(O)OR > C(O)NR_2 > COC(O)R$. Així doncs, l'ordre de les constant d'equilibri (K_{eq}) en ATRP es el següent: acrilonitrils > metacrilats > estirè ~ acrilats > acrilamides > clorur de vinil > vinil acetat.

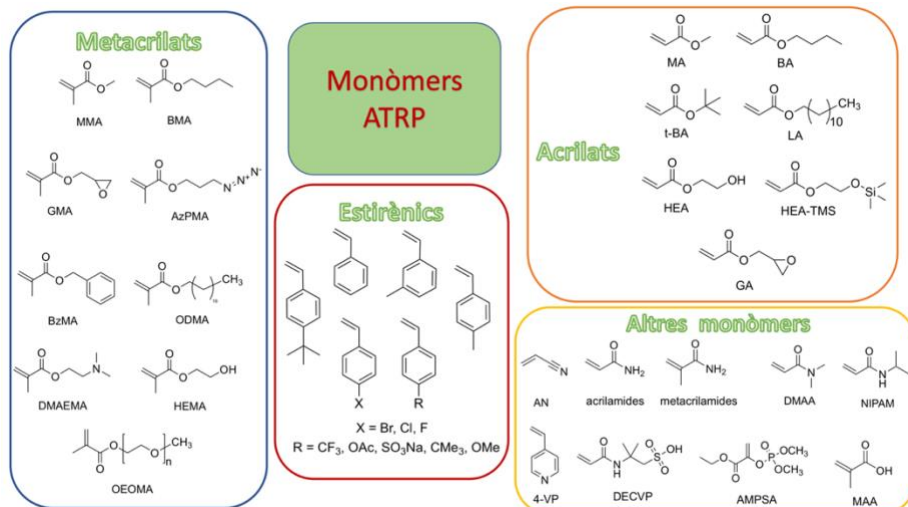


Figura 5. Estructura dels monòmers polimeritzats mitjançant ATRP.

3.5.3. Lligands

Un altre factor molt important en l'equilibri per la que tingui lloc la polimerització ATRP és el lligand. El seu paper principal és la solubilització del metall de transició en el dissolvent emprat, reajustant el potencial redox i la halogenofilitat del centre metàl·lic, amb la formació d'un complex amb una reactivitat adequada per la transferència de d'àtom.²²⁴ El lligand ha de tenir una forta afinitat amb el metall de transició i permetre l'expansió de coordinació i la selectivitat en la transferència d'àtom sense que es produeixin altres reaccions. Dels lligands que podem trobar per complexar els metalls emprats i que compleixin els requisits necessaris en les reaccions d'ATRP destaquen els lligands amina i fosfina, entre d'altres (ciclopentadienil, indenil, etc.).

Els més utilitzats són els lligands amina, degut als bons resultats que proporcionen en els cas de reaccions amb coure com a catalitzador, a diferència dels lligands que contenen sofre, oxigen o fòsfor (**figura 6**).²²⁴

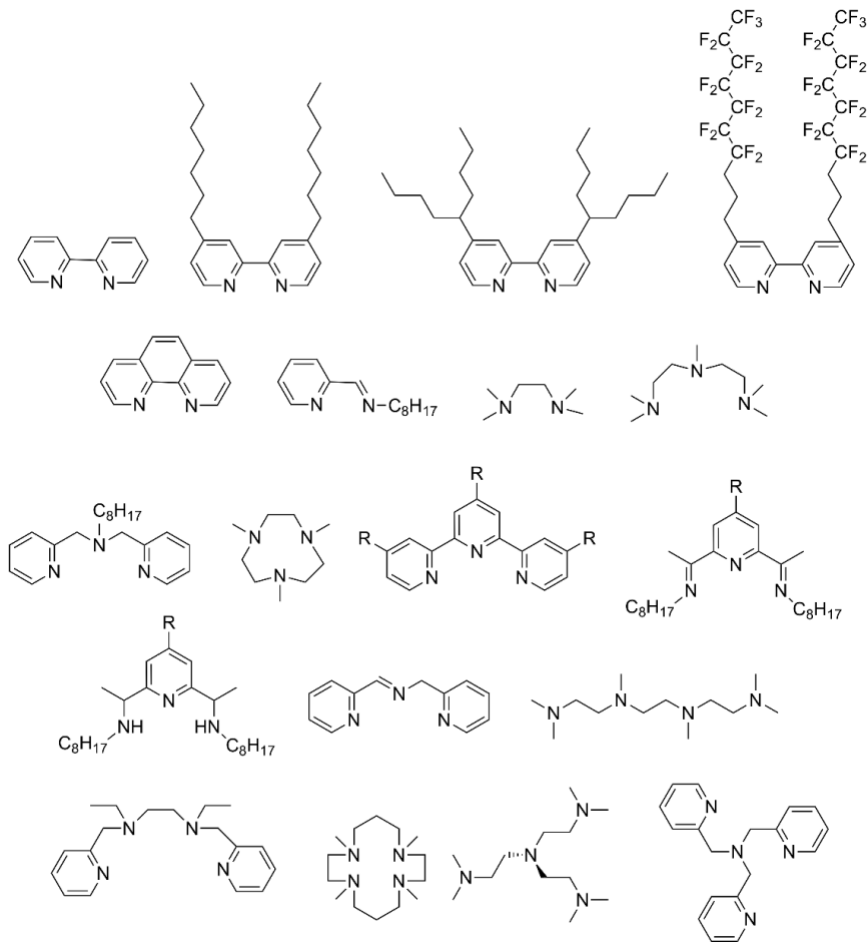


Figura 6. Estructura dels lligands amina utilitzats en reaccions d'ATRP emprant Cu.

En termes generals, s'observa que un major nombre de punts de coordinació augmenta l'activitat del lligand. L'activitat disminueix en l'ordre: R₂N- ~Py- > R-N= > Ph-N= > Ph-NR i es major per sistemes pont i cíclics que per a sistemes lineals.

Els lligands de fòsfor han estat emprats en sistemes ATRP amb metalls com ruteni^{201,203}, reni²²⁵, ferro^{204,205}, rodi^{214,226}, níquel^{208,227} i pal·ladi²¹⁰, però no amb coure, el metall més utilitzat. Per a metalls com el ruteni també han sigut utilitzats lligands com el ciclopentadienil, indenil i el 4-isopropiltoluè.^{228,229} Per a metalls com el ferro, s'han emprat lligands com els 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazole-2-ilidè (PriIm)²³⁰ o lligands que contenen àtoms d'oxigen com els fenols o àcids carboxílics.^{231,232}

3.5.4. Iniciadors

Els iniciadors en les polimeritzacions controlades tenen un paper molt important en la determinació del nombre de cadenes polimèriques en creixement. En les reaccions d'ATRP, els iniciadors més emprats són els halurs d'alquil amb substituents activants en el C en α , com grups carbonil o aril (RX). També es poden emprar compostos polihalogenats com el CCl₄ o compostos amb enllaços R-X dèbils com N-X, S-X i O-X, per exemple, clorur de p-toluensulfonil. Des del punt de vista de l'estructura de l'iniciador, els factors més importants que determinen la seva activitat són el caràcter de grup sortint de X, es a dir, la força d'enllaç C-X i l'estabilitat del radical format, és a dir, el grau de substitució del radical i la capacitat d'estabilització del radical dels substituents en α . La figura 7 mostra les constant d'equilibri per diferents iniciadors.²³³⁻²³⁵

Com ja s'ha comentat, l'equilibri en ATRP involucra el trencament homolític de l'enllaç C-X i per tant l'energia de dissociació d'aquest enllaç, la tendència de l'halogen per ser reduït pel complex de Cu (halogenofiliciti) i l'afinitat de l'halur per coordinar-se amb el Cu en el seu estat d'oxidació més elevat (halidofiliciti) determinaran l'eficiència de l'iniciador. Així doncs, en general els bromurs d'alquil són més reactius que els clorurs, donada la seva menor energia de dissociació. Encara que els iodur tenen una menor energia de dissociació que bromurs i clorurs,²³⁶ mostren poca

afinitat cap al Cu (el CuX_2 es termodinàmicament inestable) i a més a més, són sensibles a la llum, amb els inconvenients que això comporta.

Pel que fa a l'estabilitat del radical, els radicals terciaris són més estables que els secundaris i aquests que els primaris donat l'efecte inductiu electrodonador dels grups R, per exemple, el 2-bromopropionitril és aproximadament 3 vegades més actiu que el bromoacetnitril. El radical també es pot estabilitzar per deslocalització per ressonància. La presència d'un grup carbonil, nitril o aril proporciona una estabilització addicional i s'observa l'ordre d'activitat decreixent nitril > ester > benzil > amida. La presència de dos grups estabilitzants, com en el cas de l'ester fenilacètic, augmenta encara més l'estabilització del radical i l'activitat del compost.

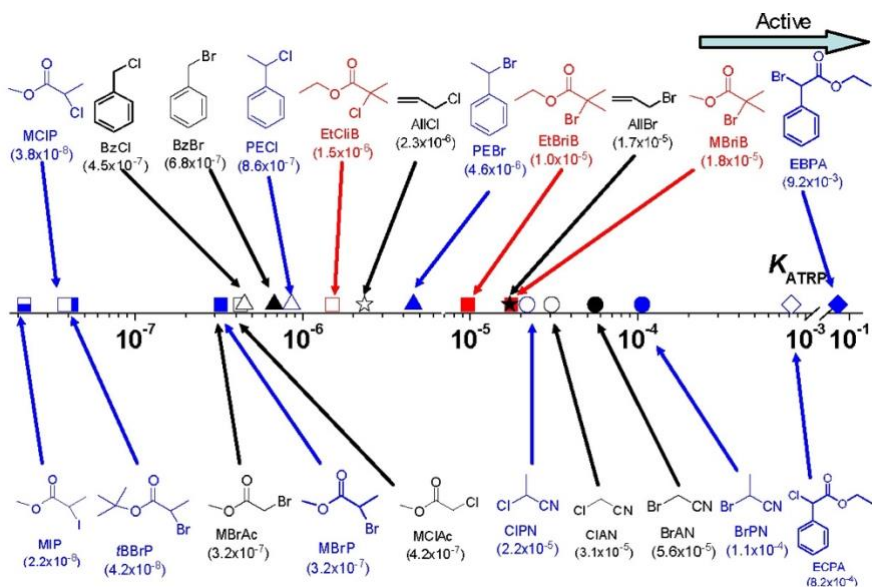


Figura 7. Constants d'equilibri (K_{ATRP}) de diferents iniciadors emprats en ATRP amb Cu(I)X/TPMA ($X = \text{Br}$ o Cl) en acetonitril a 22°C .²³⁷

Els iniciadors esmentats fins ara son compostos de baix pes molecular. No obstant això, quan en una macromolècula s'introdueix part estructural d'un iniciador és converteix en un macroiniciador que pot ser emprat per sintetitzar copolímers de bloc o d'empelt.

3.5.5. Solvents

La polimerització ATRP s'ha dut a terme en massa, solució, o sistemes heterogenis (ex. emulsió, suspensió,...). Així mateix, ha estat descrita emprant una ampli ventall de dissolvents: benzè, toluè, anisol, difenil èter, acetat d'etil, acetona, dimetil formamida (DMF), alcohol, aigua, carbonat d'etilè (EC) o diòxid de carboni entre d'altres.²³⁸ Per a escollir un bon dissolvent s'ha de tenir en compte que ha de minimitzar les reaccions de transferència i que no ha de donar lloc a possibles interaccions amb el sistema catalític com l'enverinament del catalitzador o d'altres reaccions secundaries.^{239,240}

3.5.6. Variants de la tècnica de polimerització per transferència d'àtoms

L'ATRP anomenada convencional o normal presenta limitacions com l'ús del Cu(I), el qual és sensible a l'aire i pot generar problemes en l'etapa de la iniciació que provoquen terminació bimolecular. Així, l'any 1995 va sorgir el *Reverse ATRP* o ATRP inversa²⁴¹ per tal de resoldre aquests problemes, que utilitza complexes de Cu(II)-X₂/L i un agent proveïdor de radicals, normalment AIBN.²⁴² L'iniciador radicalari convencional genera una certa quantitat de radicals (I·) que absteuen l'halogen del complex per formar l'espècie desactivant (I-X) i simultàniament formen l'activador

convencional de l'equilibri principal de l'ATRP.^{243,244} La combinació de l'ATRP convencional i ATRP inversa és denominada *simultaneous reverse and normal initiation* (SR&NI), tècnica combinada en la que l'iniciador radicalari convencional s'incorpora al polímer, fet que dificulta la síntesi de copolímers de bloc. La tècnica anomenada *Activators regenerated by electron transfer* (ARGET) utilitza agents reductors com 2-etilhexanoat d'estany, glucosa²⁴⁵ o àcid ascòrbic²⁴⁶ per regenerar les espècies actives a partir del Cu(II) que es forma inevitablement en les reaccions de terminació. D'aquesta manera es pot reduir la quantitat de Cu fins al nivell de ppm en la tècnica anomenada la regeneració contínua de l'activador (ICAR).²⁴⁷ L'addició d'agents reductors també pot ajudar a eliminar oxigen i d'altres impureses del medi de reacció.

En la tècnica agent reductor i activador suplementari (SARA ATRP) s'utilitzen metalls en el seu estat elemental per la recuperació de les espècies actives, en general Cu(0) que pot actuar comproporcionant amb espècies de Cu^{II}, per a generar espècies actives de Cu^I.²⁴⁸ També s'han utilitzat altres metalls en aquesta tècnica com zinc, magnesi, ferro i plata.²⁴⁹ Un altre mecanisme molt similar al de SARA ATRP, es el *single-electron-transfer living radical polymerization* (SET-LRP)²⁵⁰ que utilitza Cu⁰ com a catalitzador. Aquest catalitzador actua com a donador i l'halur actua com a acceptor d'electrons, formant l'espècie activa radicalària i les espècies de Cu(I). Aquest Cu(I) desproporciona formant Cu(0) i Cu(II).

Actualment existeix una controvèrsia sobre quin és el mecanisme en aquests casos i no existeix consens sobre el mecanisme real.²⁵¹

Finalment cal esmentar que també presenta gran interès explorar la possibilitat de controlar aquest mecanisme general d'ATRP mitjançant d'altres eines de manera semblant a com ho fan els agents reductors. Els mètodes electroquímics anomenats ATRP controlat electroquímicament

(*e*ATRP)^{252–254} ofereixen la possibilitat de controlar la concentració de les espècies catalítiques redox ajustant diferents paràmetres com el corrent aplicat, el potencial i la carrega.²⁵⁵ La llum es també un factor extern utilitzat per controlar les reaccions d'ATRP donant lloc a la tècnica d'ATRP controlada fotoquímicament (*photo*ATRP). El control espai-temporal que permet la ATRP fotoinduïda es un avantatge molt interessant a l'hora de dissenyar el creixement de la cadena polimèrica. Donat que els complexos de Cu(II) són actius fotoquímicament, les espècies de Cu(I) es poden regenerar també fotoquímicament i les primeres publicacions sobre aquest mètode descriuen els fotoiniciadors convencionals que es poden trobar a ATRP convencionals,^{256–259} evolucionant fins al punt d'emprar catalitzadors de coure a nivells de ppm i en absència de fotoiniciador.²⁶⁰

3.5.7. FotoATRP organocatalitzada

Com ja s'ha comentat en els capítols anteriors, la presència de metalls en el polímer, encara que sigui a nivell de traces, es un inconvenient per moltes aplicacions. A mes a mes, en el context de la sostenibilitat en polímers, el desenvolupament de metodologies de polimerització lliures de metalls es una de les alternatives que desperta mes interès. En aquest sentit, s'ha desenvolupat l'ATRP en absència de metalls de transició, amb tècniques anomenades ATRP sense metalls (MF-ATRP)²⁶¹, ATRP organocatalitzada (O-ATRP)²⁶² o photoinduced electron transfer ATRP (PET-ATRP).²⁶³ Aquestes tècniques són molt atractives degut a la facilitat de purificació, la toxicitat reduïda i la diversitat d'aplicacions dels polímers obtinguts.^{263,264}

A diferència de la ATRP convencional, en aquests casos l'activació es produeix per irradiació i es poden emprar diferents fonts, des de senzilles làmpades fluorescents fins a LEDs de longitud d'ona específica o en alguns casos llum natural. Entre els avantatges que ofereix aquesta tècnica no només es troba el control espai-temporal de la polimerització, sinó també el fet de que te lloc a temperatura ambient i que es pot modular la intensitat de la llum i variar la seva longitud d'ona.

Entre els organocatalitzadors utilitzats en la fotoATRP destaquen les fenotiazines, els hidrocarburs aromàtics, les fenazines, les fenoxazines i els carbazoles. La polimerització te lloc mitjançant un cicle de quenching oxidatiu com l'esquematitzat a la **Figura 8**. La fotoexcitació del catalitzador condueix a un catalitzador excitat que es capaç de reduir l'halur d'alquil via un quenching oxidatiu, generant l'especia activa que dona lloc a la propagació de la polimerització, donant lloc a un catió radical i un halur. La desactivació te lloc quan el complex del catió radical i l'halur es prou oxidant respecte a la cadena en propagació per regenerar l'halur d'alquil i el catalitzador en l'estat fonamental.

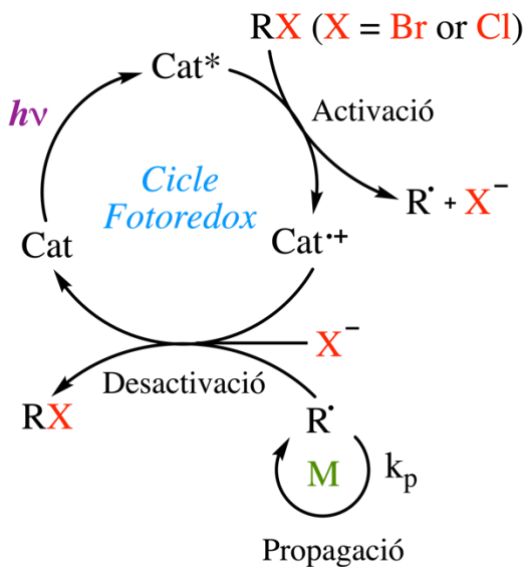


Figura 8. Mecanisme proposat per a ATRP fotoinduída en presència d'organocatalitzadors.

Les fenotiazines (**figura 9**) són uns dels organocatalitzadors més emprats en fotoATRP. El primer exemple descrit a la literatura fou la polimerització del MMA, BnMA i DMAEMA emprant Ph-PTZ utilitzant una font d'irradiació de 380 nm.^{265, 266} Aquesta fenotiazina presenta una forta absorció a la regió del visible i això comporta que pot catalitzar ATRP fotoinduída amb llum visible de LEDs a 392 nm amb un valor de coeficient d'absorció de $95 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en THF (**figura 10**).²⁶⁷

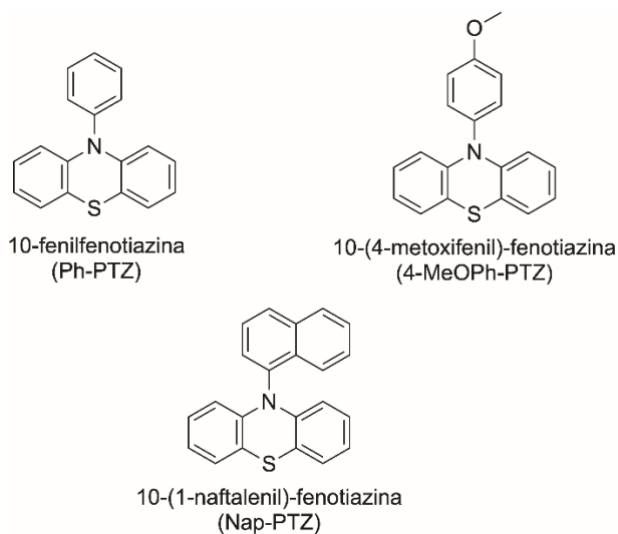


Figura 9. Diferents estructures de fenotiazines emprades a la FotoATRP organocatalitzada.

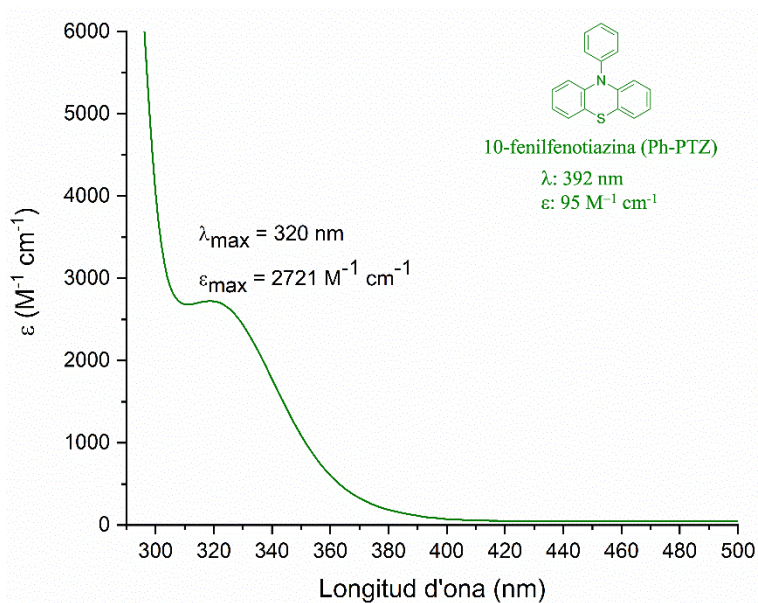


Figura 10. Espectre UV-Visible de la Ph-PTZ en THF ($c = 0,116 \text{ mM}$).

3.6. Resultats i Discussió

3.6.1. Homopolimerització de MMA mitjançant ATRP convencional

Com ja s'ha comentat, l'ATRP pot ser utilitzada per polimeritzar un ampli rang de monòmers com els estirènic, els metacrilats, o les acrilamides, etc. En el cas dels metacrilats, el seu gran interès deriva de la possibilitat de polimeritzar monòmers amb diverses funcionalitats que permeten variar les propietats específiques del polímer final. Inicialment, es va estudiar l'homopolimerització mitjançant ATRP del MMA. La reacció es va dur a terme amb el complex catalític CuBr/HMTETA amb EBiB com a iniciador a 90° C durant 4 hores.^{84, 147} Els resultats de les polimeritzacions es presenten a la taula 1. La conversió es va calcular per RMN de ¹H a partir de la relació dels senyals del grup metil del monòmer a 3,75 ppm i de la cadena polimèrica a 3,60 ppm. El pes molecular es va determinar mitjançant RMN de ¹H a partir de la integració del senyal del metilè de l'iniciador a 4,09 ppm i del senyal del metil unit a O de la unitat repetitiva a 3,60 ppm. També es va determinar mitjançant SEC, obtenint-se valors més elevats en tots els casos emprant aquesta tècnica. Quan es va utilitzar una relació [MMA]/[EBiB]/[CuBr]/[HMTETA] = 60/1/1/1 es va observar que la reacció arribava a una conversió del 96% i a un valor de Đ = 1,60 (**reacció 1**). Aquest valor és concordant amb altres sistemes similars descrits a la literatura i indica que en aquestes condicions no existeix un bon control del pes molecular.

Aquest comportament es pot explicar bé per una etapa d'iniciació ineficient o bé per un procés de desactivació lent⁵. La iniciació ineficient es pot evitar amb l'ús d'un iniciador amb una etapa d'iniciació més ràpida i el procés de desactivació es pot fer més efectiu amb una petita addició de la forma oxidada del catalitzador (CuBr₂) amb l'objectiu de disminuir la desactivació en els sistemes de ATRP.⁶

Taula 1. Estudi de la reacció d'homopolimerització de MMA mitjançant ATRP.^a

Reacció	[CuBr]/[HMTETA]	conv (%) ^b	$M_n^{\text{teòric}}$	M_n^{RMN}	M_n^{SEC}	\mathcal{D}
			(g/mol) ^c	(g/mol) ^d	(g/mol)	
1	1/1	96	6000	5600	7400	1,60
2	1/0,5	84	5200	5400	5600	1,72
3	0,5/1	99	6100	5900	8000	1,43
4	0,5/0,5	97	6000	5700	7900	1,35
5	2/2	99	6100	5800	8400	1,65

^aTotes les reaccions van ser dutes a terme amb un grau de polimerització fixat de 60 en toluè a una temperatura de 90 °C durant 4 hores. ^bLa conversió es va calcular mitjançant RMN de ¹H a partir de la relació de la integració dels senyals del grup metil del monòmer a 3,75 ppm i de la cadena polimèrica a 3,60 ppm $M_n^{\text{teòric}} = [M]_0/[I]_0 \times \text{conversió} \times PM_{\text{monòmer}} + PM_{\text{iniciador}}$. ^cPes molecular mitjà en número calculat mitjançant RMN de ¹H a partir de la integració dels senyals del metilè de l'iniciador a 4,09 ppm i del metil unit a O de la unitat repetitiva a 3,60 ppm.

Com s'ha comentat anteriorment, el control del pes molecular es pot aconseguir variant la relació lligand/Cu.⁷⁻¹⁰ Al disminuir la proporció del lligand (**reacció 2**), la conversió disminueix al 84%. Aquest fet es degut a que es forma una menor quantitat de complex catalític i per tant, la velocitat de polimerització (R_p) és menor. En el cas contrari, un excés de lligand pot augmentar la possibilitat de que es produeixi transferència de cadena cap al lligand, la qual hauria de disminuir la R_p i disminuir la conversió.¹¹ Tot i així, en augmentar la proporció de lligand (**reacció 3**) la conversió és pràcticament completa, al contrari de l'esperat. Tanmateix, al disminuir la proporció de [CuBr] i [HMTETA] respecte al monòmer (**reacció 4**), no es va observar cap variació de la conversió però sí de la dispersitat (1,35). També es va augmentar la proporció de complex catalític, obtenint resultats similars al cas anterior, excepte pel que fa la dispersitat que va augmentar (**reacció 5**). Totes aquestes observacions son concordants amb els resultats descrits a la literatura i posen de manifest que els millors resultats s'obtenen emprant una relació [CuBr]/[HMTETA] = 0,5/0,5.

Els polímers sintetitzats es van caracteritzar per RMN de ^1H (**figura 11**) i es van observar els senyals esperats: un quadruplet a 4,09 ppm del grup metilè de l'iniciador; un singlet a 3,60 ppm corresponent al grup metil de la unitat repetitiva; un singlet a 1,81 ppm associat al grup metilènic; un singlet a 1,64 ppm corresponent als dos grups metils de grup final de cadena; un singlet a 1,25 ppm corresponent als protons del grup metil; dos singlets a 0,83 ppm i a 1,03 ppm corresponents als protons del grup metil de la cadena principal.

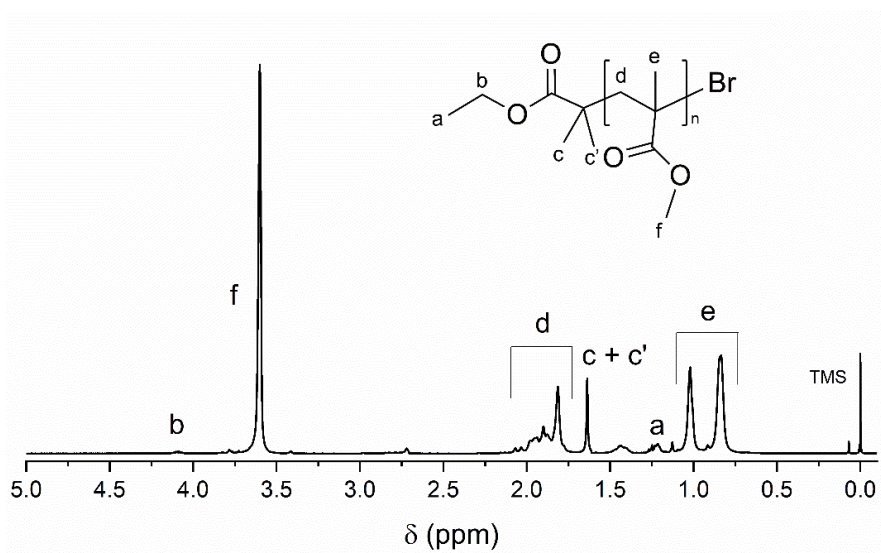
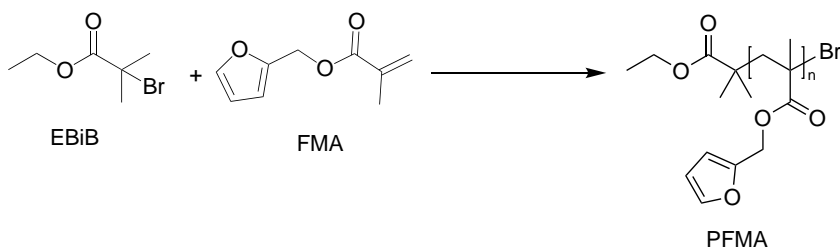


Figura 11. RMN de ^1H del PMMA obtingut mitjançant ATRP.

3.6.2. Homopolimerització de FMA mitjançant ATRP convencional i ATRP lliure de metalls

A continuació, es va estudiar la polimerització del metacrilat de furfural (FMA). La polimerització radicalària convencional del FMA condueix a polímers entrecruats fins i tot per graus de conversió molt baixos, a causa de les reaccions de transferència de cadena que involucren el protó làbil de la posició C5 de l'anell de furà.¹²⁻¹⁴ Utilitzant tècniques de polimerització controlades com l'ATRP, el FMA es pot polimeritzar de manera controlada evitant reaccions secundàries (**Esquema 4**).



Esquema 4. Reacció d'homopolimerització del FMA

Les reaccions de polimerització van ser dutes a terme emprant EBiB com a iniciador, CuBr com a catalitzador i HMTETA com a lligand i toluè com a dissolvent durant 20 hores, seguint el procediment descrit a la literatura²⁶⁸ i estudiat prèviament en el cas de la polimerització del MMA. Els resultats de les polimeritzacions es presenten a la **taula 2**.

Les reaccions van ser seguides per RMN de ¹H i per SEC. El valor de la conversió va ser de 54% per a una relació molar [FMA]/[EBiB]/[CuBr]/[HMTETA] = 60/1/1/1 a una temperatura de reacció de 70 °C (**reacció 1**). El pes molecular obtingut per SEC va ser similar al pes molecular teòric i es va obtenir un valor de dispersitat elevat (**Figura 12**). Per a temps de reacció curts es van obtenir conversions

menors, d'acord amb els resultats de la literatura²⁶⁹, i només es va observar un petit increment de la conversió per a temps més llargs, fet que indica que la reacció ha acabat a les 20h. Aquest fenomen s'observa en el cas de l'ATRP convencional, en la qual la concentració de catalitzador actiu disminueix i la desactivació predomina sobre la propagació a temps de reacció llargs. L'augment de la temperatura (**reacció 2**) comporta un augment de la conversió, obtenint-se un polímer d'alt pes molecular determinat mitjançant RMN de ¹H, amb una distribució de pesos molecular bimodal (**Figura 12**). Aquest comportament es pot atribuir a l'existència de una polimerització radicalària convencional, que pot tenir lloc a altes temperatures.

Taula 2. Estudi de la reacció d'homopolimerització de FMA per ATRP.^a

Reacció	[FMA]/[EBiB]/[CuBr]/	T (°C)	conv. (%) ^b	M _n ^{teòric} (g/mol) ^c	M _n ^{RMN} (g/mol) ^d	M _n ^{SEC} (g/mol) ^e	Đ
	[HMTETA]/[CuBr ₂]/[Ph-PHT]						
1	60:1:1:1:0:0	70	54	5600	5700	5600	2,30
2	60:1:1:1:0:0	90	61	6300	9700	-	-
3	60:1:0,1:0,1:0:0	70	18	2000	4700	6000	1,43
4	60:1:0,5:0,5:0:0	70	35	3700	4500	4700	1,59
5	60:1:0,5:0,5:0:0	80	61	6300	5400	7600	2,42
6	60:1:0,5:0,5:0,25:0	70	59	6100	5200	8200	2,58
7	100:1:0:0:0:0,1 ^f	25	22	3400	4500	5700	1,37
			52	9700	8500	15200	1,58
8	100:1:0:0:0:0,1 ^e	25	43	7700	5700	10000	1,56
			55	9000	7700	10300	1,75

^aLes reaccions van ser dutes a terme en toluè durant 20 hores. ^bConversió calculada per RMN de ¹H a partir de la relació de integracions dels senyals de la cadena polimèrica (4,90 ppm) i el monòmer (5,11 ppm). ^cCalculat a partir de la conversió i del grau de polimerització fixat ($M_n^{\text{teòric}} = DP_n \times \% \text{ conversió} \times PM_{\text{FMA}} + PM_{\text{EBiB}}$). ^dPes molecular mitjà en número (M_n) calculat per RMN de ¹H per la relació de les integracions del senyal del grup metilè de la unitat de furfural (4,90 ppm) i el senyal del grup metilè del iniciador (4,10 ppm). ^ePes molecular mitjà en número (M_n) determinat per SEC en THF utilitzant patrons de PMMA. ^fFont d'irradiació LED (393 nm, 2,5 mW/cm²), 8h ^gFont d'irradiació UV (365 nm, 4,9 mW/cm²), 8h.

Per a una reducció de la quantitat de CuBr i HMTETA en factors de 10 i de 2, es van obtenir conversions mes baixes i distribucions de pes molecular mes estretes (**reacció 3 i 4**). En incrementar la temperatura amb una menor quantitat de complex catalític es va observar un augment tant de la conversió com del valor de dispersitat (**reacció 5**). Com s'ha comentat, sovint s'afegeix una petita quantitat de desactivador (CuBr₂) per millorar el control del pes molecular, especialment per a conversions baixes. No obstant això, en aquest cas tant la conversió com la dispersitat van augmentar en addicionar CuBr₂ (**reacció 6**).

Com ja s'ha esmentat, l'ATRP convencional emprava metalls de transició normalment coure (I), en proporcions elevades. Aquest fet representa un desavantatge per a futures aplicacions biològiques i en microelectrònica i ha originat el desenvolupament de noves tècniques d'ATRP requereixen metalls de transició com a catalitzadors. En particular, la tècnica de la ATRP fotoinduïda és un mètode especialment rellevant, donat que permet realitzar les polimeritzacions a temperatura ambient, així com establir el seu control espai-temps.

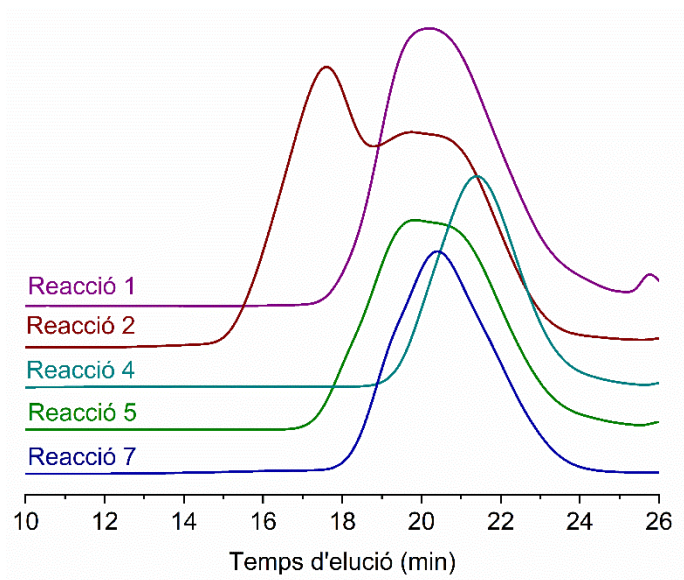


Figura 12. Cromatogrames de SEC de les reaccions de la taula 2.

No obstant això, existeixen pocs exemples de polimeritzacions de monòmers derivats de la biomassa mitjançant ATRP en absència de metalls i de la seva aplicació per a la síntesi de copolímers de bloc. En el nostre cas, es va estudiar la polimerització del FMA mitjançant ATRP fotoinduïda lliure de metalls emprant 10-fenilfenotiaziniazina (PTH) com a fotocatalitzador orgànic. La intensitat de la llum es un paràmetre important per a les polimeritzacions radicalàries controlades, degut a que intensitats elevades comporten polimeritzacions radicalàries convencionals que donen polímers d'alt pes molecular i dispersitat elevada. En el nostre estudi s'ha investigat la polimerització emprant una font d'irradiació de llum UV a 365 nm amb una intensitat de $4,9 \text{ mW/cm}^2$ i de llum LED a 393 nm amb una intensitat a $2,5 \text{ mW/cm}^2$ (**reaccions 7 i 8**). El valor de la conversió després de 4 hores de reaccio va ser del 43% i del 22% respectivament. Com era d'esperar de les propietats del fotocatalitzador, la reacció amb llum UV va ser més ràpida que amb la llum LED, no obstant això, la utilització de la llum amb altes intensitats va comportar dispersitats mes elevades.

Cal remarcar que en ambdós casos la reacció és més ràpida que en el cas de l'ATRP convencional, fins i tot a temperatura ambient.

Els homopolímers obtinguts són solubles en dissolvents orgànics convencionals d'acord a la absència de reaccions secundàries d'entrecreuament. L'espectre de RMN de ^1H presenta els senyals esperats a 7,41, 6,34, 6,37 ppm corresponents a l'anell furànic aromàtic. La relació d'integrals d'aquests senyals es 2:1, el que indica que les reaccions de transferència de cadena que involucren el protó de la posició del C5 son negligibles i que l'anell furànic no es veu afectat durant la polimerització. Es van observar els altres senyals esperats: a 4,90 ppm corresponents als protons del metilè de la cadena polimèrica, entre 2,00-1,60 ppm assignats als protons del metilè de la cadena polimèrica i entre 1,00-1,50 ppm corresponents als protons del grup metil. També es va observar el senyal a 4,12 ppm assignat als protons metilènics de l'iniciador. L'espectre de RMN de ^{13}C mostra els senyals del carbonil del grup ester a 177,1 ppm i dels carbonis de l'anell aromàtic entre 150,0-105,0 ppm. També apareixen els senyals dels carbonis metínic i metilènic de la cadena principal a 44,9 ppm i 45,2 ppm. Els senyals de l'iniciador es van observar a 14,1 ppm i 58,5 ppm, corresponents al fragment de l'etil i a 16,1 ppm corresponent als protons dels grups metil del fragment d'isobutiril.

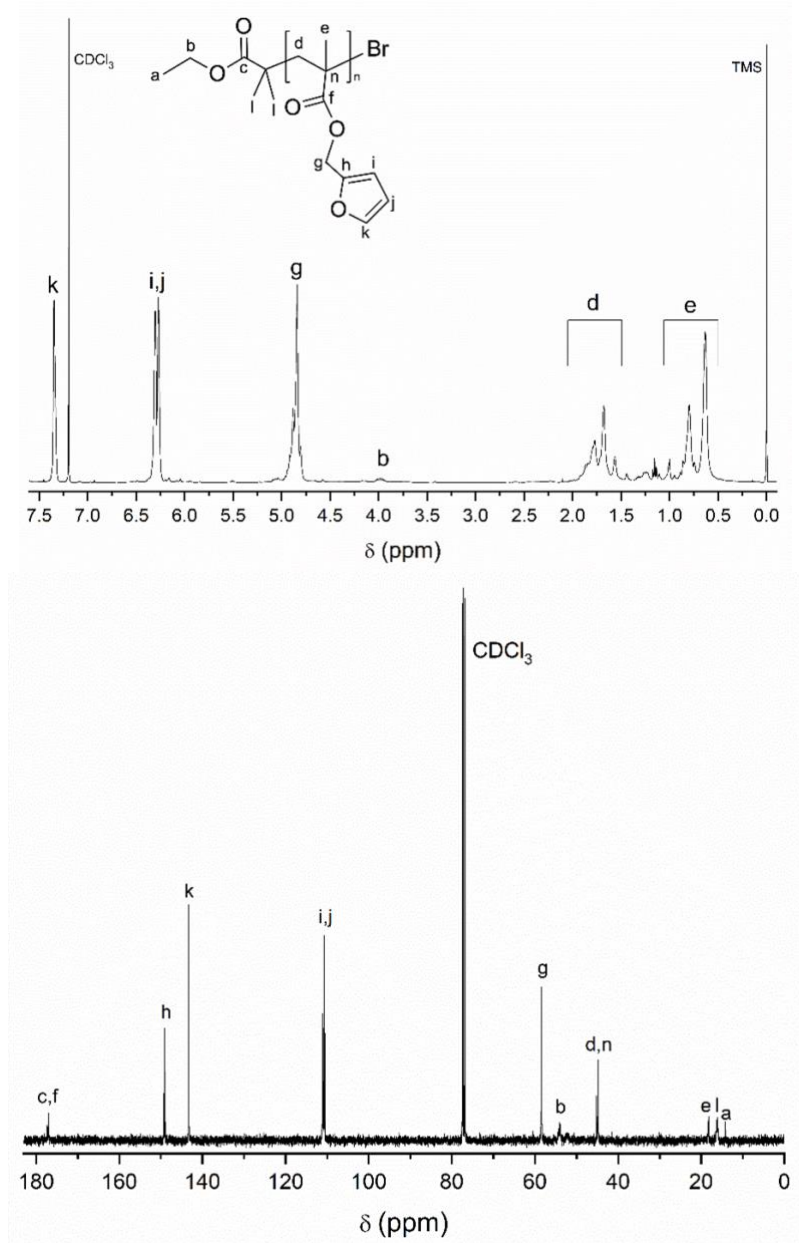
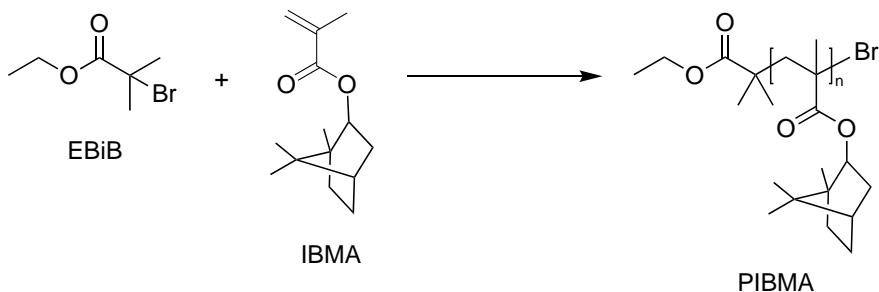


Figura 13. RMN de ^1H i ^{13}C de PFMA.

3.6.3. Homopolimerització de IBMA mitjançant ATRP convencional i lliure de metalls

Mitjançant ATRP convencional s'han polimeritzat altres monòmers metacrílics funcionalitzats. Una font potencial de monòmers renovables són els terpens, els més comuns són els derivats del cítrics (D-Limonè) i dels residus de fusta (α -/ β -pirè). Els terpens comercials són funcionalitzats amb grups alcohol per posteriorment ser esterificats amb clorur de metacriloiil. El metacrilat d'isobornil és un monòmer procedent de l'arbre del *camforer*, de gran interès donades les propietats que presenta el polímer que se'n deriva. Així, es tracta de un polímer amb propietats hidrofòbiques amb grups laterals voluminosos que afecten la mobilitat de la cadena i modifiquen el valor de la temperatura de transició vítria.



Esquema 5. Reacció de homopolimerització del IBMA

A la literatura es troben algunes referències sobre la homopolimerització del IBMA emprant ATRP convencional i SET-LRP en sistemes bifàsics DMSO/H₂O¹⁵. En aquest estudi, la polimerització del IBMA es va dur a terme utilitzant el lligand PMDETA, donat que es el que es troba descrit a la literatura per aquest monòmer. Inicialment es va emprar una relació [IBMA]/[EBiB]/[CuBr]/[PMDETA] = 25/1/0,5/0,5, utilitzant toluè com a dissolvent i la reacció es va dur a terme durant 20 hores a 30 °C (**taula 3**,

reacció 1). L'evolució de les reaccions es van seguir mitjançant RMN de ^1H i SEC. La conversió es va calcular a partir de la relació d'integració dels senyals del metí directament enllaçat a O del éster del monòmer (4,72 ppm) i del mateix grup quan forma part de la unitat repetitiva del polímer (4,33 ppm). El valor de la conversió per la **reacció 1** va ser d'un 76% i el valor de dispersitat va resultar baix (**figura 14**). Els pesos moleculars determinats per SEC són similars als pesos moleculars teòrics. El pes molecular no es va poder calcular mitjançant RMN de ^1H pel solapament dels senyal dels protons de l'iniciador amb els de la resta de la cadena polimèrica.

Amb les mateixes proporcions de catalitzador i la mateixa temperatura, la reacció es va dur a terme per a un grau de polimerització fixat de 50 i de 100. El valor de la conversió va ser del 92% per el grau de polimerització de 50 (**reacció 2**) i el pes molecular teòric i l'obtingut per SEC van ser concordants, amb una dispersitat baixa. Al incrementar el grau de polimerització fixat a 100 (**reacció 3**), es va obtenir un valor de conversió del 76% i els pesos moleculars teòrics i obtinguts per SEC van ser concordants, amb dispersitat baixa. Un augment de la temperatura de reacció a 50 °C va comportar un augment de la conversió fins al 92%, amb resultats semblants pel que fa a la concordança de pes molecular i dispersitat (**reacció 4**). A més a més, un augment de la proporció del complex catalític $[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}] = 1/1$ pel mateix grau de polimerització fixat de 100, va donar lloc també a un augment de la conversió fins al 92% a una temperatura de reacció de 30°C (**reacció 5**). El grau de polimerització fixat més elevat amb el qual es va treballar va ser de 200 amb la relació $[\text{CuBr}]/[\text{PMDETA}] = 0,5/0,5$ a la temperatura de reacció de 70 °C obtenint-se resultats semblants pel que fa a la conversió, els pesos moleculars i la dispersitat.

Taula 3. Estudi de la homopolimerització del IBMA per ATRP.^a

Reacció	[IBMA]/[EBiB]/ [CuBr]/[PMDETA]/[Ph-PHT]	T (°C)	conv. (%) ^b	M _n ^{teòric} (g/mol) ^c	M _n ^{SEC} (g/mol) ^d	<i>D</i>
1	25/1/0,5/0,5/0	30	76	4400	5400	1,28
2	50/1/0,5/0,5/0	30	92	10400	10600	1,25
3	100/1/0,5/0,5/0	30	76	17100	18900	1,19
4	100/1/0,5/0,5/0	50	92	20600	19700	1,15
5	100/1/1/1/0	30	92	20600	20800	1,20
6	200/1/0,5/0,5/0	70	93	41600	37600	1,14
7^e	100/1/0/0/0,1	25	82	18500	9500	1,62
8^f	100/1/0/0/0,1	25	53	12000	8800	1,43

^aLes polimeritzacions van ser dutes a terme en toluè com a dissolvent durant 20 h. ^dConversió calculada mitjançant RMN de ¹H a partir de la relació d'integracions dels senyals de la cadena polimèrica (4,33 ppm) i el monòmer (4,72 ppm). ^cCalculat a partir de la conversió i del grau de polimerització fixat ($M_n^{\text{teòric}} = DP_n \times \% \text{ conversió} \times PM_{\text{IBMA}} + PM_{\text{EBiB}}$). ^dPes molecular mitjà en número (M_n) determinat per SEC en THF utilitzant patrons de PMMA. ^bLa fotopolimerització va ser duta a terme en THF durant 8 hores amb una font d'irradiació UV (365 nm, 4,9 mW/cm²). ^eLa fotopolimerització va ser duta a terme en THF durant 24 hores amb una font d'irradiació LED (393 nm, 2,5 mW/cm²).

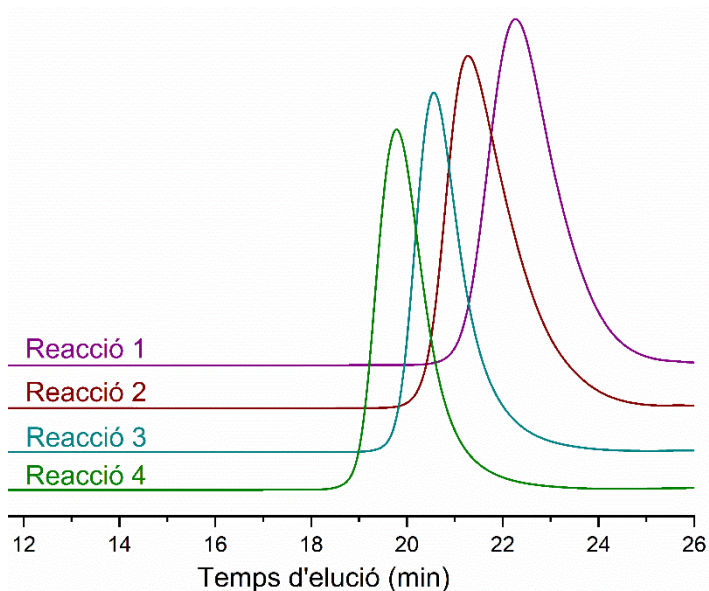


Figura 14. Cromatogrames de SEC de les reaccions de la taula 3.

La tècnica de polimerització de l'ATRP fotoinduïda emprada pel FMA es va utilitzar també per al IBMA. El mateix fotocatalitzador orgànic (PTH) i les mateixes fonts d'irradiació UV i LED es van emprar per realitzar les fotopolimeritzacions.

Les dues polimeritzacions (**reacció 7 i 8**) es van dur a terme a 25 °C i amb una relació $[IBMA]/[EBiB]/[Ph-PHT] = 100/1/0,1$. La **reacció 7** es va sotmetre a la font d'irradiació UV durant 8 hores i es va obtenir un valor de 82% de conversió. Per a la **reacció 8**, la font d'irradiació va ser LED i la conversió va ser del 53% també a 8 hores de reacció. Els pesos moleculars teòrics i calculats per SEC no van ser concordants i es van obtenir valors elevats de dispersitat en ambdós casos en comparació amb la polimerització tèrmica. Com es podia esperar a partir dels resultats anteriors, la fotopolimerització amb una font d'irradiació UV és més ràpida que amb llum LED, no obstant això, la utilització de la llum amb altes intensitats va

comportar les dispersitats mes elevades. Cal remarcar però, que tot i amb una conversió més baixa en el cas de la llum LED, la reacció de fotopolimerització, tant amb llum UV com amb llum LED, va ser més ràpida que les reaccions d'ATRP convencional.

Els polímers obtinguts a partir de IBMA van ser caracteritzats per RMN de ^1H i de ^{13}C . La RMN bidimensional (^1H -COSY/ ^{13}C -HSQC) del monòmer de metacrilat d'isobornil que es mostra a la **figura 15 i 16**, amb les corresponents assignacions, es va emprar per a posterior assignació dels senyals de l'espectre de RMN de ^1H del PIBMA.

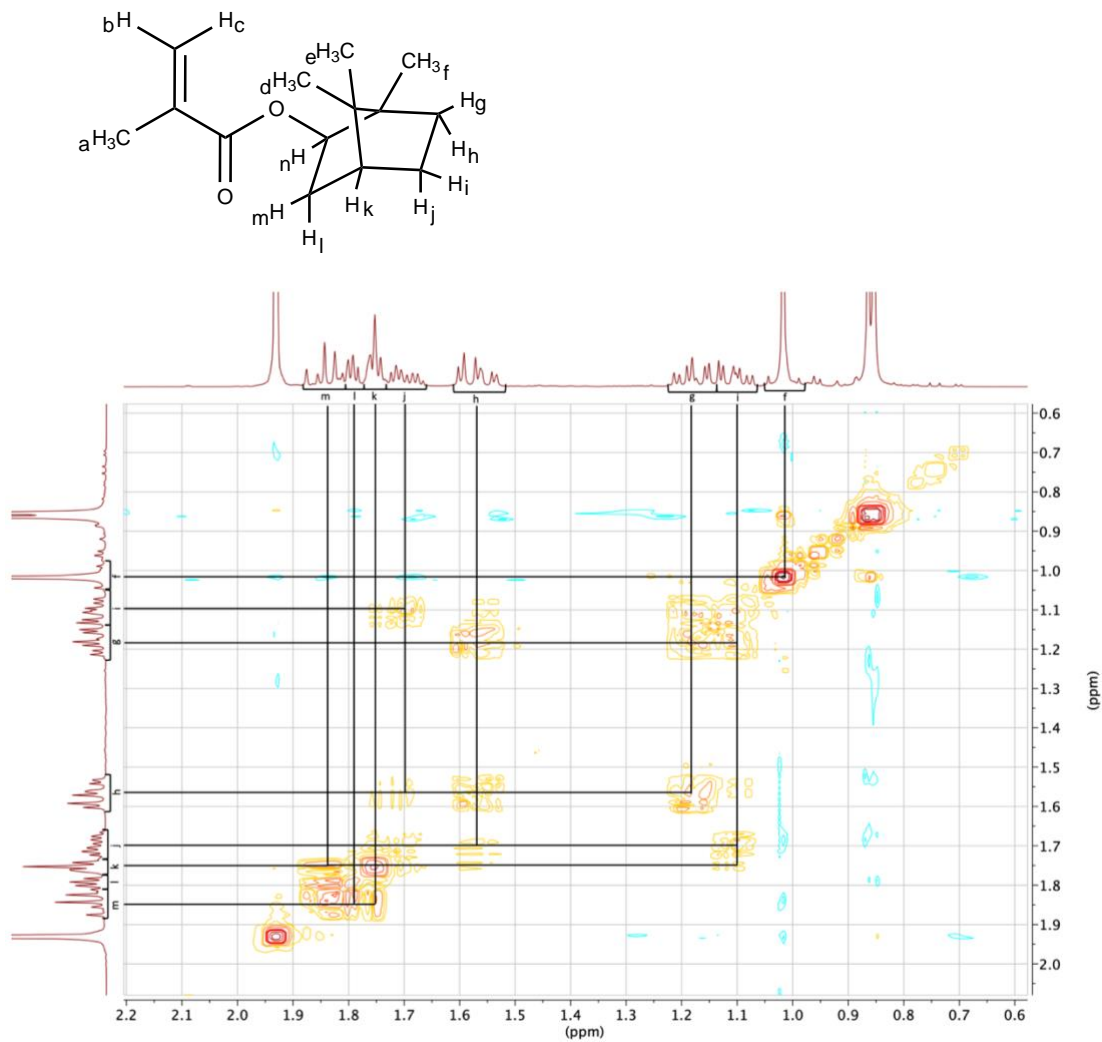


Figura 15. ^1H -COSY del IBMA

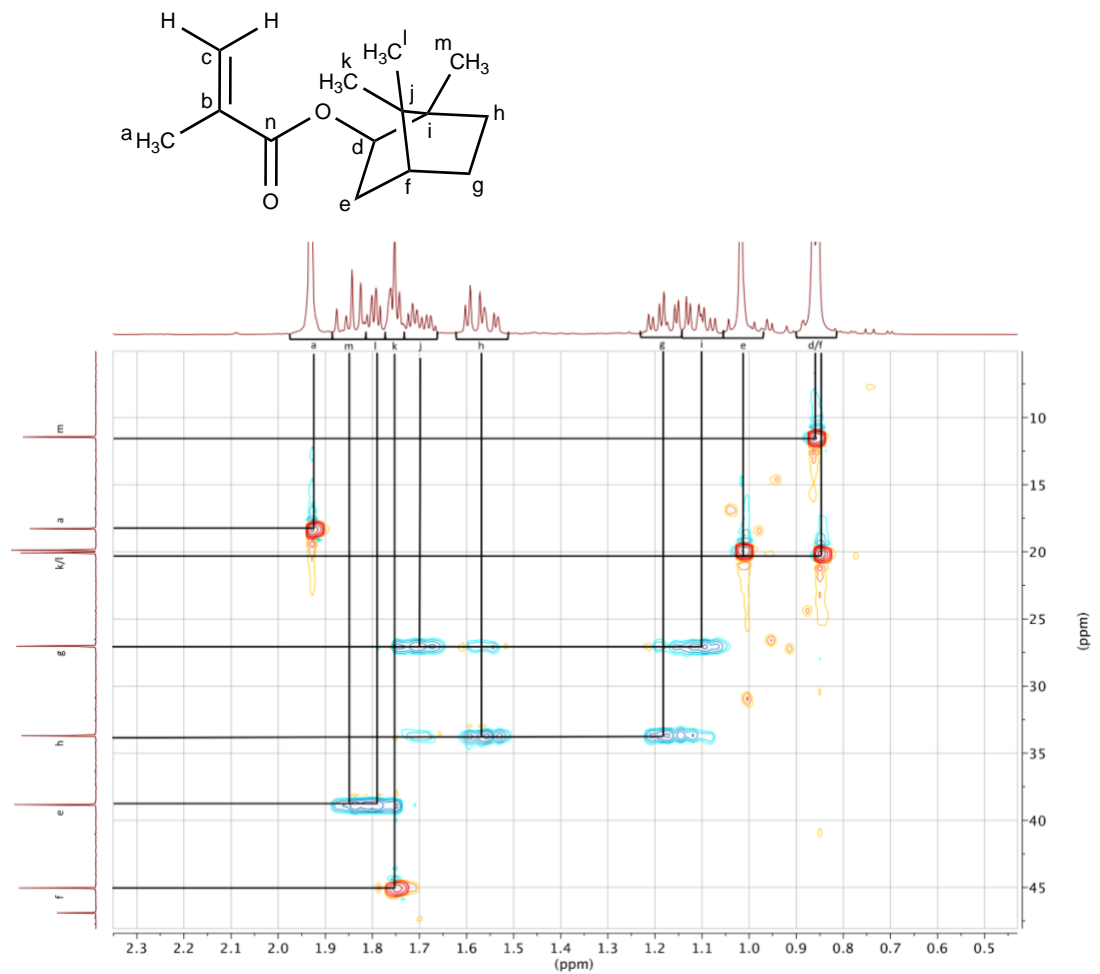


Figura 16. ^{13}C -HSQC del IBMA

L'espectre de RMN de ^1H (**figura 17**) mostra els senyals de protó corresponents a la unitat repetitiva: a 4,33 ppm corresponent al protó metínic H_a , a 1,70 ppm corresponent als protons H_f , H_g , H_h i H_m , a 1,09 ppm corresponents als protons metilènics (H_e i H_b), a 0,96 ppm el senyal assignat als protons del grup metil H_k i a 0,85 ppm el senyal corresponent als protons dels metils H_j i H_i . El senyal dels protons del metil de la cadena principal H_l apareix entre 1,03 - 0,71 ppm i es troba solapat amb els senyals de H_i , H_j , H_k i H_l .

L'espectre de RMN de ^{13}C mostra els següents senyals: a 177,6 ppm corresponent al carbonil del grup ester C_b , a 83,0 ppm del carboni metínic enllaçat a l'àtom de O de l'ester, a 48,84 ppm del carboni quaternari adjacent al grup metil lateral C_d , a 47,1 ppm del carboni quaternari enllaçat als dos grups metils C_f , a 45,4 ppm del carboni metínic C_i , a 38,4, 34,5 i 27,2 ppm dels carbonis metilènics C_k , C_g , i C_h , i a 20,3, 17,1 i 12,4 ppm dels carbonis metílics C_j , C_a i C_e respectivament.

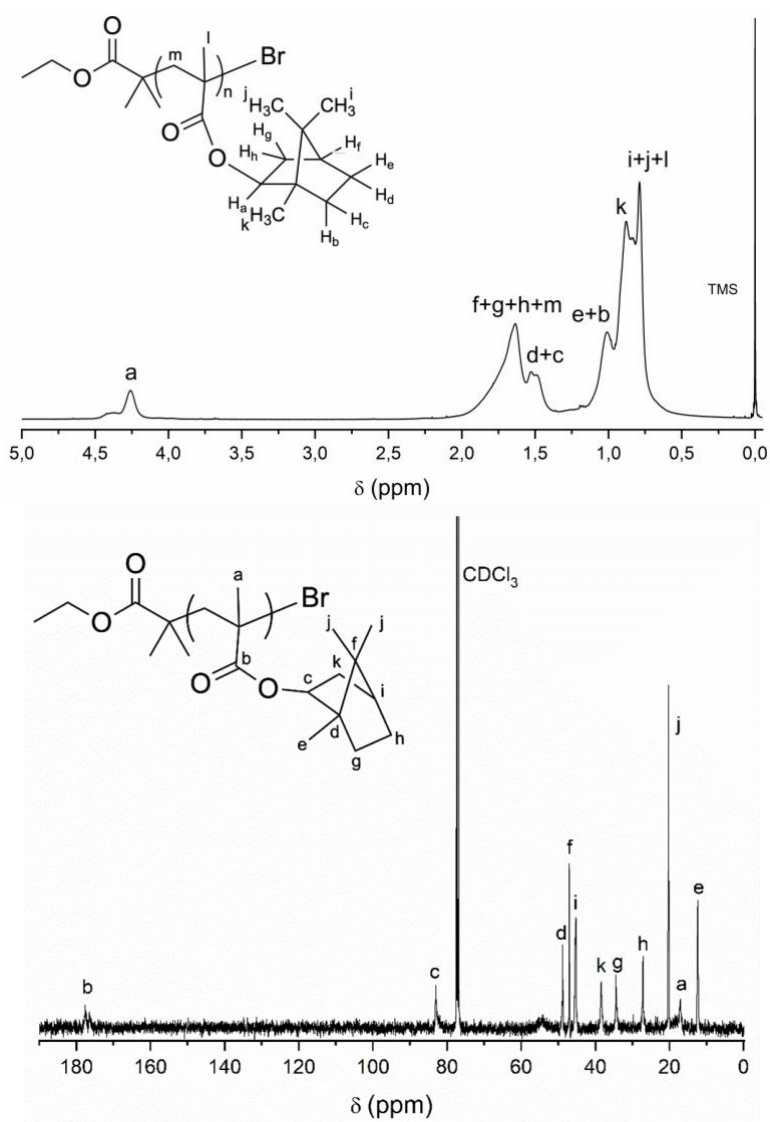


Figura 17. RMN de ^1H i ^{13}C del PIBMA.

3.6.4. Caracterització tèrmica

La caracterització tèrmica de PFMA i PIBMA es va dur a terme mitjançant DSC i TGA. La **figura 18** mostra els termogrames de DSC, en el que s'observa únicament un canvi de línia base associat a la transició vítria, el que posa de manifest la naturalesa amorfa dels polímers. Els valors de T_g obtinguts per PFMA i PIBMA, 162 i 65°C respectivament, són concordants amb els descrits a la literatura per ambdós homopolímers (entre 150-200°C per al PIBMA^{165,270} i -65 °C²⁷¹ per al PFMA).

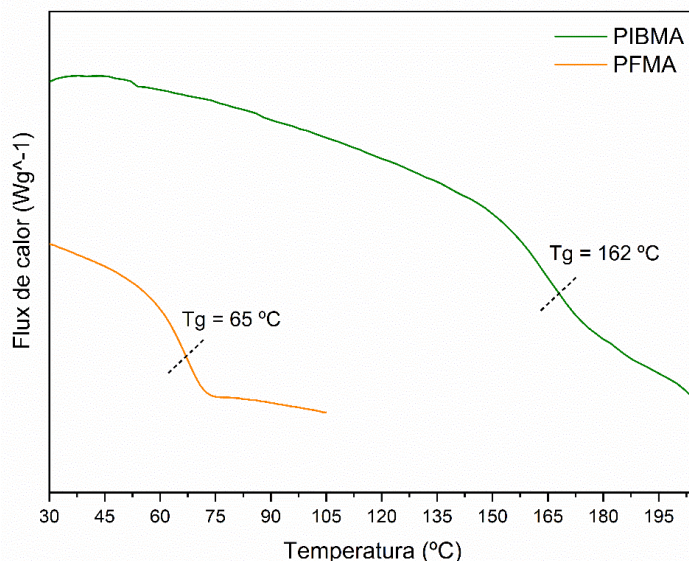


Figura 18. Termogrames de DSC dels homopolímers PFMA i PIBMA (10°C/min).

La estabilitat tèrmica dels homopolímers va ser determinada per TGA (**Figura 19**). Es troba descrit que la degradació tèrmica del PFMA te lloc en dues etapes mitjançant la formació d'estructures d'anhidrid de 2,4-dimetilglutaric juntament amb la depolimerització parcial, seguida de l'entrecreuament a través de l'oxidació de la posició C5 del fragment del furfuril. La temperatura inicial de degradació (temperatura del 5% de

pèrdua de pes) es i les temperatures corresponents a la màxima velocitat de pèrdua de pes (T_{\max}) de les dues etapes van ser 278 °C i 403 °C.

Pel que fa al PIBMA, a diferencia d'altres polímers derivats de metacrilats d'alquil amb cadena lateral, el mecanisme de descomposició es veu alterat per la presència d'un grup ester amb un grup alquil secundari. En aquest cas, a banda del mecanisme de depolimerització convencional que dona lloc al monòmer es proposen dos mecanismes simultanis de descomposició, es produeix també la eliminació de la cadena lateral per a donar una molècula olefínica de camfè (**Esquema 6**). L'estudi del residu polimèric a 250 °C mitjançant RMN de ^1H (**figura 20**) mostra la presència de dos senyals a 4,72 ppm i 4,49 ppm, corresponents als protons olefínics del camfè.

La corba de TGA presenta dues etapes, amb una temperatura inicial de degradació (temperatura del 5% de pèrdua de pes) de 251 °C i uns valors de T_{\max} de 287 °C i 437 °C.

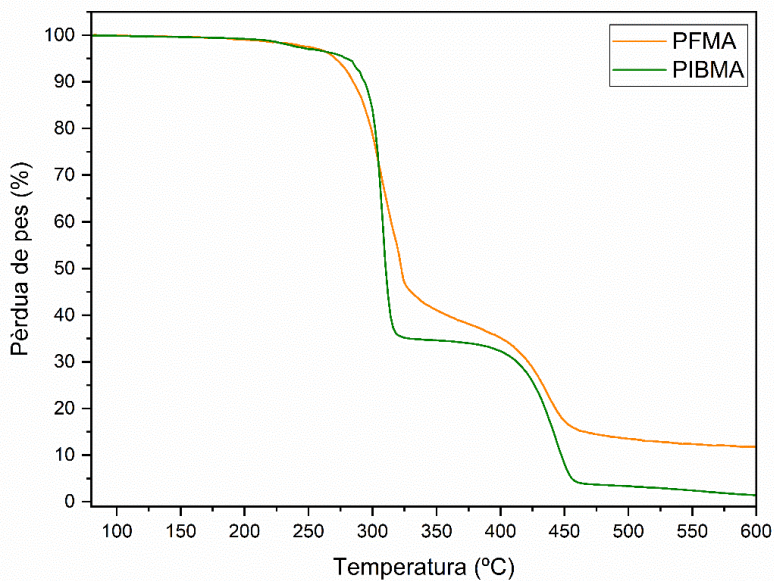
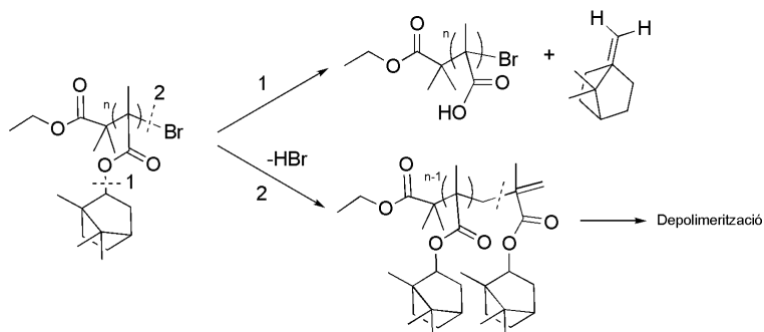


Figura 19. Degradació tèrmica dels homopolímers (PFMA/PIBMA).

D'altra banda, la degradació tèrmica del PIBMA va presentar també dues etapes de degradació amb uns valors de T_{\max} de 287 °C i 437 °C.



Esquema 6. Mecanisme de degradació tèrmica del PIBMA

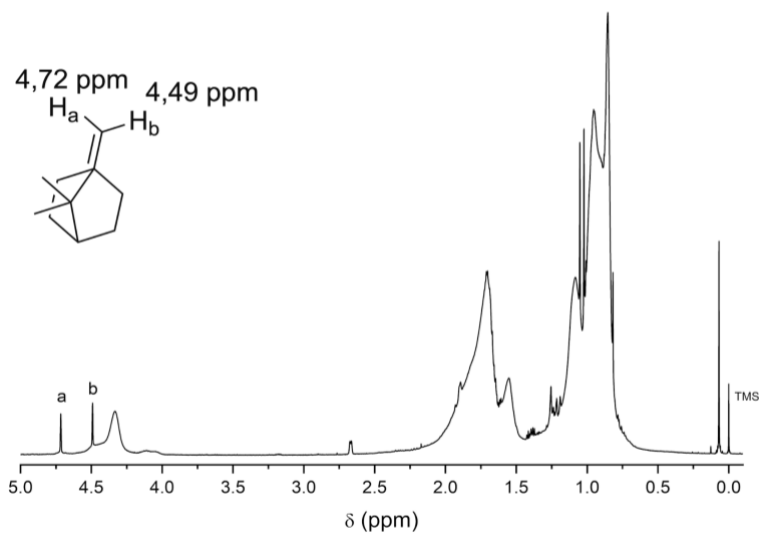


Figura 20. RMN de ^1H del residu de PIBMA a 250 °C.

Capítol 4

Copolímers de bloc

Capítol 4. Copolímers de bloc

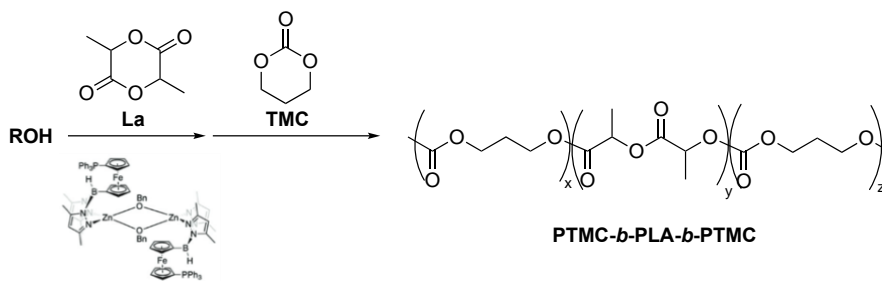
4.1. Introducció

Els PCA convencionals son hidrofòbics i presenten velocitats de degradació lentes, temperatures de transició vítria baixes i propietats mecàniques deficientes per a molts usos. Per millorar aquestes propietats, controlar la degradació i ampliar el seu camp d'aplicació s'han desenvolupat diferents estratègies entre les que es troba la copolimerització. Donat que la ROP del carbonat cíclic te lloc mitjançant transesterificació, la copolimerització amb d'altres carbonats o amb esters cíclics dona lloc a copolímers a l'atzar, especialment quan s'utilitzen els catalitzadors d'estany convencionals. La copolimerització amb esters cíclics senzills com la La⁴³ o la CL^{44,45} per modificar l'estructura de la cadena principal introduint unitats èster fou la descrita inicialment, encara que existeixen d'altres exemples com la copolimerització amb esters de l'àcid tereftàlic⁴⁶, isoftàlic⁴⁷ o derivats de fonts renovables com l'àcid furan dicarboxílic⁴⁸ o 1,4-ciclohexandicarboxílic⁴⁹. D'altra banda, la utilització de mètodes de polimerització controlada com la ROP o la PRC, ha permès obtenir copolímers de bloc amb un elevat control de la composició i la seqüència de monòmers.

4.2. Síntesi de copolímers de bloc policarbonat/polièster mitjançant ROP

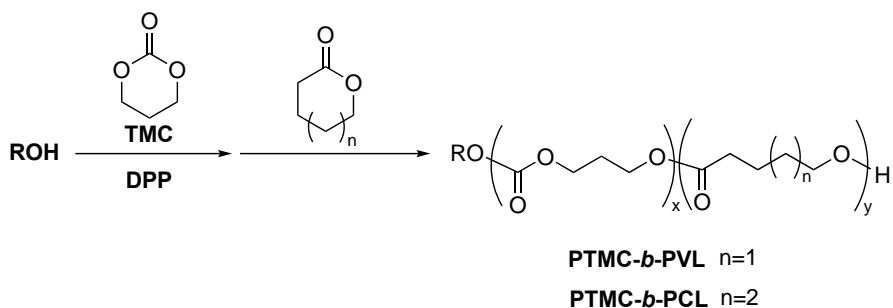
La incorporació de segments de polièster als policarbonats formant copolímers de bloc permet obtenir materials biodegradables amb propietats de duresa, ductilitat i estabilitats millorades.²⁷²⁻²⁷⁴ La síntesi d'aquests copolímers de bloc es pot dur a terme mitjançant la catàlisi metàl·lica. El grup de Guillaume i col·laboradors va descriure la copolimerització seqüencial del TMC i la LA per a sintetitzar copolímers dibloc i tribloc utilitzant el complex de zinc **1** com a catalitzador (**Esquema 1**).²⁷⁵ Aquest

mateix estudi descriu la utilització d'organocatalitzadors com la DMAP o de $\text{Al}(\text{OTf})_3$. En aquests casos, la adició simultània dels comonomers produeix microestructures de bloc, mentre que quan es fa servir TBD s'obtenen copolímers a l'atzar.



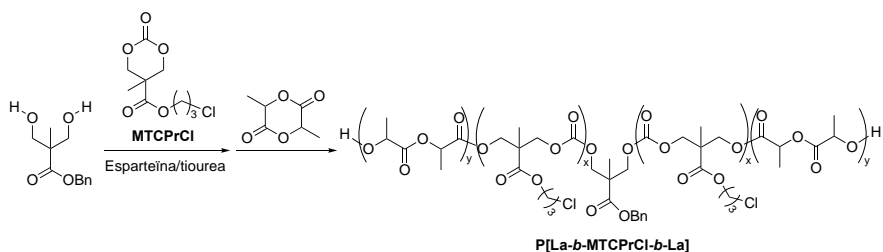
Esquema 1. Obtenció de copolímers de bloc a partir de TMC i LA emprant els sistemes catalítics metàl·lics.

L'ordre d'adició dels monòmers es un factor molt important i la formació de copolímers multibloc policarbonat-polièster es difícil d'aconseguir. L'adició múltiple de La i TMC emprant el sistema catalític **2** ha permès obtenir copolímers di, tri, tetra i pentabloc amb distribucions de pesos moleculars monomodals.²⁷⁶ A banda de la La, s'han emprat d'altres lactones per l'obtenció de polièster-policarbonats. El grup de recerca de Kakuchi i col·laboradors ha descrit la síntesi de copolímers dibloc PTMC-*b*-PVL, PTMC-*b*-PCL, i PBL-*b*-PTMC, amb un bon control del pes molecular i baixes dispersitats, emprant alcohols com a iniciadors i difenil fosfat (DPP) o bis-4-nitrofenil fosfat (bis-4-nitro(DPP)) com a catalitzadors.^{277,278}



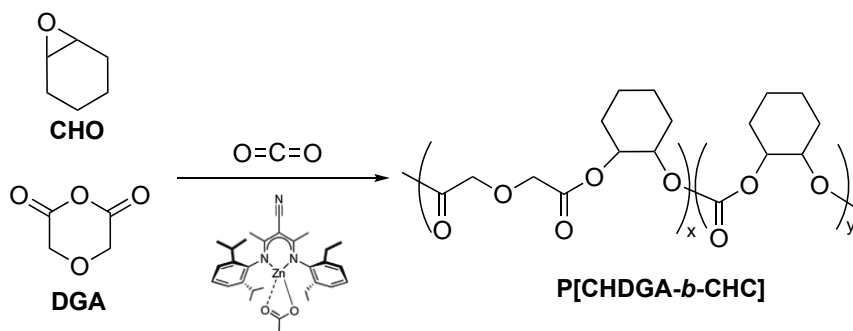
Esquema 2. Copolimerització del TMC/VL i TMC/CL mitjançant la DPP.

També s'ha descrit la copolimerització de bloc emprant carbonats funcionalitzats. Son i col·laboradors van emprar la ROP per polimeritzar carbonats cíclics funcionalitzats amb grups azida i L-La utilitzant DBU obtenint copolímers a l'atzar i de bloc, que per reacció posterior amb diferents alquins permeten incorporar diferents grups funcionals a la cadena polimèrica.²⁷⁹ Hedrick i col·laboradors van descriure la síntesi de copolímers tribloc a partir de La i 5-metiltrimetilencarbonats funcionalitzats (MTCs) amb grups halur emprant el sistema catalític esparteïna/tiourea (**Esquema 3**).^{280,281,282}



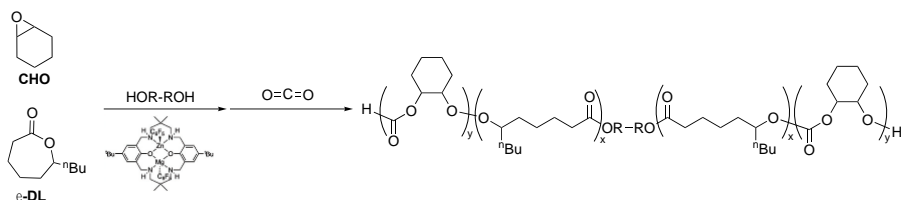
Esquema 3. Síntesi de copolímers tribloc P[La-*b*-MTCPrCl-*b*-La] mitjançant ROP/ROP.

La utilització de CO_2 com a reactiu per a la síntesi de copolímers de bloc policarbonat-polièster es una alternativa molt rellevant amb potencials beneficis econòmics i mediambientals.²⁸³⁻²⁸⁵ La combinació de la copolimerització per obertura d'anell (ROCOP) d'epòxids i CO_2 amb la ROCOP d'epòxids i anhídrids es la estratègia mes utilitzada (**Esquema 4**). Per exemple, el grup de Coates ha descrit la síntesi de copolímers de bloc a partir de mescles d'anhídrid glicòlic o anhídrid succínic i òxid de ciclohexè en presència de CO_2 emprant el complex de zinc **3**.²⁸⁶ Donat que, en aquest cas, la reacció anhídrid/epòxid es molt mes rapida, te lloc abans de que es produeixi la reacció epòxid/ CO_2 , el que permet el control cinètic en la formació del copolímer de bloc.



Esquema 4. Síntesi de polímers amb catalitzador metàl·lic mitjançant ROCOP d'epòxids.

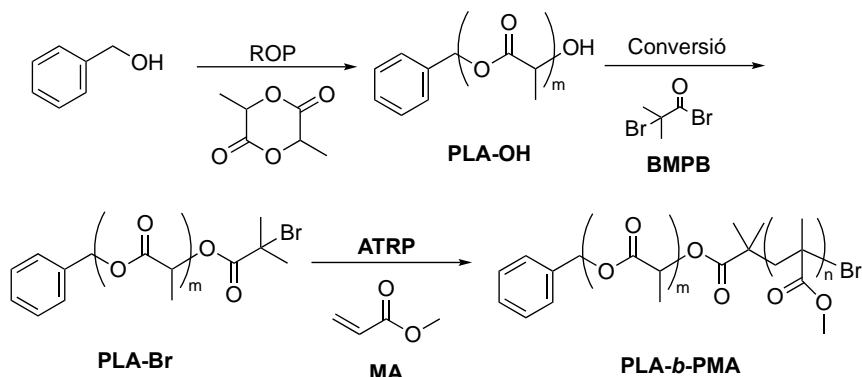
Finalment, una altra aproximació per la síntesi de copolímers policarbonat-polièster es la combinació de la ROCOP d'epòxids i CO_2 i la ROP d'esters cíclics. Per exemple, el grup de Williams ha descrit la copolimerització de l'oxid de ciclohexè, CO_2 i ϵ -decanolactona, un monòmer derivat de la biomassa emprant el complex catalític **4** (**Esquema 5**).²⁷⁴



Esquema 5. Síntesi de polímers amb catalitzador metàl·lic mitjançant ROP i ROCOP d'èpoxids.

4.3. Síntesi de copolímers de bloc policarbonat/polimetacrilat mitjançant ROP/CRP

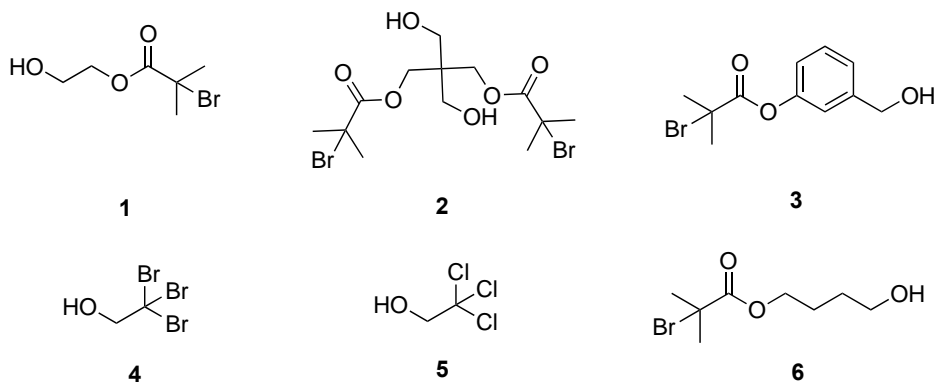
Un estratègia general emprada per la síntesi de copolímers de bloc es la combinació de dos mètodes de polimerització controlada com la ROP i la CRP. Quan la polimerització es seqüencial, es necessària la transformació del grup final del polímer obtingut en primer lloc per a que aquest polímer pugui comportar-se com a macroiniciador del segon mètode de polimerització. Quan el primer bloc s'obté mitjançant ROP, els grup final a transformar es el grup hidroxil. Un exemple de la síntesi de copolímers dibloc mitjançant ROP es la polimerització de La amb alcohol benzílic com a iniciador, per la obtenció del PLA-OH, seguida de la modificació dels grups hidroxils finals de cadena pe reacció amb bromur de 2-bromo-2-metilpropionil (BMPB) per obtenir el polímer modificat (PLA-Br). Aquest polímer es utilitzat com a macroiniciador de la ATRP de MA, obtenint el copolímer de bloc PLA-*b*-PMA.²⁸⁷



Esquema 6. Síntesi de copolímers dibloc PLA-*b*-PMA mitjançant ROP/ATRP

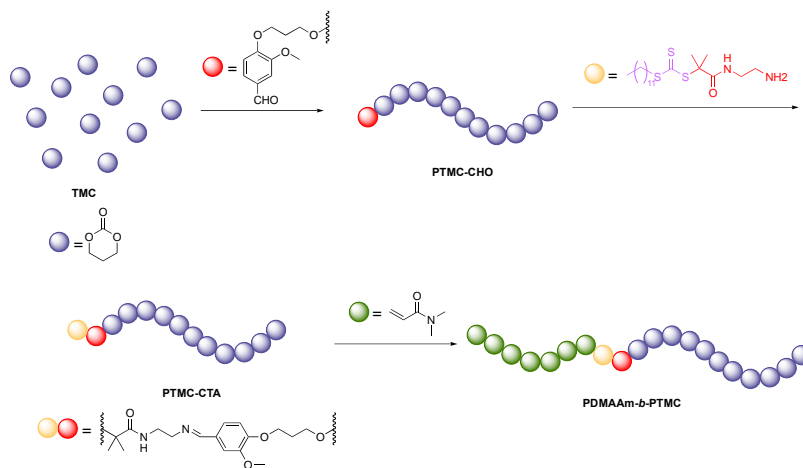
Emprant aquesta estratègia s'ha descrit la síntesi de copolímers de raspall, pinta, bloc i estrella com per exemple PCL-*b*-PMEO₂MA²⁸⁸ i triblocs de raspall amfifílics (P(PEGMA)-*b*-PLA-*b*-P(PEGMA))²⁸⁹, copolímers de bloc amfifílics (PHML-*b*-PLA-*b*-PHML)²⁹⁰.

També s'ha descrit la utilització d'iniciadors (**Esquema 7**) que contenen grups funcionals hidroxils i halur a la seva estructura per la síntesi de copolímers mitjançant la combinació de les tècniques de ATRP i ROP.^{291–294} Un exemple és la polimerització de ST iniciada per l'iniciador **1**, seguida de la extensió de cadena del PS obtingut per reacció amb MMA obtenint-se el copolímer dibloc PS-*b*-PMMA i finalment la utilització d'aquest copolímer com a macroiniciador de la ROP de La, donant lloc al copolímer tribloc PLLA-*b*-PST-*b*-PMMA.²⁹⁵



Esquema 7. Iniciadors per a polimeritzacions mitjançant ATRP/ROP.

Pel que fa als policarbonats, s'han obtingut copolímers de bloc basats en PTMC mitjançant RAFT i NMP,²⁹⁶ encara que son pocs els exemples que descriuen aquesta darrera estratègia sintètica. Un d'ells descriu la utilització de PEO comercial, de PS i de poli(N,N-dimetilacrilamida) obtinguts mitjançant NMP i de PMMA i de poli(2-vinilpiridina) obtinguts per RAFT com a macroiniciadors de la ROP del TMC. El polímers, un cop funcionalitzats amb grups hidroxil donen lloc a la polimerització emprant el sistema TU/esparteïna com a catalitzador, obtenint-se copolímers dibloc amb estructures controlades i dispersitats baixes.¹²⁹ També s'ha descrit la estratègia alternativa, en la que s'obté PTMC mitjançant ROP emprant un derivat de vanil·lina com a iniciador.²⁹⁶ La modificació del grup aldehyd de la vanil·lina per reacció de condensació amb una amina s'utilitza per modificar el grup final e introduir un agent de transferència de cadena capaç d'iniciar la polimerització RAFT de la dimetilacrilamida (DMAAm), obtenint-se el copolímer dibloc PDMAAm-*b*-PTMC (**Esquema 8**). A mes a mes, l'iniciador conte un grup imina que confereix al copolímer la propietat de ser sensible a un estímul extern.

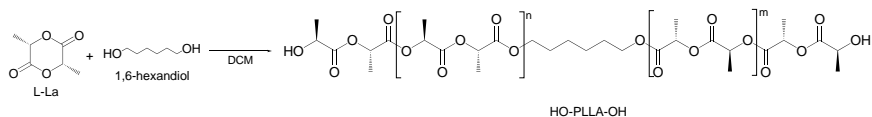


Esquema 8. Síntesi de copolímers dibloc de PTMC/PDMAAm mitjançant ROP/RAFT. (figura adaptada de la literatura²⁹⁶)

4.4. Resultats i discussió

4.4.1. Copolímers de bloc PLA-*b*-PBTMC/PTMC-*b*-PLA

En la primera part d'aquest estudi es va desenvolupar la síntesi de copolímers de bloc derivats de TMC, BTMC i LA mitjançant ROP. La ROP de LA i de lactones com la ϵ -decalactona, δ -decalactona o δ -valerolactona es pot dur a terme amb catalitzadors àcids (àcids protònics o de Lewis) o alternativament, amb bases.^{297,298} Com ja s'ha comentat, la polimerització de LA mitjançant la combinació de 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-3-ciclohexiltiurea (Cy-TU) i (-)-esparteïna fou el primer exemple que dona pas a la utilització d'organocatalitzadors en química de polímers. En aquest treball s'ha emprat el sistema DBU/TU per estudiar la polimerització de L-Lactida amb graus de polimeritzacions 100 i 200 utilitzant 1,6-hexandiòl (HDO) com a iniciador bifuncional (**Esquema 9**).



Esquema 9. Reacció d'homopolimerització de LA.

Les reaccions es van dur a terme a 25°C durant 15 min i la conversió es va calcular per RMN de ^1H a partir de la integració del senyal a 5,04 ppm del protó metínic del monomer i la del senyal a 5,16 ppm del protó metínic del polímer. Les dades obtingudes es recullen a la taula 1. En ambdós casos es van obtenir altes conversions en 15 minuts.

Taula 1. Estudi de la polimerització de L-La ^a

Reacció	[M]/[I]/[cat]	^b conv. (%)	^c M _n ^{teòric} (g/mol)	^d DP _n ^{RMN}	M _n ^{RMN} (g/mol)	M _n ^{SEC} (g/mol)	D
1 ^e	100/1/2	99	14400	80	11700	20200	1,10
2 ^e	200/1/2	99	28700	198	28700	28900	1,17

^aTotes les polimeritzacions es van dur a terme a 25°C, amb una [M] = 1 M en DCM i durant 15 min. ^bDeterminada per RMN de ¹H. ^cM_n^{teòric} = DP_n x % conversió x MW_M + MW_I. ^dDeterminat per RMN de ¹H per els senyals del PLA (5,16 ppm) i el final de cadena (4,28 ppm).

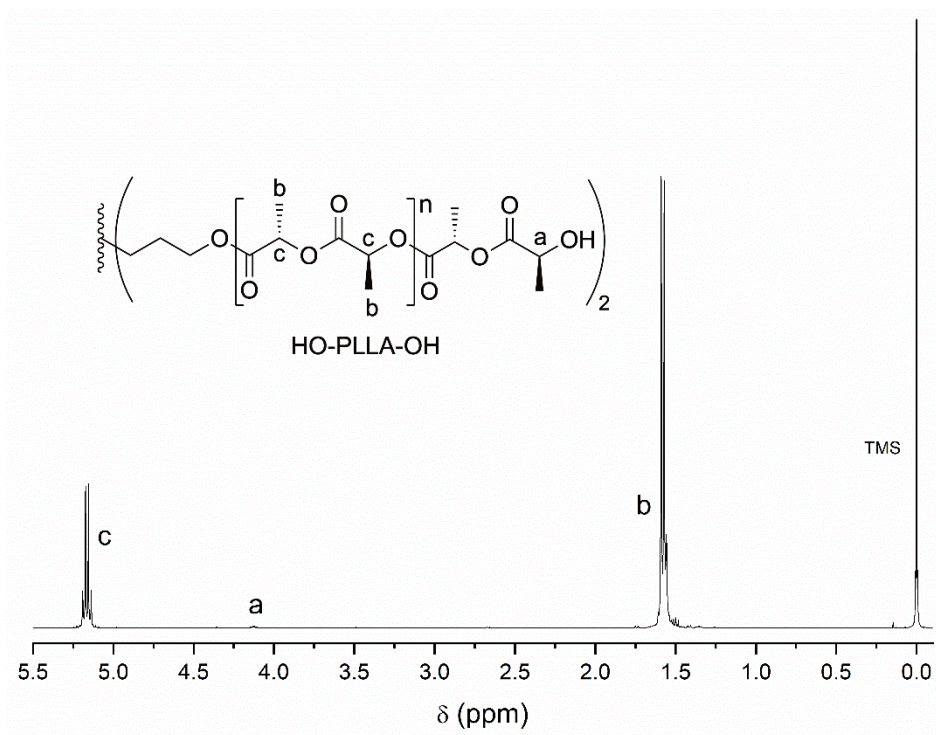


Figura 1. RMN de ¹H del HO-PLLA-OH.

Els polímers obtinguts van ser caracteritzats per les tècniques de RMN de ^1H i SEC (**figura 1 i 2** respectivament). L'espectre de RMN de ^1H presenta un quadruplet a 5,16 ppm del grup metí de la unitat repetitiva, un quadruplet a 4,28 ppm del metí de final de cadena i, finalment, un doblet a 1,68 ppm corresponent als metils. El grau de polimerització i el pes molecular es van obtenir a partir de la integració dels senyals a 5,16 ppm, corresponent al grup metí de la unitat repetitiva i a 4,28 ppm, assignada al grup metí final de cadena. Els cromatogrames de SEC mostren distribucions de pesos moleculars unimodals i amb valors de dispersitat baixos.

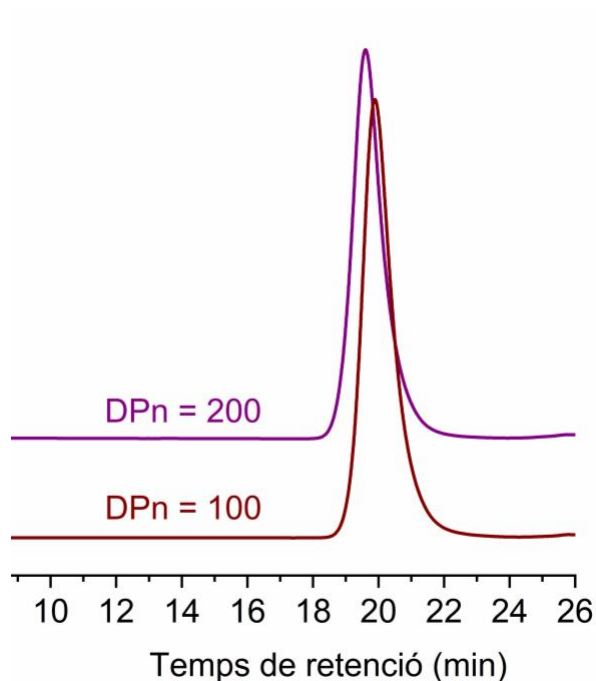
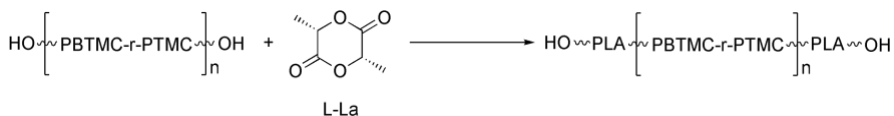


Figura 2. Cromatogrames de SEC de les homopolimeritzacions de la L-LA.

Un cop comprovada la efectivitat dels sistema catalític DBU/Cy-TU per la polimerització de LA, es van es van sintetitzar els copolímers de bloc ABA mitjançant ROP emprant poli[(trimetilen carbonat)-*ran*-(5-Benziloxi-trimetilencarbonat)] com a bloc central i poli(L-Lactida) com a blocs laterals (**Esquema 10**). Els copolímers es van sintetitzar emprant el mateix sistema catalític amb una relació molar $[M]/[I-(OH)_2]/[cat] = 100/1/2$.



Esquema 10. Síntesi dels copolímers PLA-(PBTMC/PTMC)-PLA.

Les polimeritzacions es van dur a terme amb els copolímers a l'atzar de BTMC/TMC en diferents proporcions (71/29, 47/53 i 33/67) com a macroiniciador. Totes les polimeritzacions es van realitzar en DCM com a dissolvent amb una concentració de La 1 M. La conversió de cada polimerització va ser calculada per RMN de 1H amb la relació de la integració dels senyals del protó metínic del bloc de polilactida a 5,16 ppm i el senyal del protó metínic del monòmer a 5,04 ppm, per a totes les reaccions de polimerització. El valor de la conversió va ser del 99% per a totes les polimeritzacions en un temps de reacció de 15 minuts a 25 °C (**taula 1**). Els polímers obtinguts es van caracteritzar per RMN i per SEC. Els pesos moleculars calculats per SEC van ser concordants amb els pesos moleculars teòrics i es van obtenir dispersitats baixes. Com es podia esperar, no hi ha diferències significatives en la reactivitat dels diferents macroiniciadors i s'obtenen resultats semblants independentment de la seva composició i pes molecular.

Taula 2. Polimeritzacions de L-La amb HO-(PBTMC/PTMC)-OH com a iniciador.^a

Reacció	^b Relació [BTMC/TMC]	[L-La]/[L- (OH) ₂]/[cat]	^c conv. (%)	^d Mn ^{teòric} (g/mol)	Mn ^{SEC} (g/mol)	Đ
1	71/29 ^e	100/1/2	99	25800	21400	1,25
2	33/67 ^f	100/1/2	99	19700	18900	1,12
3	47/53 ^g	100/1/2	99	24100	23900	1,12

^aTotes les polimeritzacions es van dur a terme a 25 °C amb un temps de reacció de 15 minuts en DCM [M] = 1 M.
^bComposició del macroiniciador calculada per RMN de ¹H a partir de la integració del senyal a 4,63 ppm del BTMC i a 2,03 ppm del TMC. ^cDeterminat per RMN de ¹H a partir de la integració dels senyals del bloc de PLA a 5,16 ppm i el monòmer a 5,04 ppm. ^dMn^{teòric} = [M]₀/[I]₀ x conversió x PM_M + PM_I. ^e(Mn^{RMN} = 6000 g/mol; Mn^{SEC} = 11300 g/mol; Đ = 1,13). ^f(Mn^{RMN} = 6800 g/mol; Mn^{SEC} = 10000 g/mol; Đ = 1,10). ^g(Mn^{RMN} = 6000 g/mol; Mn^{SEC} = 10500 g/mol; Đ = 1,10).

L'espectre de RMN de ¹H (**Figura 3**) mostra els següents senyals: un singlet a 7,32 ppm dels protons aromàtics, un quadruplet a 5,16 ppm corresponent als protons metínic del PLLA, un singlet a 4,65 ppm dels protons metilènics del grup benzil, un doblet a 4,28-4,18 ppm dels protons metilènics de la cadena principal del BTMC/TMC, un singlet a 3,85 ppm del metilè central del BTMC, un singlet a 2,04 ppm corresponent als protons metilènics del grup central del TMC i, finalment, a 1,58 ppm un doblet dels protons del grup metil del PLLA. L'espectre de RMN de ¹³C presenta els següents senyals: a 169,8 ppm corresponent al carboni carbonílic del bloc PLA, a 154,9 ppm el corresponent al carbonil del bloc central de PBTMC/PTMC, entre 137,7 i 127,8 ppm i a 74,1 ppm assignades als carbonis aromàtics i al carboni metilènic del grup benzil respectivament, a 72,4 ppm corresponent al carboni metilènic del bolc central de PBTMC/PTMC, a 69,2 ppm al carboni metínic dels blocs PLA, a 66,6 ppm assignada al carboni metínic del bloc de PBTMC/PTMC i a 16,8 ppm corresponent al carboni del grup metil dels blocs de PLA.

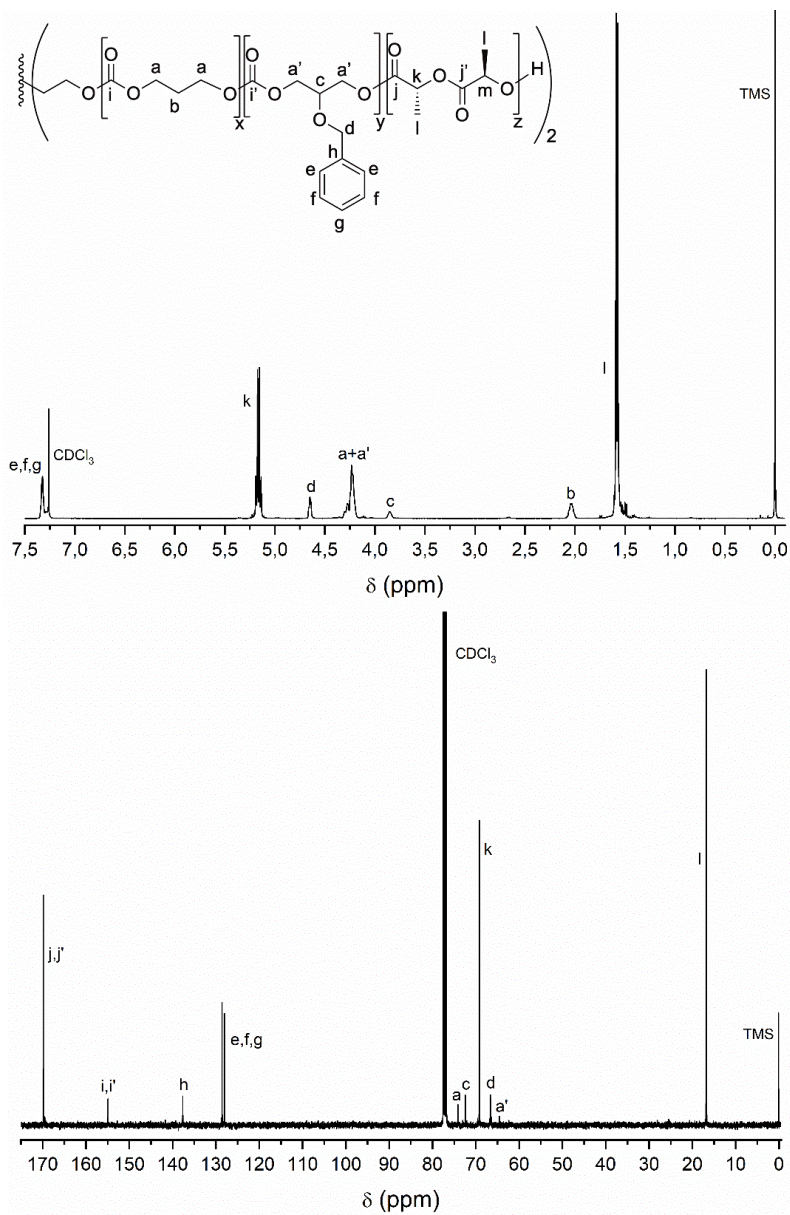


Figura 3. RMN de ^1H i de ^{13}C dels copolímers PLA-(PBTMC/PTMC)-PLA .

Les propietats tèrmiques del copolímer PLA-PBTMC/PTMC-PLA obtingut partir de l'iniciador amb una composició relativa d'unitats BTMC/TMC = 33/67 es van estudiar mitjançant les tècniques de TGA i DSC. A la **figura 4 i figura 5** es mostren les corbes de DSC i TGA del copolímer de bloc. En el primer escalfament es poden observar dues temperatures de transició vítria a 22 °C que corresponen al bloc del BTMC/TMC i, l'altre T_g a 60 °C corresponent al bloc de PLA. La corba també presenta un pic exotèrmic i una altre endotèrmic. El primer pic exotèrmic correspon a la cristal·lització del PLA amb una entalpia de cristal·lització (ΔH_{cris}) de 16 J/g. El segon pic correspon a la fusió del PLA cristal·litzat a la etapa anterior amb un valor d'entalpia de fusió (ΔH_{fus}) de -17 J/g. Els valors de ΔH_{cris} i ΔH_{fus} són idènticament similars cosa que ens indica que els cristalls formats a la cristal·lització és fonen a la fusió. El 2n escament es va observar una temperatura de transició vítria a 32 °C sense cap presència de pic de cristal·lització ni fusió.

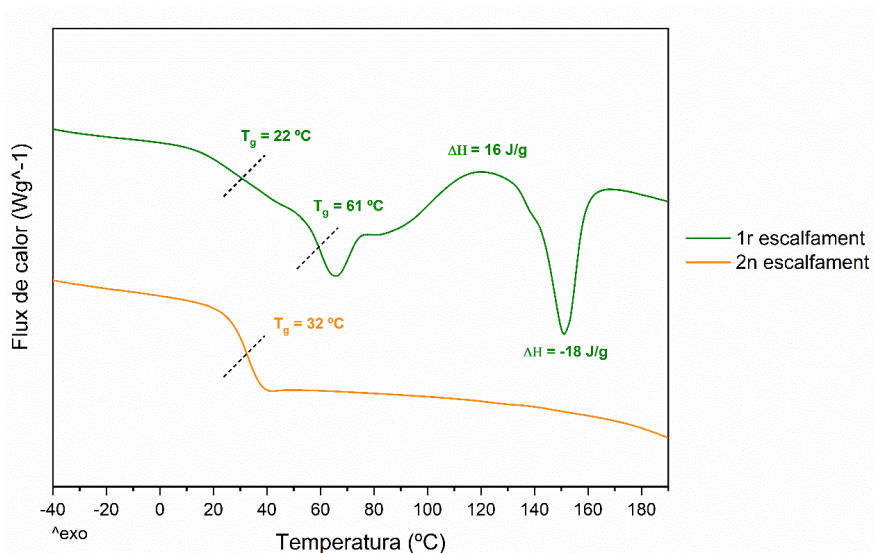


Figura 4. Corba de DSC del copolímer PLA-*b*-PBTMC-*r*-PTMC-*b*-PLA.

A la **figura 5** es presenta la corba de TGA del copolímer de bloc PLA-*b*-PBTMC-*r*-PTMC-*b*-PLA amb una relació BTMC/TMC = 33/67 en la qual només s'observa una corba de pèrdua de pes amb una temperatura màxima de 362 °C. La caiguda correspon a la depolimerització del copolímer del bloc iniciar pel bloc dels extrems del PLA.

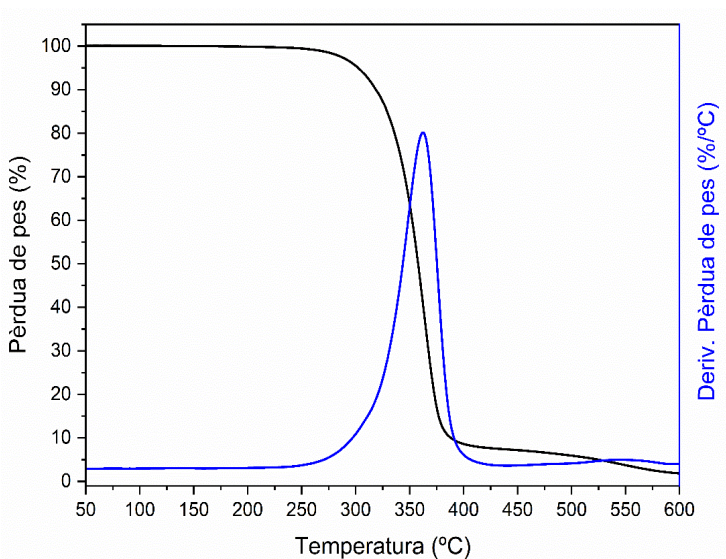
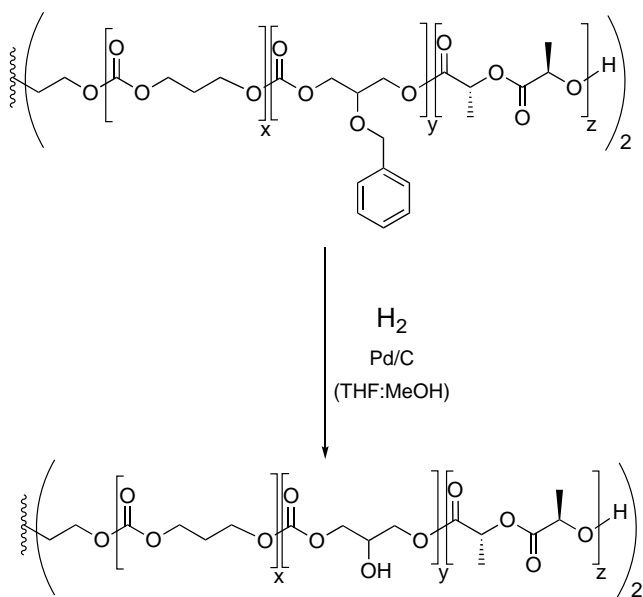


Figura 5. Corba de TGA del copolímer PLA-*b*-PBTMC-*r*-PTMC-*b*-PLA.

4.4.2. Hidrogenació del PLA-*b*-PBTMC-*r*-PTMC-*b*-PLA

Com s'ha descrit al capítol 2 pels copolímers a l'atzar de HO-PBTMC-*r*-PTMC-OH, la hidrogenació dels grups benzils es una estratègia molt efectiva per incorporar grups hidroxils a la cadena polimèrica, que tenen un gran interès per aportar propietats hidrofíliques al polímer. Es van utilitzar les mateixes condicions per a la hidrogenòlisis amb Pd/C per als copolímers de bloc PLA-*b*-PBTMC-*r*-PTMC-*b*-PLA (**Esquema 11**).



Esquema 11. Hidrogenòlisis dels copolímers PLA-(PBTMC/PTMC)-PLA.

La conversió va ser completa emprant les condicions de hidrogenació descrites al capítol 2: [Pd-C/polímer] = 0,17 en mesclades 1:1 de THF:MeOH (12 mg/mL) durant 30 minuts a 25 °C i pressió atmosfèrica. L'espectre de RMN de ¹H (**figura 6**) mostra la desprotecció del grup benzil amb la desaparició dels senyals a 7,32 ppm dels protons aromàtics i a 4,65 ppm dels protons metilènics del bloc PBTMC en CDCl₃. Tot i la baixa presència dels grups hidroxils, la mostra es totalment soluble en cloroform per la

presencia dels altres blocs de PTMC/PLA al copolímer, a diferencia del copolímer de PHTMC/PTMC.

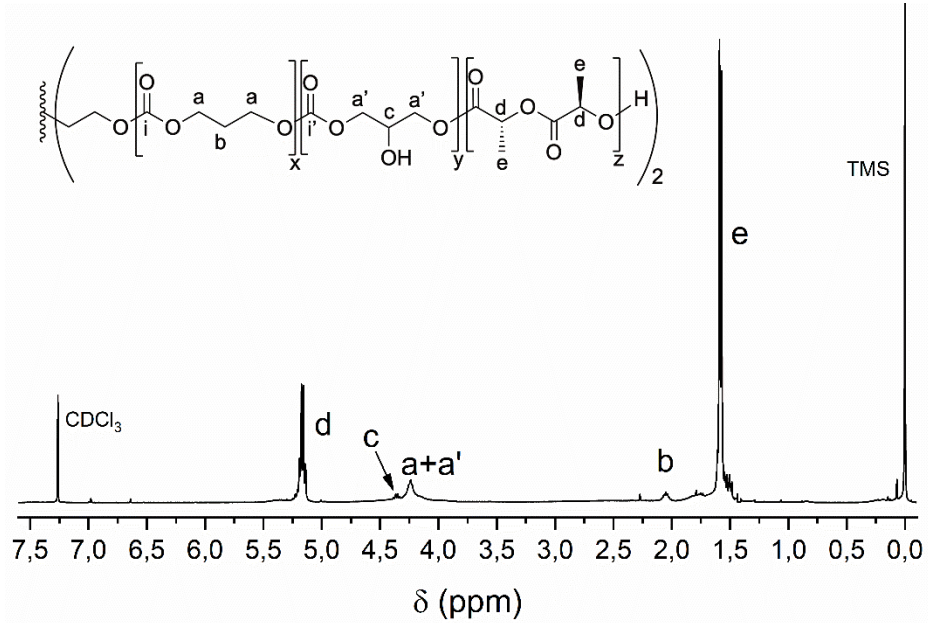
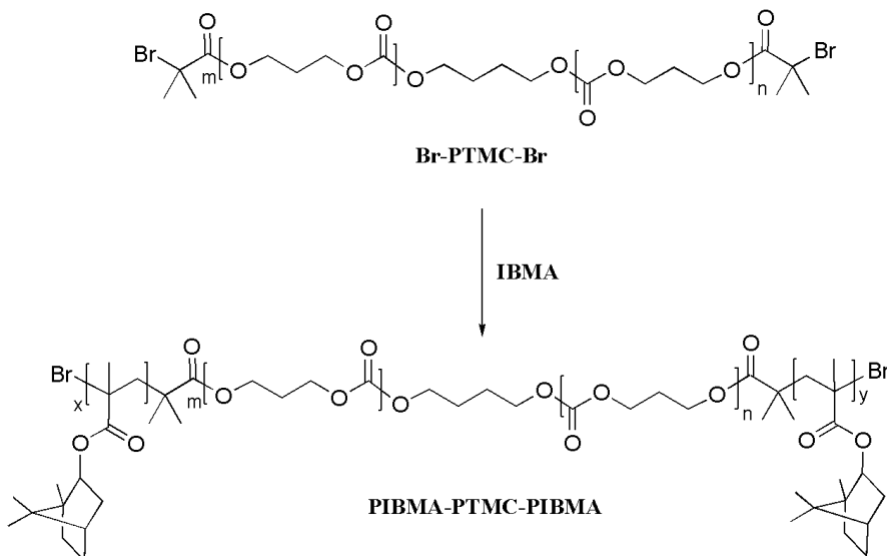


Figura 6. RMN de ¹H de la hidrogenació dels copolímers PLA-*b*-PBTMC-*r*-PTMC-*b*-PLA.

4.4.2. Copolímers de bloc PIBMA-*b*-PTMC-*b*-PIBMA

Un altre monòmer metacrílic funcionalitzat, el metacrilat d'isobornil, es va emprar per la síntesi de copolímers de bloc ABA utilitzant Br-PTMC-Br com a macroiniciador (**Esquema 12**). L'ATRP convencional es va utilitzar com a tècnica de polimerització per a uns graus de polimerització fixat de 100 i 50. Tots els polímers obtinguts van ser caracteritzats per RMN i SEC. La polimerització inicial es va dur a terme amb una relació molar $[FMA]/[PTMC-Br_2]/[CuBr]/[HMTETA] = 100/1/1/1$ a 30 °C durant 4 (**Taula 3, reacció 1**) i es va obtenir un 88% de conversió amb un valor de 58% en pes de contingut de PIBMA.



Esquema 12. Síntesi dels copolímers de bloc PIBMA-PTMC-PIBMA.

L'augment de la conversió al 99% es va obtenir amb un augment del temps de reacció a 12 hores amb la mateixa relació molar i temperatura (**reacció 2**). Un menor temps de reacció a 6 hores es va aconseguir amb un augment de la temperatura a 70 °C i un valor de conversió de 88% (**reacció 3**). Els pesos moleculars calculats per SEC i teòrics són concordants i es van

obtenir dispersitats baixes en tots dos casos.

Per a un grau de polimerització fixat de 50, les mateixes relacions molars de complex catalític [CuBr]:[HMTETA] = 1:1 es van emprar per a la reacció de polimerització durant 12 hores a 30 °C i es va obtenir un 78% de conversió amb un 75% en pes de bloc de PIBMA (**reacció 4**). Un augment de la temperatura de reacció a 50 °C va comportar un menor temps de reacció durant 6 hores amb un valor de 57% de conversió i a 70 °C es va obtenir un valor de conversió de 42% durant 4 hores de reacció (**reacció 5 i 6**). Els pesos molecular calculats per SEC i teòrics van ser concordants per a tots els casos. Els valors de dispersitats dels polímers obtinguts van ser lleugerament més alts per a un grau de polimerització fixat de 50 que pels de 100.

Taula 3. Síntesi de copolímers de bloc PIBMA-PTMC-PIBMA per l'ATRP convencional.

Reacció ^a	[IBMA]:[PTMC-Br ₂]: [CuBr]:[HMTETA]	T (°C)	t (h)	conv. (%) ^b	Grau de polimerització del polímer final	M _n ^{teòric} (g/mol)	M _n ^{SEC} (g/mol) ^c	Đ	PIBMA (%) ^d
1	100/1/1/1	30	4	53	PIBMA ₂₇ - PTMC- PIBMA ₂₇	25800	25600	1,21	80
2	100/1/1/1	30	12	99	PIBMA ₄₉ - PTMC- PIBMA ₄₉	33000	39000	1,24	87
3	100/1/1/1	70	6	88	PIBMA ₄₄ - PTMC- PIBMA ₄₄	30000	34000	1,26	86
4	50/1/1/1	30	12	78	PIBMA ₂₀ - PTMC- PIBMA ₂₀	19700	20400	1,34	75
5	50/1/1/1	50	6	57	PIBMA ₁₄ - PTMC- PIBMA ₁₄	22700	24500	1,43	70
6	50/1/1/1	70	4	42	PIBMA ₁₁ - PTMC- PIBMA ₁₁	21000	24900	1,41	68

^aCondicions de polimerització: Macroiniciador (PTMC-Br₂) (M_n = 10200 g/mol, Đ = 1,24). ^bCalculat per RMN de ¹H per la relació de les integrals dels senyals del monòmer (5,11 ppm) i la cadena polimèrica (4,90 ppm). ^cCalculat per SEC en THF emprant estàndards de PS. ^dPercentatge en pes de PIBMA calculat per RMN de ¹H per la relació de la integració de senyals del PTMC (2,05 ppm) i el PIBMA (1,71 ppm).

L'espectre RMN de ^1H del copolímer PIBMA₄₄-PTMC-PIBMA₄₄ (**figura 7**) presenta els senyals corresponents al bloc de PIBMA: a 4,33 ppm corresponent al protó metínic (H_e), a 1,70 ppm corresponent als protons metilènics (H_j , H_m , H_n), a 1,53 ppm assignat als protons metilènics (H_g , H_h), a 1,09 ppm corresponent als protons metilènics (H_f i H_i), el senyal dels protons del grup metil H_o es mostren a 0,96 ppm i dels protons dels metils H_l i H_k a 0,85 ppm. El senyal dels protons del metil de la cadena principal H_d entre 1,03 - 0,71 ppm es troba solapat amb els senyals de H_o , H_l i H_k . També s'observen els senyals del bloc de PTMC a 4,24 ppm i a 2,04 ppm corresponents als protons metilènics de la cadena principal del polímer.

A la **figura 7** es mostra l'espectre de RMN de ^{13}C del copolímer PIBMA₄₄-PTMC-PIBMA₄₄, que presenta els següents senyals del bloc del PTMC a 155,0 ppm corresponent al carbonil, a 64,4 ppm i a 28,1 ppm als carbonis metilènics (C_a/C_b) de la cadena principal. Els senyals dels carbonis del bloc de PIBMA es presenten a 48,9 ppm corresponent al senyal del carboni quaternari adjacent al grup metil lateral (C_e), a 47,0 ppm del carboni quaternari enllaçat als dos grups metils (C_f), a 45,4 ppm del carboni metínic (C_g), a 38,4, 34,5 i 26,9 ppm dels carbonis metilènics (C_i , C_j , C_k), i a 20,2 i 12,4 ppm dels carbonis metilènics (C_k i C_l).

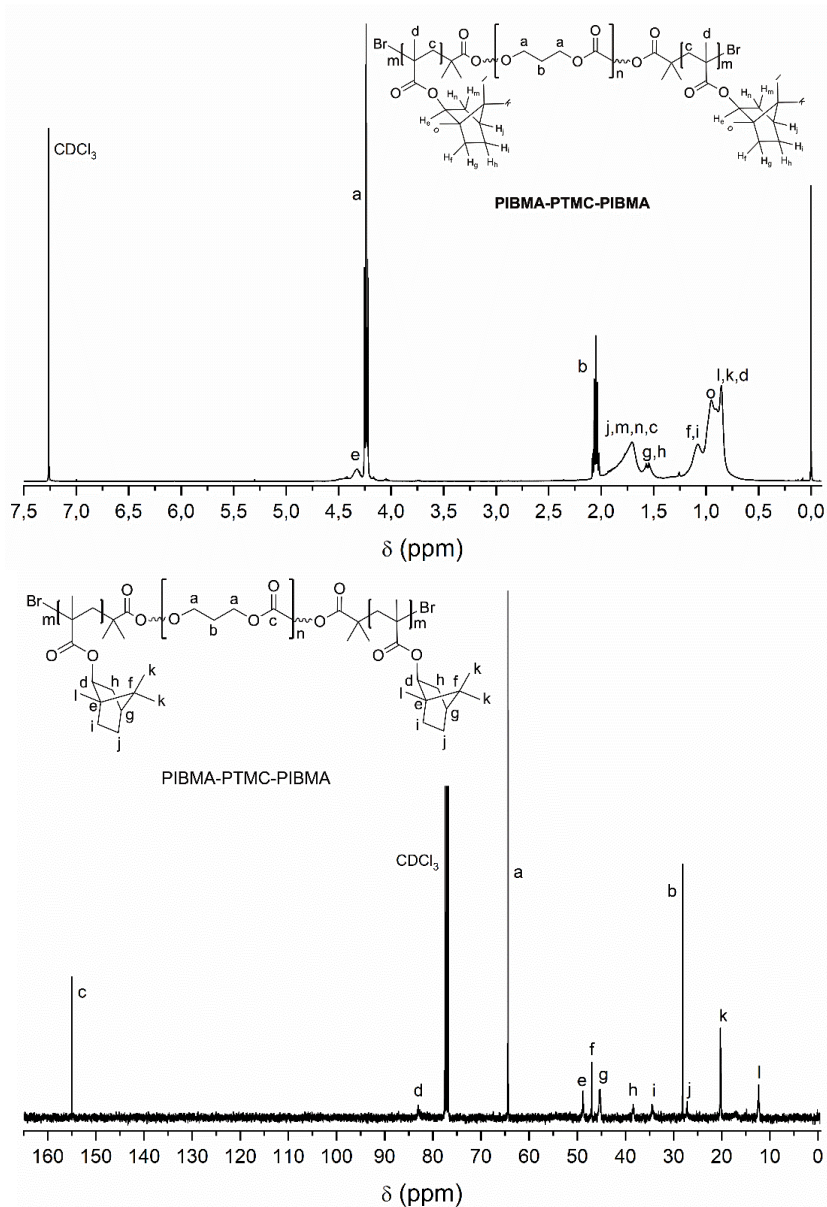


Figura 7. RMN de ^1H i ^{13}C dels copolímers tribloc de PIBMA-PTMC-PIBMA.

4.4.3. Caracterització tèrmica

L'estudi de les propietats tèrmiques dels copolímers de bloc PIBMA-*b*-PTMC-*b*-PIBMA es va realitzar també mitjançant DSC (**figura 8**). Els termogrames mostren en tots els casos canvis de línia base associats a la transició vítria, d'acord amb la naturalesa amorfa dels materials. La Tg dels homopolímers corresponents presenta un valor de -25 °C per al PTMC i de 162°C per al PIBMA, concordants amb els descrits a la literatura.^{165,270} La Tg del bloc de PTMC es va observar per a un valor al voltant de -25 °C per tots els copolímers. Per a uns valors superiors de 68% de contingut en pes de PIBMA, es poden observar dues transicions vítries, a temperatures properes a les dels homopolímers d'acord a l'existència de separació de fases. En canvi, per el menor percentatge de contingut en pes de PIBMA, només es va observar una transició vítria a una temperatura amb un valor de -16 °C. La observació d'una única transició vítria es pot atribuir a la miscibilitat de les fases, encara que no es pot descartar la manca d'un segon canvi de línia base degut a la baixa fracció de PIBMA.

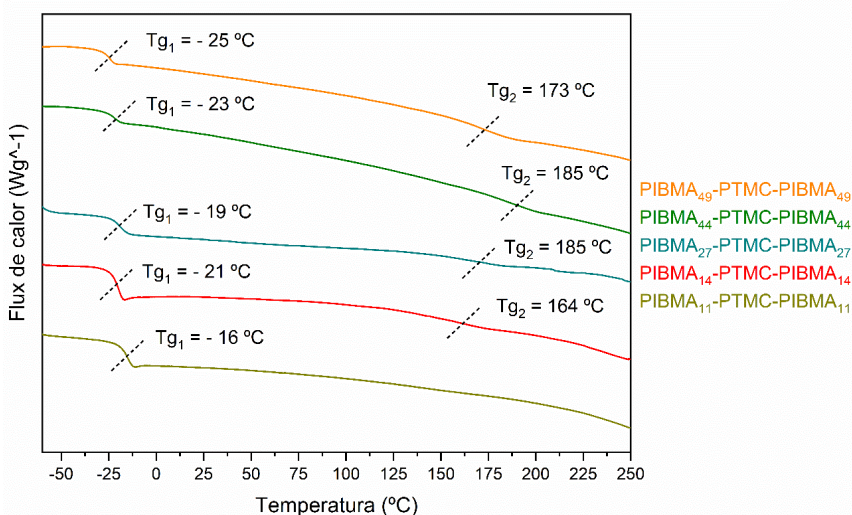
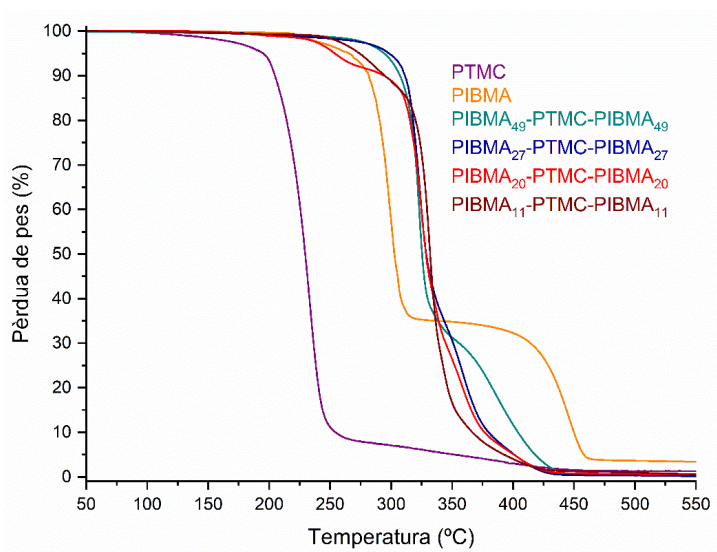


Figura 8. Corba de DSC de PTMC, PFMA, i copolímers de bloc de PFMA-PTMC-PFMA.

Els copolímers de blocs obtinguts es van analitzar per anàlisi termogravimètric per a avaluar l'estabilitat tèrmica (**figura 9, taula 4**). La descomposició tèrmica del PTMC es descomposa en una sola etapa al voltant de 200 °C en atmosfera de nitrogen i en dues etapes de degradació a 290 °C i 440 °C. Els estudis anteriors degradatius dels homopolímers indiquen que els mecanismes de degradació són de descarboxilació per al PTMC i la depolimerització per “unzipping”¹⁴⁴ i el trencament aleatori per al PIBMA.²⁹⁹

La degradació dels copolímers de bloc va començar per la degradació dels bloc del PIBMA a unes temperatures de degradació entre 300-350 °C. Un alt percentatge de contingut en pes de PIBMA va comportar que les temperatures màximes de degradació siguin més elevades i la segona caiguda de la etapa de degradació es va accentuar. Tots el copolímers presenten dos etapes de descomposició, la temperatura corresponent a la màxima velocitat de pèrdua de pes de les qual disminueix a l'augmentar el contingut de PIBMA. El residu a elevada temperatura es negligible en tots els casos.



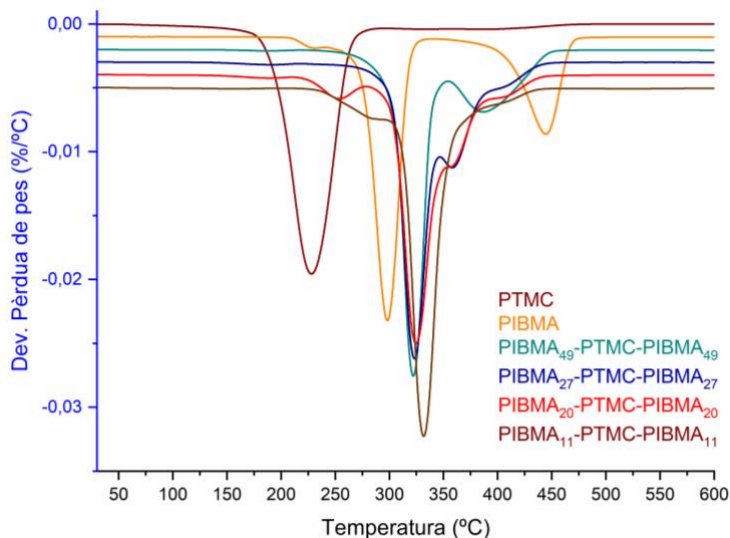


Figura 9. Corba de TGA i DTGA de PTMC, PIBMA, i copolímers de bloc de PIBMA-PTMC-PIBMA.

Taula 4. Dades del DSC i DMTA dels copolímers de bloc.

Polímer	PIBMA (%)	Td _{5%} (°C) ^a	T _{max} (°C) ^b	Residu (%) ^c	Tg (°C) ^d
PTMC	0	197	232	2	-25
PIBMA ₁₁ -PTMC- PIBMA ₁₁	68	277	332, 403	2	-16
PIBMA ₂₀ -PTMC- PIBMA ₂₀	75	265	325, 360	2	-21, 164
PIBMA ₂₇ -PTMC-PIBMA ₂₇	80	306	323, 358	2	-19, 187
PIBMA ₄₄ -PTMC- PIBMA ₄₄	86	305	321, 383	2	-23, 185
PIBMA ₄₉ -PTMC- PIBMA ₄₉	87	302	322, 387	2	-25, 173
PIBMA	100	270	304, 443	3	162

^aTemperatura corresponent a la pèrdua de pes del 5% calculat mitjançant TGA. ^bTemperatura corresponent a la pèrdua de pes màxima calculat mitjançant TGA. ^cResidu del polímer analitzat a 600 °C. ^dTemperatura de transició vítria calculada per DSC (10 °C/min).

Els assajos mitjançant l'anàlisi tèrmic mecano-dinàmic (DTMA) del copolímer de bloc $\text{PIBMA}_{11}\text{-}b\text{-PTMC-}b\text{-PIBMA}_{11}$ es va realitzar per a estudiar les propietats mecàniques del polímer. Només es van poder estudiar les propietats mecàniques per DMTA per a un PIBMA % baix. A la **figura 10** es mostra la corba del mòdul d'emmagatzematge (E') i la $\tan \delta$ entre l'interval de temperatures de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. La corba de DMTA presenta dues caigudes de E' i un augment del mòdul de pèrdua (E'') a $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ i a $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponents als valors màxims de $\tan \delta$ i, en conseqüència les dues temperatures de transició vítria del copolímer. A termes d'aplicabilitat, els valors de E' per a les temperatures de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ van ser de 40 MPa i 30 MPa .

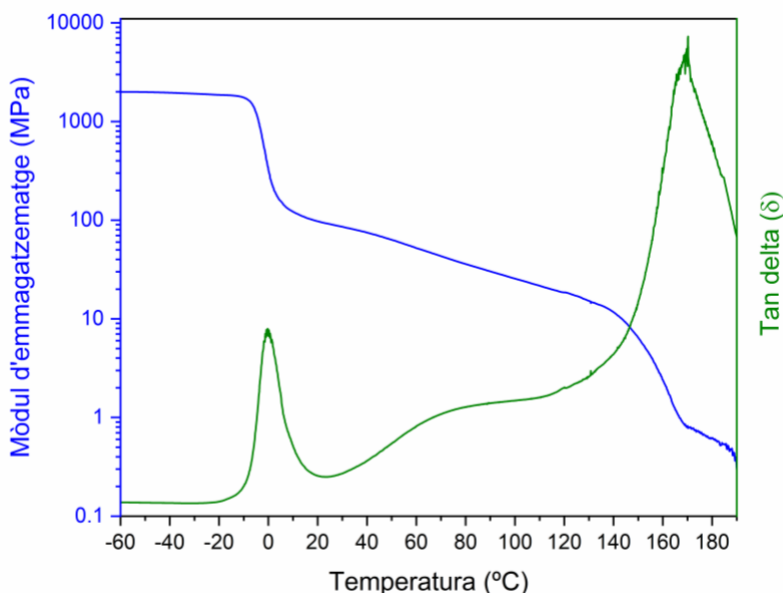
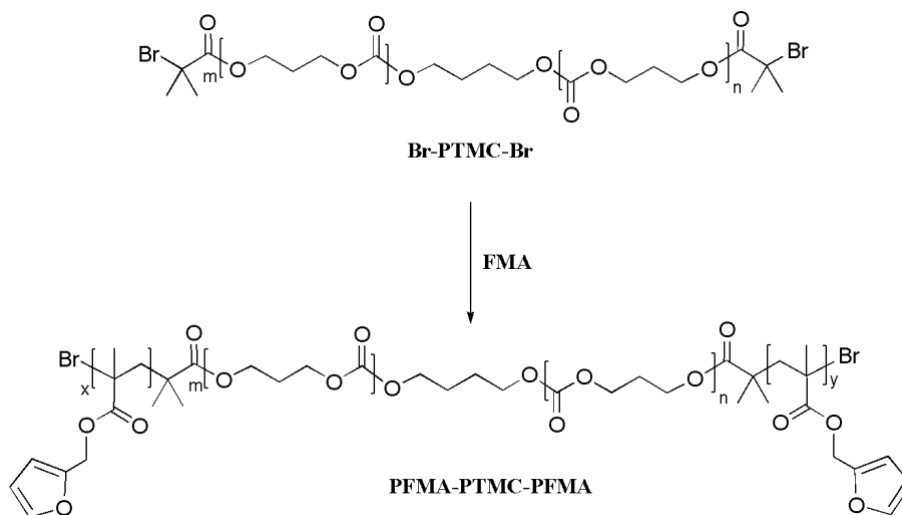


Figura 10. Corba de DMTA del copolímer $\text{PIBMA}_{11}\text{-}b\text{-PTMC-}b\text{-PIBMA}_{11}$

4.4.4. Copolímers de bloc PFMA-*b*-PTMC-*b*-PFMA

Un cop estudiada la síntesi del macroiniciador Br-PTMC-Br com s'ha descrit al capítol 2, es pretén en aquest capítol sintetitzar copolímers de bloc ABA mitjançant la tècnica d'ATRP convencional (**Esquema 13**) emprant metacrilat de furfuril com a monòmer. Les polimeritzacions es van dur a terme amb dos graus de polimerització fixats diferents: 100 i 50 per tal d'estudiar la possibilitat d'obtenir copolímers de bloc amb diferent composició final. Quan es vol obtenir un grau de polimerització i una conversió elevada es poden donar reaccions de terminació no desitjades i en conseqüència, una proporció important de cadenes inactives. Per evitar aquesta limitació, es pot fixar un grau de polimerització elevat i parar la polimerització a baixes conversions.



Esquema 13. Síntesi dels copolímers PFMA-*b*-PTMC-*b*-PFMA.

Aquesta segona aproximació permet un millor control de la polimerització degut a una major concentració de monòmer, que beneficia l'ATRP convencional, no obstant això la dispersitat en les etapes inicials és relativament alta en aquest procés. A més a més, en termes de sostenibilitat, la millor situació és aquella en la que la major part del monòmer s'incorpora al polímer final. Totes les polimeritzacions es van seguir per RMN de ^1H i per SEC. Els experiments inicials van ser dutes a terme amb la tècnica ATRP convencional emprant una relació molar $[\text{FMA}]/[\text{PTMC-Br}_2]/[\text{CuBr}]/[\text{HMTETA}] = 100/1/2/2$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durant 20 hores de reacció (**Taula 5, reacció 1**) i es va obtenir un 22% de conversió.

Taula 5. Síntesi dels copolímers de bloc PFMA-*b*-PTMC-*b*-PFMA mitjançant ATRP convencional.^a

Reacció	[FMA]:[PTMC-Br ₂]:[CuBr]:[HMTETA]	T (°C)	conv. (%) ^b	Grau de polimerització del polímer final	M _n ^{teòric} (g/mol)	M _n ^{SEC} (g/mol) ^c	Đ	PFMA (%) ^d
1	100/1/2/2	70	22	PFMA ₁₁ - PTMC- PFMA ₁₁	13800	16100	1,29	20
2	100/1/2/2	80	52	PFMA ₂₆ - PTMC- PFMA ₂₆	23100	25800	1,43	38
3	100/1/4/4	70	31	PFMA ₁₆ - PTMC- PFMA ₁₆	15300	17300	1,39	27
4	50/1/2/2	70	33	PFMA ₈ - PTMC-PFMA ₈	12900	13600	1,34	20
5	50/1/2/2	80	47	PFMA ₁₂ - PTMC- PFMA ₁₂	14200	14600	1,33	22
6	50/1/4/4	70	60	PFMA ₁₅ - PTMC- PFMA ₁₅	15200	15900	1,40	25

^aCondicions de polimerització: Macroiniciador (PTMC-Br₂) (M_n = 10200 g/mol, Đ = 1,24), temps de reacció: 20 hores.

^bCalculat per RMN de ¹H per la relació de les integrals dels senyals del monòmer (5,11 ppm) i la cadena polimèrica (4,90 ppm). ^cCalculat per SEC en THF emprant estàndards de PS. ^dPercentatge en pes de PFMA calculat per RMN de ¹H per la relació de la integració de senyals del PTMC (4,24 ppm) i el PFMA (4,90 ppm).

La cromatografia d'exclusió per tamany (SEC) mostra que l'extensió de la cadena es va produir, amb un augment del pes molecular del macroiniciador i mantenint la dispersitat baixa (**figura 11**). No obstant això, es va aconseguir una conversió baixa que va conduir a un copolímer amb un 20% en pes de PFMA calculat per RMN de ¹H. Igual que en les homopolimeritzacions de FMA, no es va observar una conversió major per a temps de reacció més llargs en les condicions de reacció esmentades.

L'augment de la conversió al 52% es va obtenir amb un augment de la temperatura de reacció (**reacció 2**) i fins el 31% amb un augment de la quantitat de CuBr/HMTETA(**reacció 3**), sense cap variació de la dispersitat en cap dels dos casos anteriors. Un comportament similar es va observar quan es va emprar una relació molar de $[FMA]/[PTMC-Br_2] = 50/1$ (**reaccions 4-6**), quan es van obtenir copolímers de bloc amb un contingut de PFMA amb valors d'entre el 20% i el 38% en pes.

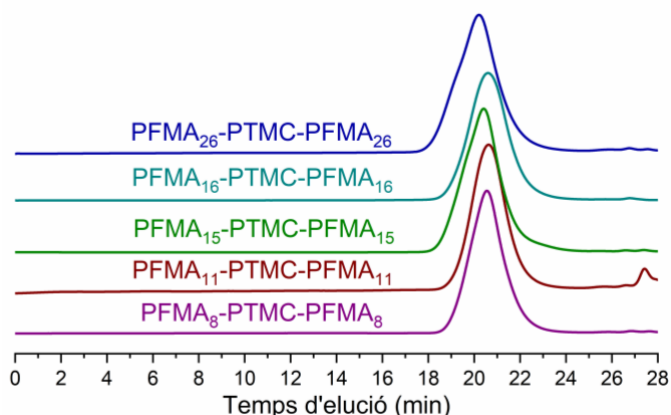


Figura 11. Cromatogrames de SEC de les reaccions de la taula 2.

Es va emprar l'ATRP lliure de metalls com una altra tècnica de polimerització en la síntesi de copolímers de bloc. Les fonts d'irradiació utilitzades van ser UV i LED, i PTH com a fotocatalitzador orgànic a 25 °C. Encara que s'ha descrit la utilització de macroiniciadors en ATRP lliure de metalls per la síntesi de polímers estrella i de pinta, així com materials híbrids, fins al moment, aquest és el primer exemple de l'ús d'un policarbonat, obtingut per polimerització per obertura d'anell organocatalitzada, per a iniciar l'ATRP lliure de metalls. Amb un grau de polimerització fixat de 100 es va observar un augment del grau de conversió quan la polimerització es va dur a terme sota una font d'irradiació LED de llum visible, obtenint un 69% de conversió després de 48 h (**taula 6, reacció 1**), sense canvis significatius en temps de reacció llargs.

Taula 6. Síntesi de copolímers de bloc PFMA-*b*-PTMC-*b*-PFMA per l'ATRP lliure de metalls.^a

Reacció	[FMA]:[PTMC-Br ₂]:[Ph-PHT]	t (h)	conv. ^b (%)	Grau de polimerització del polímer final	M _n ^{teòric} (g/mol)	M _n ^{SEC} (g/mol) ^c	Đ	PFMA (%) ^d
1	100/1/0,1 ^e	12	44	PFMA ₃₆ -PTMC- PFMA ₃₆	19200	17400	1,39	43
		24	55		21100	19700	1,32	
		48	69		23400	27400	1,41	
		72	71		23700	26100	1,41	
2	100/1/0,1 ^f	12	44	PFMA ₂₇ -PTMC- PFMA ₂₇	19200	17400	1,19	38
		24	53		20700	21400	1,32	
3	50/1/0,1 ^e	12	67	PFMA ₃₆ -PTMC- PFMA ₃₆	15800	17100	1,28	42
		24	70		16100	17400	1,32	
4	50/1/0,1 ^f	12	69	PFMA ₃₅ -PTMC- PFMA ₃₅	16000	17100	1,26	40
		24	71		16200	17400	1,46	
5	200/1/0,1 ^e	12	42	PFMA ₅₉ -PTMC- PFMA ₅₉	25900	21200	1,33	52
		24	45		26900	21300	1,38	
		48	54		29900	21300	1,38	
		72	59		31500	22300	1,50	
6	200/1/0,1 ^f	12	43	PFMA ₄₆ -PTMC- PFMA ₄₆	25700	22600	1,30	47
		24	46		26700	23000	1,28	

^aCondicions de polimerització: Macroiniciador (PTMC-Br₂) (M_n = 10200 g/mol, Đ= 1,24); PTH 0,1 eq.; 25 °C.

^bCalculat per RMN de ¹H per la relació de les integrals dels senyals del monòmer (5,11 ppm) i la cadena polimèrica (4,90 ppm). ^cCalculat per SEC en THF emprant estàndards de PS. ^dPercentatge en pes de PFMA calculat per RMN de ¹H per la relació de la integració de senyals del PTMC (4,24 ppm) i el PFMA (4,90 ppm). ^eFont d'irradiació LED (393 nm, 2,5 mW/cm²). ^fFon d'irradiació UV (365 nm, 4,9 mW/cm²).

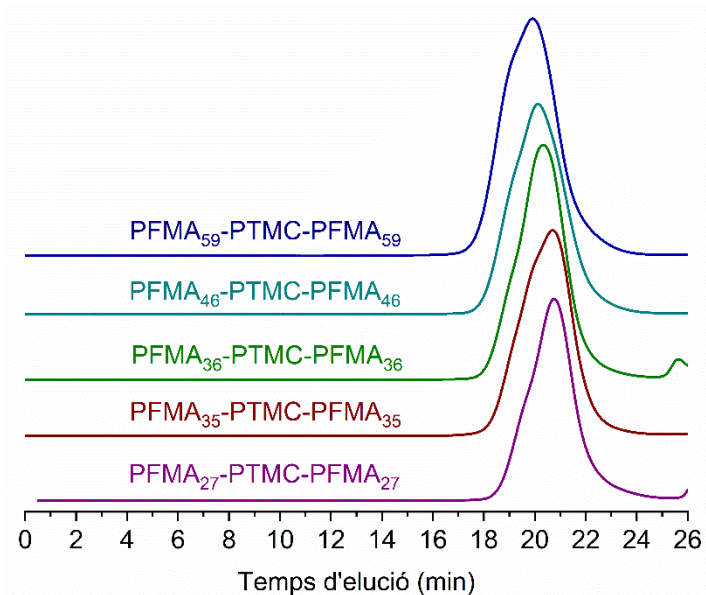


Figura 12. Cromatogrames de SEC de les reaccions de la taula 3.

La dispersitat no augmenta significativament amb el temps de reacció. Quan la reacció es dur a terme sota una font d'irradiació UV es va obtenir valors de conversió es similar després de 24 hores de reacció, però s'observa un augment de la dispersitat (**reacció 2**). Per a un grau de polimerització fixat de 50 es va obtenir una conversió similar a les 12 hores amb un dispersitat baixa i no es van observar diferències entre les fonts d'irradiació (**reacció 3 i 4**). L'augment del grau de polimerització fixat a 200 va comportar un valor de conversió lleugerament més baix amb una dispersitat similar (**reacció 5 i 6**). Cal destacar que en tots els casos es va aconseguir un augment de la conversió al augmentar el temps de reacció, cas contrari al comportament de l'ATRP convencional.

Els copolímers de bloc es van caracteritzar per RMN (**figura 13**) i per SEC (**figura 11 i 12**). Com es pot veure a l'espectre de RMN de ^1H mostra els següents senyals de PFMA a la cadena polimèrica: el senyal característic a 7,41, 6,37 i 6,34 ppm corresponent a l'anell furànic, el grup metilènic a 4,90 ppm de la cadena lateral, entre 2,40-1,60 ppm corresponent al grup metilènic de la cadena principal i finalment, el grup metil entre 1,00-0,50 ppm. També mostra els senyals de macroiniciadors excepte el senyals a 3,75 ppm corresponent als protons metilènics del grup final de cadena. Els copolímers de bloc també es van caracteritzar mitjançant la RMN de ^{13}C . L'espectre de RMN de ^{13}C mostra els següents senyals: el senyal corresponent al carbonil a 155,0 ppm, a 148,1 ppm es mostra el carboni quaternari de l'anell furànic, a 143,3 i 110,6 ppm es mostren els senyals corresponents dels carbonis terciaris de l'anell aromàtic, el senyal corresponent del carboni metilènic de la cadena principal del PTMC a 64,4 ppm, el senyal corresponent del carboni metilènic de la cadena lateral a 58,4 ppm, els senyals corresponents dels carbonis metilènics i quaternari de la cadena principal del PFMA a 44,8 i 44,6 ppm, i finalment el senyal a 29,8 ppm del carboni metilènic central de la cadena principal del PTMC.

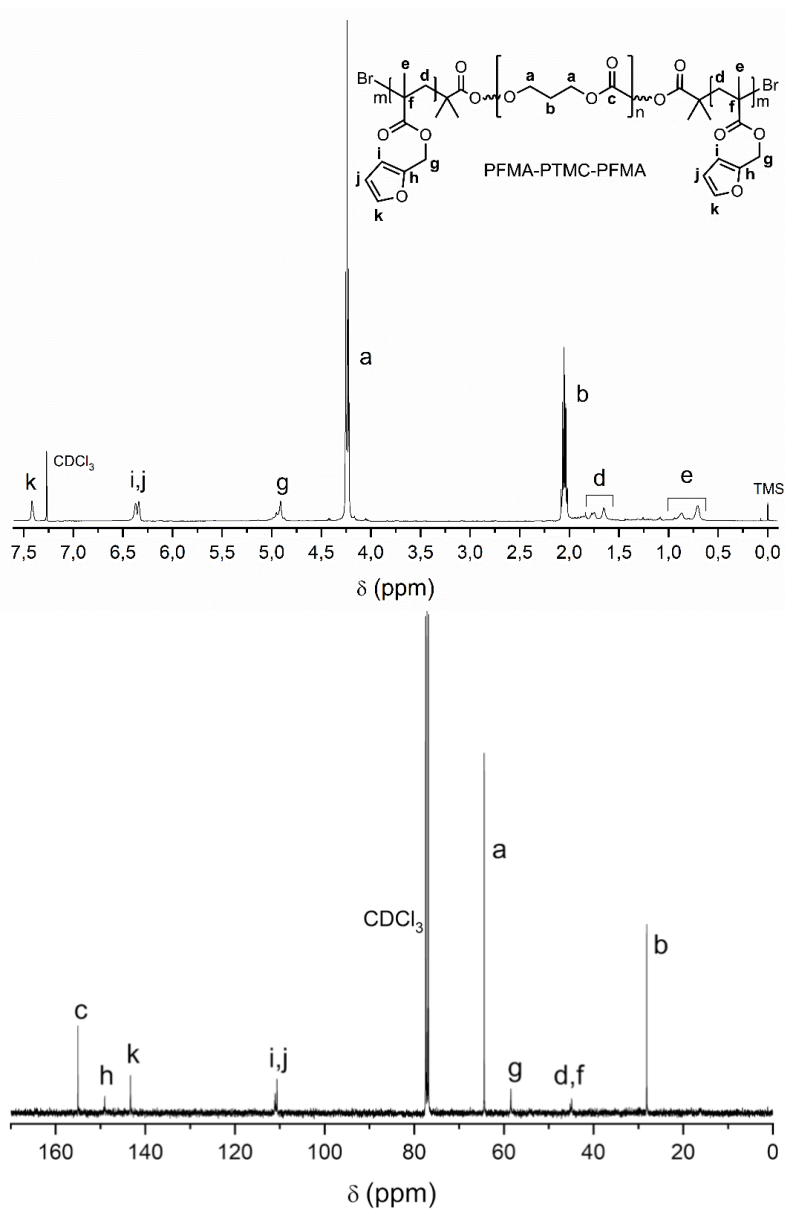


Figura 13. RMN de ^1H i ^{13}C dels copolímers tribloc de PTMC-PFMA-PTMC.

4.4.5. Caracterització tèrmica

Els polímers obtinguts es van analitzar per anàlisi termogravimètric per a avaluar l'estabilitat tèrmica de qualsevol aplicació i etapa de processat (Taula 7, figura 14). El PTMC es descomposa en atmosfera de nitrogen a temperatures al voltant de 200 °C amb la volatilització pràcticament total dels productes de descomposició. Els estudis de degradació van indicar que en aquest procés de degradació intervenen dos processos: la depolimerització per “unzipping” que comporta la formació del corresponent monòmer cíclic i el trencament aleatori amb descarboxilació. Aquesta última etapa és el procés principal de descomposició que es produeix a alta temperatura. La degradació tèrmica del PFMA es va descriure en dos passos: la formació d'estructures d'anhídrid 2,4-dimetilglútaric juntament amb la depolimerització parcial i la reticulació intermolecular mitjançant l'oxidació de la posició C5 de la resta del furfúril.

Taula 7. Dades del DSC i DMA dels copolímers de bloc.

Polímer	PFMA (%)	Td _{5%} (°C) ^a	T _{max} (°C) ^b	Residu (%) ^c	Tg (°C) ^d	E'	E''	Tg (°C) ^e
						[-40 °C]	[-40 °C]	
						MPa	MPa	
PTMC	0	197	232	2	-25	-	-	-
PFMA ₈ -PTMC- PFMA ₈	20	260	307, 341	4	-15	349	35	10
PFMA ₁₆ -PTMC- PFMA ₁₆	27	257	307, 340	4	-10	992	50	18
PFMA ₂₇ -PTMC- PFMA ₂₇	38	265	340, 407	4	-7	992	93	35
PFMA ₃₆ -PTMC- PFMA ₃₆	43	265	324, 401	4	6	-	-	-
PFMA ₅₉ -PTMC- PFMA ₅₉	52	264	335, 406	14	14	2565	142	46
PFMA	100	245	278, 403	14	65	-	-	-

^aTemperatura corresponent a la pèrdua de pes del 5% calculat mitjançant TGA. ^bTemperatura corresponent a la pèrdua de pes màxima calculat mitjançant TGA. ^cResidu del polímer analitzat a 600 °C. ^dTemperatura de transició vítria calculada per DSC (10 °C/min). ^eTemperatura de transició vítria calculada per DMA com el màxim de tan δ.

La temperatura d'inici de pèrdua de pes dels copolímers de bloc va ser al voltant de 260 °C. L'extensió de cadena del Br-PTMC-Br va incrementar clarament l'estabilitat tèrmica del policarbonat per la incorporació dels dos blocs de PFMA. L'increment del contingut del PFMA no provoca un augment de l'estabilitat dels copolímers de bloc, degut que la depolimerització no pot tenir lloc i només s'espera que es produeixi una trencament aleatori, independentment del contingut de PFMA.

Les etapes de degradació mostren l'existència de més d'un procés de degradació i les corbes de DTGA indiquen clarament dos màxims del percentatge de pèrdua de pes en tots els casos. No obstant això, la temperatura màxima d'aquestes corbes difereix segons la composició del copolímer i, mentre que per a un baix contingut de PFMA en els copolímers, aquestes temperatures són inferiors a 400 °C. El segon desplaçament màxim es produeix a 400 °C quan el contingut és superior al 38%. Aquest comportament es pot relacionar amb el fet que l'enllaç intermolecular mitjançant l'oxidació de la posició de C5 del furfural és més important quan el seu contingut augmenta. Malgrat això, aquest procés no es prou rellevant per afectar el rendiment i tots els copolímers es van produir residus insignificants després d'haver estat escalfats més enllà de 600 °C.

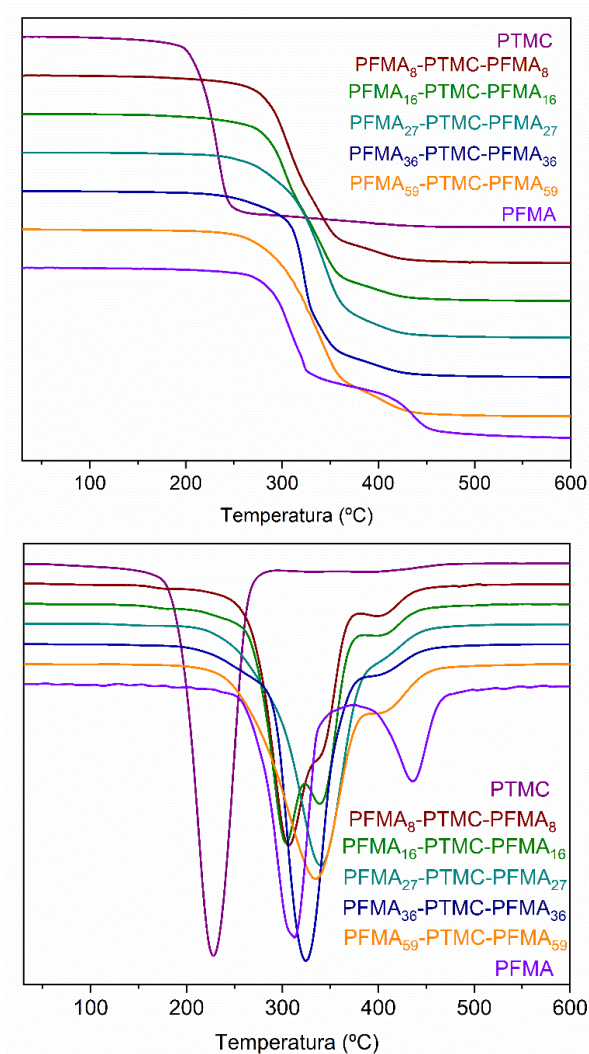


Figura 14. Corbes de TGA i DTGA de PTMC, PFMA i copolímers de bloc PFMA-PTMC-PFMA.

L'anàlisi del DSC es va dur a terme per estudiar les transicions tèrmiques dels copolímers. Les corbes del DSC (**Figura 15**) van mostrar que els dos blocs són amorfs i només s'observa una transició vítria per a totes les mostres. Al ser un sistema compost per policarbonat/polimetacrilat aromàtic, es d'esperar un paràmetre de Flory-Huggins alt i una baixa compatibilitat entre els dos blocs. Tanmateix, no s'observa la separació de

fase independentment del grau de polimerització dels blocs de PFMA. D'altra banda, d'acord amb la relació de Fox-Flory i els valors de T_g de -25 a 65 °C, es va observa miscibilitat en els copolímers en tots els casos (**Taula 7**). Aquests valors van augmentar lleugerament amb el contingut de PFMA. L'absència d'una T_g superior en els termogrames de DSC de les mostres de baix contingut de PFMA no potser causat per la seva concentració reduïda i la baixa intensitat del senyal de DSC, ja que les mostres amb un contingut tan alt com el 52% en pes només mostra una sola transició.

Els copolímers de bloc es van investigar per l'anàlisi tèrmic dinàmic-mecànic (DMTA), que va mostrar el comportament típic dels materials viscoelàstics (**Taula 7, Figura 16**). A mesura que la temperatura augmenta de -20 °C a 100 °C, hi ha una disminució gradual del mòdul d'emmagatzematge (E') i un augment del mòdul de pèrdua (E''). En conseqüència, s'arriba al valor màxim de $\tan \delta$ observant el punt reblaniment, corresponent a la temperatura de transició vítria.

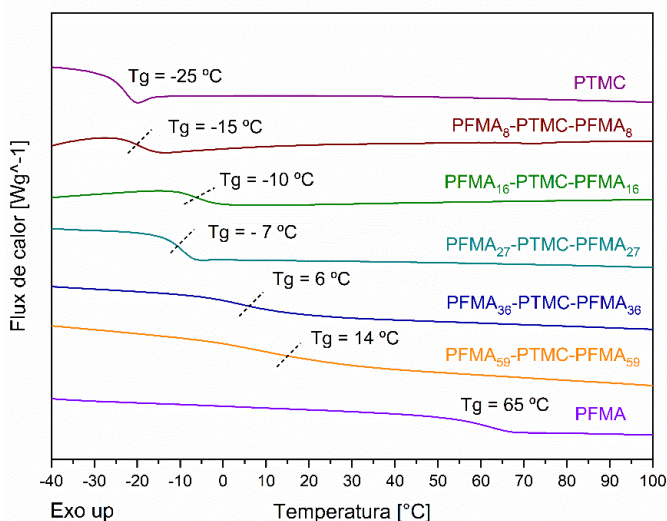


Figura 15. Corba de DSC de PTMC, PFMA, i copolímers de bloc de PFMA-PTMC-PFMA.

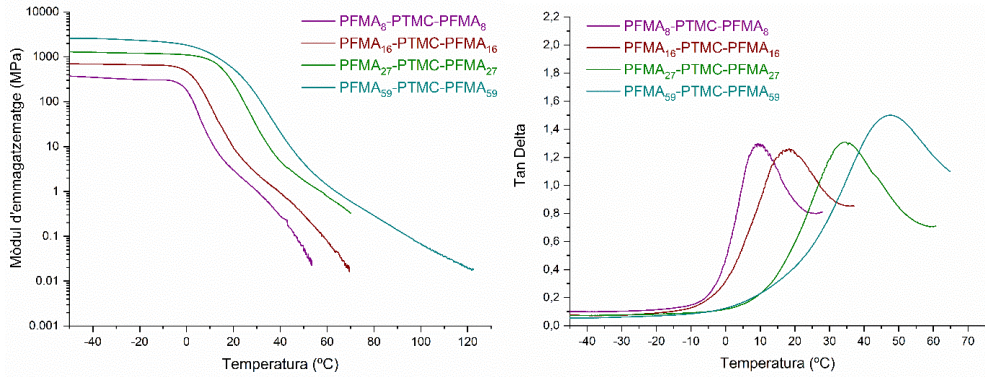
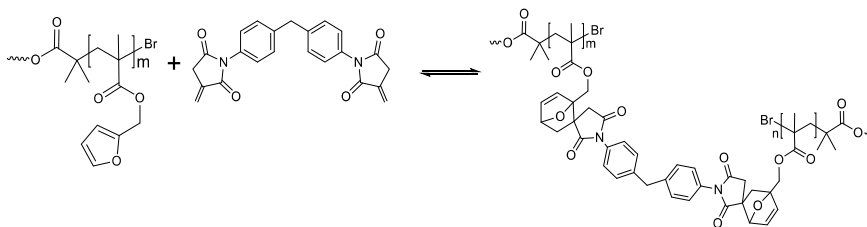


Figura 16. Corba de DMTA i tan δ del PTMC, PFMA i copolímers de bloc PFMA-PTMC-PFMA.

4.4.6. Entrecreuament dels copolímers PFMA-*b*-PTMC-*b*-PFMA

La reacció de Diels-Alder (DA) es va utilitzar per preparar copolímers de bloc entrecreuat. El procés d'entrecreuament amb el sistema furà-maleimida està àmpliament estudiat i s'ha descrit la possibilitat de substituir aquest sistema convencional pel sistema furà-itaconimida en una reïna epoxi.³⁰⁰ La capacitat de l'anhidrid itacònic d'actuar com a dienòfil en una cicloaddició de DA es troba descrita fins i tot en la primera publicació de Diels i Alder, amb la seva conversió per reacció amb derivats simples del furà en una mescla diastereomèrica d'adductes *endo* i *exo*.³⁰¹ L'entrecreuament de DA es va analitzar emprant PFMA i 1,1'-(metilendi-1,4-fenilè)bisitaconimida (BII) com a reacció model del sistema (**Esquema 14**).



Esquema 14. Cicloaddició [4+2] de DA entre l'anell de furà i el grup d'itaconimida de l'agent entrecreuant BII.

La **figura 17a** mostra l'espectre de FTIR de PFMA, amb les absorcions corresponents a l'estirament C=O (1718 cm^{-1}) i de l'anell furànic: l'estirament de l'anell (1523 cm^{-1}), deformació de l'anell C-O-C (1020 cm^{-1}) i deformació fora del pla C-H (754 cm^{-1}). Les bandes d'absorció derivades de l'estirament simètric i asimètric del grup carbonil en l'anell d'imida cíclic es poden observar en l'espectre IR de la BII (1776 i 1711 cm^{-1}), així com l'absorció associada amb l'enllaç doble d'itaconimida a 1672 cm^{-1} . Una mescla de PFMA:BII amb una relació estequiomètrica de

furfuril:BII es va escalfar a 50 °C tota la nit i el seu espectre d'IR va mostrar el desplaçament de la banda C=C de 1776 cm⁻¹ a 1659 cm⁻¹ a causa del nou enllaç C=C format per la reacció DA, així com la disminució de la intensitat de les bandes a 1020 cm⁻¹ i el 754 cm⁻¹ atribuït a l'anell furànic.

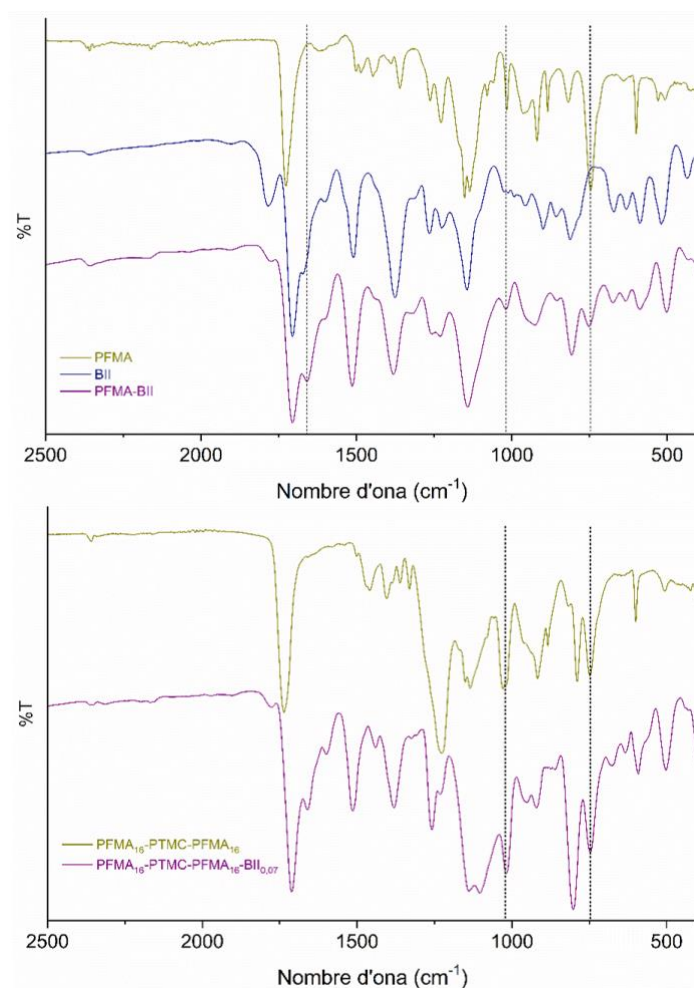


Figura 17. Espectre FT-IR de a) PFMA i b) Sistema entrecreuat de PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆ amb BII.

L'anàlisi del FT-IR també es va dur a terme per confirmar la reacció amb èxit de DA entre el copolímer de bloc i la BII (**Figura 17b**). Una barreja de PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆ i BII que contenen els grups reactius furfural:BII amb una proporció 1:0,5 es va escalfar a 50 °C. A causa del petit contingut de PFMA i la baixa quantitat de BII emprat per l'entrecruament, els canvis no són gaire pronunciats. No obstant això, l'aparició d'una nova banda de doble enllaç a 1659 cm⁻¹ i la reducció de la intensitat de l'anell furànic C-O-C (1020 cm⁻¹) i la vibració d'estirament C-H (754 cm⁻¹) és visible, mostra que les unitats de furfural són consumides.

La termoreversibilitat del copolímer de bloc PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆ es va avaluar mitjançant DSC i proves de solubilitat. L'entrecruament es va realitzar mitjançant la conversió del PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆ i BII en solució per evaporació del dissolvent. El BMI també es va emprar per a la comparació. La quantitat d'agent entrecruant es va escollir perquè la relació de grups furfural:imida sigues 1:0,5 i 1:0,07. La **figura 18** mostra els termogrames d'escalfament (a) i refrigeració (b) dels copolímers de bloc i els films obtinguts emprant BII i BMI. En la etapa d'escalfament, es pot observar un ampli pic endotèrmic centrat a 140 °C que correspon a la relació de la rDA en tots els casos, sense cap diferència entre els sistemes d'imida i d'itaconimida. Un increment de la temperatura de transició vítria es va observar a causa de l'entrecruament, que és major quan la quantitat de BII augmenta. Els termogrames de refrigeració no mostren cap canvi que es pugui associar a la reacció de DA. Aquest fet es va descriure a literatura i es va justificar com una reacció DA incompleta a causa del refredament ràpid de la mostra.³⁰²

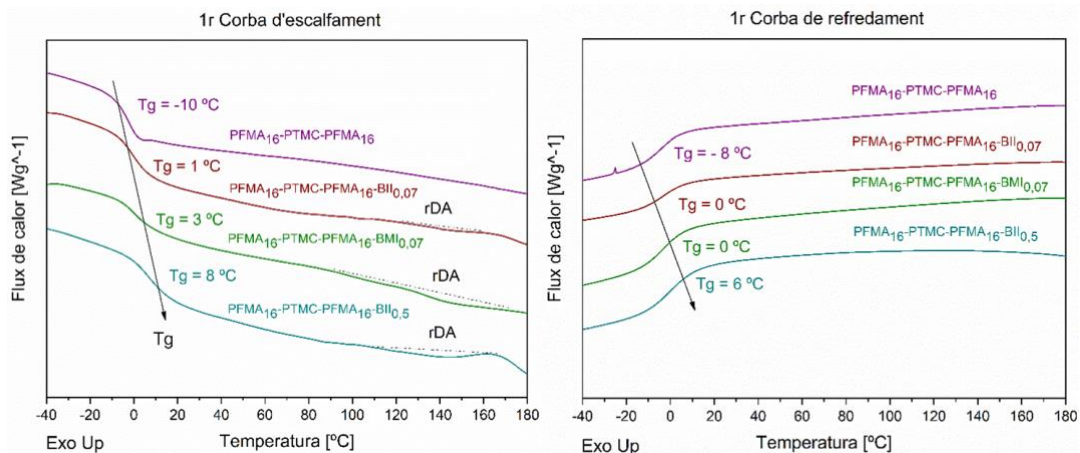


Figura 18. Termogrames d'escalfament i refrigeració de l'estudi de la reacció de DA i rDA mitjançant DSC

Les probes de solubilitat (**Figura 19**) mostra que les mostres entrecruades PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆-BII_{0,07} i PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆-BII_{0,07} només es poden unflar a temperatura a 25 °C en toluè. Quan la temperatura es va incrementar a 120 °C les mostres es dissolen gradualment a causa de la reacció de rDA que condueix al polímer lineal. Finalment, quan la temperatura del vial de vidre es va refredar fins a la temperatura a 25 °C, es va formar un precipitat a la part inferior.

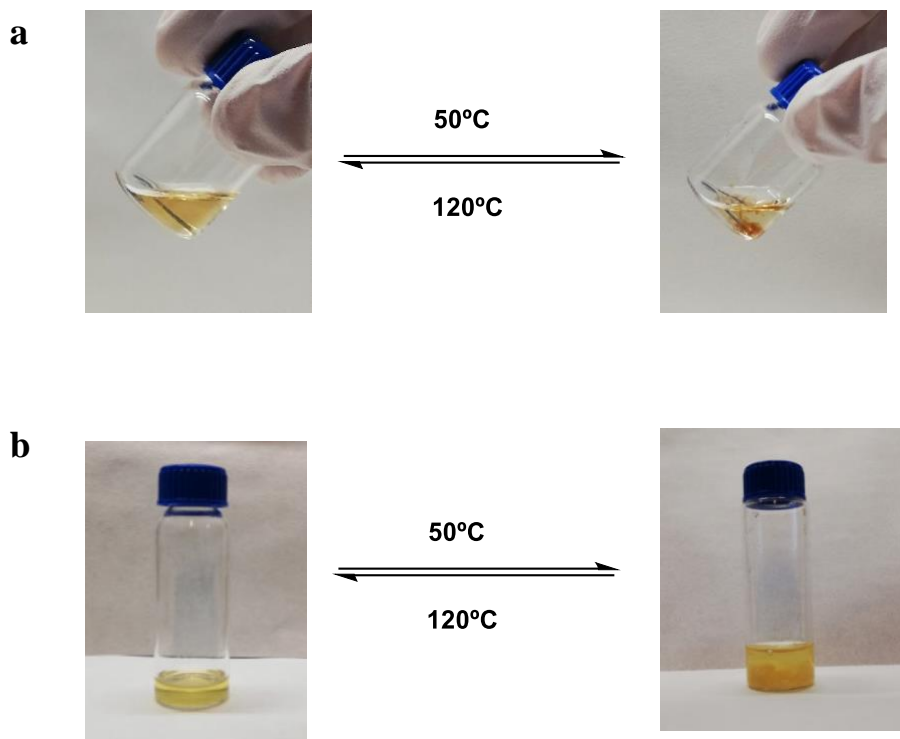


Figura 19. Entrecreuament reversible de a) PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆-BII_{0,07} and
b) PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆-BMI_{0,07}

Capítol 5

Part Experimental

Capítol 5. Part Experimental

5.1. Materials i Reactius

Els següents productes foren subministrats per Sigma Aldrich i van ser utilitzats sense purificació prèvia: 1,1,4,7,10,10-hexametiltriètiltetramina (HMTETA, 97%), *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilèntriamina (PMDETA, 99%), bromur d' α -bromoisobutiril (BiBB, 98%), imidazole, etilcloroformiat (ECF, 97%), α -bromoisobutirat d'etil (EBiB, 98%), 10-fenilfenotiazina (10-PHT, 95%), anhidrid itacònic (ITA, 95%), 4,4'-diaminodifenilmetà (MDA, 97%), acetat de sodi (NaOAc, 99%), 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimida (BMI, 95%), Pd/C (10 % p/p), glicerol (Gly, 99%), benzaldehyd (99%), àcid p-toluensulfònic monohidratat (p-TSA, 99%), Dowex[®] 50W X8, Hidrur de Sodi (NaH, 60% oli mineral) i bromur de benzil (BnBr, 98%). Els següents productes van ser subministrats per Fluorochem. Ltd i van ser utilitzats sense purificació prèvia: 3,5-bis(trifluorometil)anilina, isotiocianat de 3,5-bis(trifluorometil) i ciclohexilamina. L'òxid d'alumini bàsic (Al_2O_3 , 99%) fou subministrat per Scharlab, S.L

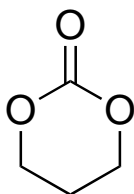
Els següents reactius van ser subministrats per Sigma-Aldrich, S.L i es van purificar com s'indica a continuació: El metacrilat de furfural (FMA, 97%), metacrilat de isobornil (IBMA, grau tècnic) i el metil metacrilat (MMA, 99%) es van purificar per tractament amb alumina bàsica per a eliminar el inhibidor i es van emmagatzemar a $-18^\circ C$ fins el seu ús. El bromur de coure (I) (CuBr, 99%) es va purificar mitjançant rentats amb àcid acètic glacial, etanol absolut i etil èter, i es va assecar a pressió reduïda. El 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-è (DBU, 98%) es va purificar per destil·lació a pressió reduïda. La trietilamina (Et_3N , 99%) es va assecar sobre CaH_2 i es va destil·lar. L'1,3-propanediol (1,3-PD, 98%) es va assecar amb BaO i posteriorment es va destil·lar sota pressió reduïda. 1,4-butanediol (1,4-BD,

99%) es va assecar amb KOH tota la nit i després es va destil·lar a pressió reduïda. 1,6-hexandiol (1,6-HDO, 99%) es va assecar amb una solució de THF/CaH₂, i posteriorment es va filtrar i sublimar. L-Lactida fou subministrada per TCI CO., Ltd. i es va purificar mitjançant recristal·lització en THF.

Els dissolvents emprats van ser subministrats per Scharlab, S.L i es van purificar de la següent manera: El tetrahidrofurà (THF) i el toluè es van assecar amb Na/benzofenona, es van destil·lar i emmagatzemar amb tamís molecular (3Å). El dietilèter i el diclorometà (DCM) es van assecar amb CaH₂ i es van destil·lar i emmagatzemar seguint el mateix procediment. L'Etanol, metanol (MeOH) i hexà es van utilitzar sense cap mena de pretractament.

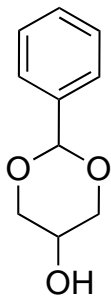
5.2. Síntesi de monòmers, catalitzadors i agents entrecreuant

Síntesi de 1,3-Dioxan-2-ona (TMC)



L'1,3-dioxan-2-ona es va sintetitzar seguint el procediment prèviament descrit.⁶⁴ Es va afegir etilcloroformiat (9,37 mL, 0,098 mol) gota a gota sobre una solució de 1,3-PD (4,19 mL, 0,049 mol) i Et₃N (13,65 mL, 0,098 mol) en THF anhidre ([1,3-PD] = 0.4 M) a 0 °C. Seguidament, la solució es va portar a temperatura ambient i es va mantenir en agitació durant 12 hores. Posteriorment, el precipitat de clorur de trietilamoni format es va filtrar i el dissolvent es va eliminar a pressió reduïda. El producte obtingut es va recristal·litzar en una barreja de dietilèter i THF (3:1), obtenint-se com un sòlid blanc. Rendiment: 71 % (3,55 g). **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 4,44 (t, 4H), 2,13 (q, 2H). **RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 155,0, 64,4, 28,2.

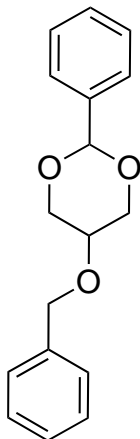
Síntesi de 5-Hidroxi-1,3-Benzilidenglicerol



A un matras de fons rodo de 1L equipat amb un col·lector de Dean-Stark es van afegir glicerol (30 g, 0,33 mol), PTSA (163 mg, 0,86 mmol), benzaldehyd (33,24 ml, 0,35 mol) i 500 ml de toluè anhidre. La barreja es va escalfar a reflux durant 12 hores i es van recollir 5,86 ml d'aigua. Un cop a temperatura ambient, la mescla de reacció es va neutralitzar afegint una petita quantitat de NaHCO₃, i el dissolvent es va eliminar a pressió reduïda. El producte obtingut es va recristal·litzar en dietilèter obtenint un precipitat blanc. Rendiment: 71 % (41,1 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,35 (protons aromàtics), 5,51 (s, 1H), 4,10 (q, 4H), 3,57 (s, 1H), 3,34 (s, OH). **RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 138,0, 129,1, 128,3, 126,0, 101,6, 72,3, 64,0.

Síntesi de 5-Benziloxi-1,3-Benzilidenglicerol



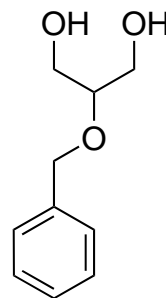
El precipitat blanc de 5-hidroxi-1,3-benzilidenglicerol obtingut es va dissoldre en THF anhidre i es va portar a 0 °C. Es va afegir l'hidrur de sodi (8,02 g, 0,20 mol) poc a poc amb forta agitació i mantenint la mescla a baixa temperatura. A continuació, es va afegir el bromur de benzil (34,32 g, 0,20 mol) gota a gota i es va deixar la solució sota agitació magnètica durant tota la nit. Seguidament es va filtrar la solució, es va eliminar el dissolvent i es va recristal·litzar el producte obtingut en etanol. Es va obtenir un sòlid blanc.

Rendiment: 85 % (38,38 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,34 (protons aromàtics), 5,53 (s, 1H), 4,67 (d, 1H), 4,35 (d, 1H), 4,31 (d, 1H), 4,01 (d, 1H), 3,98 (d, 1H), 3,30 (quint, 1H). **RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 138,2, 128,9, 128,5, 128,2, 127,7, 126,3, 101,4, 70,3, 69,3, 69,0.

Síntesi de 2-benziloxi-1,3-propandiòl

El 5-Benziloxi-1,3-Benzilidenglicerol es va dissoldre en THF. Es va afegir la resina àcida Dowex® 50W X8 i es va deixar agitant durant 12 hores. La solució es va filtrar recollint la resina i es va afegir una petita quantitat de NaHCO₃. Seguidament, es va afegir una certa quantitat de MgSO₄ anhidre, es va filtrar i el dissolvent es va eliminar a pressió reduïda. El producte obtingut es va recristal·litzar en hexà fred.

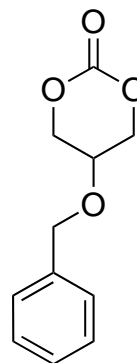


Rendiment: 85 % (21,73 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,35 (s, protons aromàtics), 4,63 (s, 2H), 3,75 (m, 4H), 3,56 (quint, 1H), 2,43 (s, OH). **RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 138,0, 128,6, 128,0, 127,9, 79,2, 71,9, 62,2.

Síntesi de 5-Benziloxitrimetilencarbonat (BTMC)

El sòlid blanc anteriorment recristal·litzat es va dissoldre en THF anhidre, es va afegir trietilamina (25,66 g, 0,349 mol) i la solució es va refredar a 0 °C. Seguidament es va afegir etil cloroformiat (26,20 g, 0,253 mol) gota a gota i la mescla es va deixar en agitació durant 12 hores. El precipitat de clorur de trietilamoni obtingut es va filtrar i es va eliminar el dissolvent a pressió reduïda. El producte obtingut va ser recristal·litzat en una barreja de THF i dietilèter (1:3).

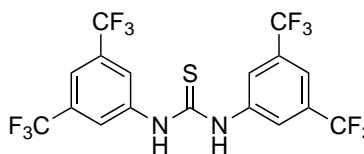


Finalment, es va obtenir un sòlid blanc. Rendiment: 71 % (17,84 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,35 (protons aromàtics), 4,65 (s, 2H), 4,47 (dd, 4H), 3,89 (q, 1H). **RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 148,0, 136,8, 128,8, 128,4, 127,8, 70,8, 69,7, 66,1.

Síntesi de N,N'-bis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]tiourea (tiourea d'Schreiner, TU)

Es va preparar una solució de 3,5-bis(trifluorometil)fenil isotiocianat (1,83 mL, 9,99 mmol) en toluè ([M] = 2 M) i es va afegir 3,5-Bis(trifluorometil)anilina

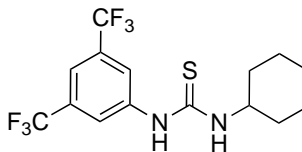


(1,56 mL, 9,99 mmol). La solució es va escalfar a 70 °C durant 12 hores. Passat aquest temps, es va eliminar el dissolvent a pressió reduïda. El residu blanc obtingut es va recristal·litzar en cloroform. Rendiment: 75 % (3,55 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,90 (senyal ample, 2H, aromàtics), 7,78 (senyal ample, 2H, NH), 7,88 (senyal ample, 4H, aromàtics).

Síntesi de la 1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-3-ciclohexiltiurea (Cy-TU)

La ciclohexilamina (1,15 mL, 9,99 mmol) es va afegir a una solució de 3,5-bis(trifluorometil)fenil isotiocianat (1,83 mL, 9,99 mmol) dissolt en toluè ([M] = 2 M). La

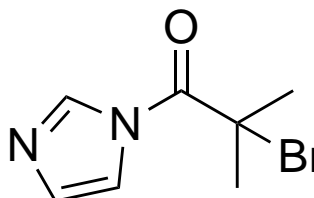


solució es va deixar a 70 °C durant 12 hores i es va evaporar el dissolvent. El residu blanc es va recristal·litzar en cloroform fins a un sòlid blanc. Rendiment: 75 % (3,75 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,53 (protons aromàtics), 7,35 (protons aromàtics), 6,52 (s, 1H), 5,19 (s, 1H), 4,41 (m, 1H), 2,01-0,89 (m, 10H).

Síntesi de N-(2-bromoisobutirilimidazola) (BiB-Im)

La síntesi del BiB-Im es va dur a terme seguint el procediment descrit a la literatura.³⁰³ En un matràs de fons rodó de 250 mL assecat a 200 °C i refredat sota una corrent d'argó, es van introduir 4,56 mL (0,036 mol)

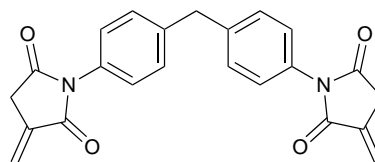


de BiBB i es van dissoldre en 30 mL de DCM anhidre. La barreja es va agitar i refredar en un bany de gel i a continuació es va afegir gota a gota una solució de 4,9g (0,072 mol) d'imidazole en 50 mL DCM anhidre. La mescla es va deixar agitant durant dues hores a temperatura ambient, la sal formada es va eliminar per filtració i la solució es va concentrar a pressió reduïda. El líquid viscos resultant es va extreure amb hexà dues vegades (2 x 75 mL) i la combinació dels extractes es va refredar a -18 °C. Els cristalls blancs obtinguts es van recollir per filtració i es van assecar a pressió reduïda en atmosfera d'argó. Rendiment: 72% (5,6 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 8,52 (s, 1H), 7,76 (dd, 1H), 7,08 (dd, 1H), 2,11 (s, 6H). **RMN-¹³C** (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 168,1, 138,3, 130,3, 118,4, 55,0, 31,9.

Síntesi de 1,1'-(metilendi-1,4-fenilen)bisitaconimida (BII)

La síntesi de BII es va dur a terme com ha estat descrit a la literatura.³⁰⁴ La 4,4'-diaminodifenilmetà (8,04 g, 0,041 mol) es va dissoldre en 100 mL d'acetona



calentant a reflux sota agitació. Seguidament, es van afegir lentament 10 g d'anhidrid itacònic (ITA) i es va continuar agitant sota reflux 5 hores. Quan es va refredar la solució, es van afegir a la mescla de reacció 8,13 g (0,099 mol) d'acetat de sodi i 12 mL (0,13 mol) d'anhidrid acètic. Es va continuar calentant a reflux fins la dissolució del sòlid. A continuació, la solució es va precipitar en un bany d'aigua i gel i el sòlid obtingut es va filtrar i rentar amb aigua, una solució de bicarbonat i finalment aigua. El producte recollit es va assecar en una estufa a 60 °C durant 12 hores. Rendiment: 52% (8,43 g).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,28 (protons aromàtics), 6,46 (s, 2H), 5,73 (s, 2H), 4,05 (s, 2H), 3,50 (s, 2H).

Hidrogenació del grup benzil

La hidrogenació es va dur a terme emprant Pd/C (10 % p/p) ([Pd/OBz] = 0,17 mol/mol). Els polímers es van dissoldre en THF/MeOH (1:1) ([Pd/dissol] = 12 mg/ml) i es va purgar amb H₂ durant 5 minuts. La solució es va deixar en atmosfera de H₂ a pressió atmosfèrica i 25 °C durant 30 minuts, a continuació es va filtrar per extreure el Pd/C i es va concentrar al rotavapor. El polímer hidrogenat es va precipitar en hexà fred.

PHTMC: RMN-¹H (400 MHz, DMSO, δ (ppm)) 5,45 (m, -OH), 4,13-4,07 (m, 4H), 3,92 (m, 5H).

5.3. Síntesi de polímers i copolímers

Síntesi dels homopolímers i copolímers derivats de TMC i BTMC

Les reaccions de polimerització es van dur a terme en un schlenk que prèviament es va assecat en una estufa a 150 °C durant 12 hores i es va refredar amb una corrent d'argó. Seguidament, es va afegir el monòmer (TMC, BTMC o una barreja dels dos) i el cocatalitzador (TU o Cy-TU). Es va afegir el dissolvent (DCM o toluè) i la barreja es va agitar fins que els sòlids es van dissoldre. Quan es va obtenir una solució homogènia, es va afegir la DBU, i a continuació, l'iniciador (1,4-BD o 1,6-HD).

En tots els casos, les reaccions es van dur a terme a 25 °C. La conversió es va calcular mitjançant RMN de ^1H . Per aïllar el polímer final, la mescla de reacció es va afegir sobre en hexà fred i el sòlid obtingut es va dissoldre en DCM i es va reprecipitar en metanol fred. Els rendiments obtinguts varien entre 65 i 73 %. Les quantitats de monòmers, catalitzador, cocatalitzador i iniciador així com els resultats del pes molecular i dispersitat (obtinguts per SEC i RMN de ^1H) i la composició dels copolímers (obtinguda per RMN de ^1H) de totes les polimeritzacions es recullen a les taules 1, 3 i 5 del capítol 2.

Com a exemple, la polimerització del TMC (2 g, 19,59 mmol) es va dur a terme amb 493 mg (0,99 mmol, 5% mol) de TU que es va afegir al schlenk prèviament assecat en estufa i refredat en atmosfera inert. El monòmer i el cocatalitzador es van dissoldre en 8 mL de toluè ($[\text{M}] = 2,4 \text{ mol/L}$) i a continuació es va afegir el catalitzador, DBU (147 μL , 0,99 mmol, 5% mol). Per a iniciar la reacció, es va afegir 1,4-BD (17,5 μL , 0,197 mmol) amb una relació monomer:iniciador = 100/1. Es va aconseguir un 99% de conversió després de 24 hores de reacció. El polímer obtingut es va utilitzar per a la síntesi del macroiniciador sense cap purificació ($M_n^{\text{SEC}} = 10200 \text{ g/mol}$, D

= 1,23, $M_n^{\text{RMN}} = 10600 \text{ g/mol}$, $DP_n^{\text{RMN}} = 100$).

PTMC

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 4,24 (t, 4H), 3,74 (t, 2H), 2,04 (t, 2H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 155,0, 64,4, 28,1.

PBTMC

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,26-7,24 (protons aromàtics), 4,56 (s, 2H), 4,18 (q, 4H), 3,77 (t, 2H), 3,75 (t, 2H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 155, 137,6, 128,7, 128,5, 128,3, 74,2, 72,5, 66,7.

PTMC-r-PBTMC

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,26-7,24 (protons aromàtics), 4,56 (s, 2H), 4,24 (q, 4H), 3,84 (s, 2H), 3,85 (s, 1H), 3,75 (s, 1H), 2,03 (s, 2H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 155,0, 154,9, 137,6, 128,6, 127,9, 74,2, 72,5, 66,7, 28,1.

Síntesi de PLA

Es va seguir el mateix procediment experimental de la síntesi dels homopolímers i copolímers derivats de TMC i BTMC. Com a exemple, es van afegir 250 mg (1,73 mmol) de L-La i 12,85 mg (0,040 mmol) de Cy-TU en un schlenk prèviament assecat. El monòmer i el cocatalitzador es van dissoldre en 1,74 mL de DCM ($[M] = 1 \text{ M}$). Seguidament, es va afegir DBU (5,37 μl , 0,035 mmol). Per a iniciar la reacció, es va dissoldre 1,6-HD (2,05 mg, 0,017 mmol, relació $[M]:[I] = 100/1$) en una petita quantitat de DCM i la solució es va afegir al schlenk. La reacció es va dur a terme durant 15 minuts a 25 °C. El polímer obtingut es va precipitar en metanol fred i es va assecar a pressió reduïda a temperatura ambient. Rendiment: 72% (180 mg). (conv. (15 min) = 99%, $M_n^{\text{SEC}} = 20200 \text{ g/mol}$, $D = 1,10$, $DP_n^{\text{RMN}} = 80$). Les dades obtingudes de totes les polimeritzacions es recullen a la taula 4 del capítol 2. **RMN-¹H** (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)) 5,16 (q, 1H), 4,28 (q, 1H), 1,68 (d, 3H).

Síntesi de PMMA mitjançant ATRP convencional

Per a totes les reaccions d'homopolimerització de MMA es va dur a terme el següent procediment experimental. En un schlenk equipat amb un agitador magnètic i per a una relació molar $[MMA]/[EBiB]/[CuBr]/[HMTETA] = 60/1/1/1$, es van afegir MMA (1 mL, 9,35 mmol), 1 mL (0,156 mmol) d'una solució stock de CuBr en toluè ($[CuBr] = 0,156 M$) i HMTETA (42,38 μ l, 0,156 mmol). La solució es va desgasificar mitjançant 3 cicles de buit i refredament amb nitrogen líquid. A continuació, es va afegir l'iniciador EBiB (22,87 μ l, 0,156 mmol) i es va escalfar a 90 °C durant 4 hores. La mescla de reacció es va passar per alumina bàsica i es va precipitar en metanol fred. Rendiment: 655 mg (70%). (conv. = 96%, $M_n^{SEC} = 7400$ g/mol, $D = 1,60$, $M_n^{RMN} = 5600$ g/mol). Les dades obtingudes de totes les polimeritzacions es recullen a la taula 1 del capítol 3.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 4,09 (q, 2H), 3,60 (s, 3H), 1,81 (s, 2H), 1,64 (s, 6H), 1,25 (s, 3H), 1,03-0,83 (senyal ample, 3H).

Síntesi de PFMA mitjançant ATRP convencional

Per a totes les reaccions d'homopolimerització de FMA es va dur a terme el següent procediment experimental. Per la següent relació molar, $[FMA]/[EBiB]/[CuBr]/[HMTETA] = 60/1/0,5/0,5$, es va afegir el FMA (1 mL, 6,49 mmol) al schlenk equipat amb un agitador magnètic. Seguidament, es van afegir 1 mL (0,054 mmol) de solució stock de CuBr en toluè ($[CuBr] = 5,41 \times 10^{-3}$) i 14,71 μ l HMTETA (0,054 mmol) i la solució es va desgasificar mitjançant 3 cicles de buit i refredament amb nitrogen líquid. A continuació, es va afegir l'iniciador EBiB (15,87 μ l, $1,081 \times 10^{-5}$ mol) i es va escalfar a 70 °C durant 20 hores. El cru de la reacció es va passar per alumina bàsica i es va precipitar en metanol fred.

Rendiment: 71% (270 mg). (conv. = 54%, $M_n^{SEC} = 5600$ g/mol, $D = 2,30$, $M_n^{RMN} = 5700$ g/mol). La relació molar de monòmer, catalitzador, cocatalitzador i iniciador així com els resultats del pes molecular i dispersitat (obtinguts per SEC i RMN de 1H) de totes les polimeritzacions es recullen a les taula 2 del capítol 3.

Síntesi de PFMA mitjançant foto-ATRP

Per la següent relació molar $[FMA]/[EBiB]/[10-PHT] = 100/1/0,1$, es van afegir en un vial de 5 mL FMA (1 mL, 6,49 mmol), EBiB (9,52 μ L, 0,0646 mmol), 10-PHT (1,78 mg, $6,46 \times 10^{-3}$ mmol) i 5,07 mL de THF ($[M] = 1,28$ M). El vial es va purgar per eliminar l'oxigen amb argó durant 15 minuts. La reacció es va iniciar en el moment que es va irradiar amb llum ultraviolada (UV) o LED. El producte final es va precipitar en metanol fred. Rendiment: 73% (417 mg). (conv. (8 h) = 52%, $M_n^{SEC} = 15200$ g/mol, $D = 1,58$, $M_n^{RMN} = 8500$ g/mol). Les dades obtingudes de totes les polimeritzacions es recullen a la taula 2 del capítol 3.

RMN- 1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)) 7,41 (s, 1H), 6,37 (s, 1H), 6,34 (s, 1H), 4,90 (senyal ample, 1H), 2,40-1,60 (senyal ample, 2H), 1,50-1,00 (senyal ample, 3H).

RMN- ^{13}C (100,6 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)) 177,1, 150,0-105,0, 58,5, 45,2, 49,9,16,1, 14,1.

Síntesi de PIBMA mitjançant ATRP convencional i ATRP lliure de metalls

La síntesi del PIBMA mitjançant ATRP convencional i ATRP lliure de metalls es va seguir el mateix procediment que per les reaccions de polimeritzacions del PFMA. Les dades obtingudes es van recollir a la taula 3 del capítol 3.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 4,33 (s, 1H), 1,70 (s, 3H), 1,09 (s, 2H), 0,96 (s, 3H), 0,85 (s, 2H), 1,03-0,71 (3H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 177,6, 83,0, 48,84, 47,1, 45,4, 38,4, 34,5, 27,2, 20,3, 17,1, 12,4.

Síntesi de Br-PTMC-Br

La modificació del grup hidroxil final de cadena es va dur a terme dissolent 1,98 g (19,39 mmol) de PTMC ($Mn^{SEC} = 10200$ g/mol, $D = 1,23$, $Mn^{RMN} = 10600$ g/mol) en 5 mL de THF. Es va afegir BiB-Im (162 mg, 0,75 mmol, relació molar BiB-Im:OH = 3:1) i es va escalfar la solució a 50 °C durant 12 hores. El macroiniciador es va precipitar en hexà i metanol fred, i es va assecar a pressió reduïda a 25 °C. Rendiment: 71% (1,42 g). (conv. (24 h) = 99%, $Mn^{SEC} = 10200$ g/mol, $D = 1,23$, $Mn^{RMN} = 10600$ g/mol).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 4,24 (t, 4H), 2,04 (t, 2H), 1,98 (s, 6H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 171,3, 155,0, 64,4, 55,6, 30,5, 28,1.

Síntesi de PFMA-PTMC-PFMA mitjançant ATRP convencional

El procediment estàndard per a la síntesi dels copolímers tribloc es descriu a continuació per la següent relació molar [FMA]:[PTMC-Br₂]:[CuBr]:[HMTETA] = 100/1/2/2. Es van afegir 250 mg de macroiniciador (Br-PTMC-Br) i 1 mL de solució stock de CuBr en DMF ([CuBr] = 1,94 x 10⁻³ M) en un tub schlenk. La barreja es va agitar fins que el macroiniciador es va dissoldre, i a continuació es van afegir HMTETA (13,21 µl, 0,0485 mmol) i FMA (374 µl) en aquest ordre. La mescla es va escalfar a 90 °C durant 20 hores. La solució es va passar per alumina bàsica, precipitar en metanol fred i assecar a pressió reduïda a 25 °C. Rendiment: 401 mg (72%). (conv. (20 h) = 22%, Mn^{SEC} = 16100 g/mol, D = 1,24). Les dades de les polimeritzacions es recullen a la taula 2 del capítol 4.

Síntesi del PFMA-PTMC-PFMA mitjançant ATRP lliure de metalls

Per la següent relació molar [FMA]/[PTMC-Br₂]/[10-PHT] = 100/1/0,1, 250 mg de macroiniciador (Br-PTMC-Br) es van dissoldre en 1,93 mL de THF ([M] = 1,28 M) en un vial de 5 mL i a continuació, es van afegir FMA (374 µl) i 48,66 µl de la solució stock de 10-PHT en THF ([10-PHT] = 0,05 M). La fotopolimerització es va iniciar per radiació de la llum LED o UV. El producte final es va precipitar en metanol fred i es va assecar a pressió reduïda a 25 °C. Rendiment: 70% (411 mg).

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,41 (s, 1H), 6,37 (s, 1H), 6,34 (s, 1H), 4,90 (s, 1H), 4,24 (t, 4H), 2,05 (t, 2H), 2,00-1,60 (senyal ample, 2H), 1,00-0,50 (senyal ample, 3H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 155,0, 148,1, 143,3, 110,6, 64,4, 58,4, 44,8, 44,6, 29,8.

Síntesi de PIBMA-PTMC-PIBMA mitjançant ATRP convencional

Per la síntesi dels copolímers PIBMA-PTMC-PIBMA mitjançant ATRP convencional es va seguir el mateix procediment que per les reaccions de copolimeritzacions del PFMA-PTMC-PIBMA. Les dades obtingudes es van recollir a la taula 5 del capítol 4.

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 4,33 (s, 1H), 4,24 (t, 4H), 2,04 (t, 2H), 1,70 (s, 3H), 1,53 (s, 2H), 1,09 (s, 2H), 0,96 (s, 3H), 0,85 (s, 2H), 1,03-0,71 (3H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 155,0, 64,4, 28,1, 48,9, 47,0, 45,4, 38,4, 34,5, 26,9, 20,2, 12,4.

Síntesi de PLLA-*b*-PTMC-*r*-PBTMC-*b*-PLLA

El procediment estàndard per a la síntesi dels copolímers es descriu a continuació per la següent relació molar [L-La]/[I-(OH)₂]/[cat] = 100/1/2. Es van afegir en un schlenk 250 mg de macroiniciador (HO-PBTMC-*r*-PTMC-OH) i es van dissoldre en 2,62 ml de DCM ([M] = 1 M). Seguidament, es van afegir 7,77 µl (0,052 mmol) de DBU i 19,24 mg (0,052 mmol) de Cy-TU a la mescla de reacció, i finalment 374 mg (2,59 mmol) de L-La. La reacció es dugué a terme a 25°C. El cru de la reacció es va precipitar en hexà i metanol fred. Rendiment: 71% (443 mg). (conv. (15 min) = 99%, Mn^{SEC} = 21400 g/mol, Đ = 1,25)

RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 7,32 (protons aromàtics), 5,16 (q, 1H), 4,65 (s, 2H), 4,28-4,18 (senyal ample, 4H), 3,85 (s, 1H), 2,04 (s, 2H), 1,58 (d, 3H).

RMN-¹³C (100,6 MHz, CDCl₃, δ (ppm)) 169,8, 154,9, 137,7, 128,7-127,8, 74,1, 72,4, 69,2, 66,6, 16,8.

Preparació dels films entrecreuat

El copolímer PFMA₁₆-PTMC-PFMA₁₆ (27% en pes de PFMA) es va dissoldre en 3 mL de THF. Els agents entrecreuant (BMI o BII), en una relació molar (furà/agent entrecreuant) 1:0,5 o 1:0,07, es van dissoldre en 3 mL de THF. Les dues solucions es van barrejar en una placa de petri i el dissolvent es va evaporar a 40 °C, obtenint-se els films que es van entrecreuar escalfant a 60 °C per a la BMI i 90 °C per a la BII. Les mostres dels films es van emprar per la caracterització de FTIR i DSC, així com les probes de solubilitats en DMSO.

5.4. Caracterització

Els espectres de RMN de ^1H i ^{13}C com els bidimensionals es van realitzar amb el dissolvent CDCl_3 i el patró intern tetrametilsilà (TMS) en el espectròmetre Varian VNMR-S400 400 MHz a 25 °C. Els espectres de FTIR es van enregistrar en un equip Jasco FT/IR-680 Plus amb un accessori de reflexió total atenuada amb control de la temperatura i cristall de diamant (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Specac-Teknokroma).

L'anàlisi de cromatografia d'exclusió molecular (SEC) es va realitzar amb un Agilent 1200 series System equipat amb un detector d'índex de refracció Agilent 1260 Infinity II series. L'anàlisi es van realitzar a 35 °C en un sistema de 3 columnes: 3 μm PLgel MIXED-E, 5 μm PLgel MIXED-D i 20 μm PLgel MIXED-A, i un flux constant de 1,0 mL/min amb una concentració de mostra del 0,1% p/p en THF. Les corbes de calibració dels anàlisis de SEC es van obtenir amb patrons de poliestirè (PS) de *Polymer Laboratories* amb un interval de pesos moleculars de 500 a 400.000 Da.

Les mesures de la calorimetria diferencial de rastreig (DSC) es van dur a terme amb Mettler DSC3+ thermal analyzer. Les mostres es van analitzar amb corrent de nitrogen gas (N_2) i velocitats d'escalfament i refredament de 10 °C/min. Les dades presentades es van recopilar del segon escalfament. Els estudis d'estabilitat tèrmica es van dur a terme amb Mettler TGA/SDTA851e/LF/1100 amb una corrent de nitrogen gas (N_2) a una velocitat d'escalfament de 10 °C/min. Les propietats dinàmomecàniques es van mesurar pel l'analitzador dinamomecànic (DMA Q800, TA instruments). Els experiments amb un interval de temperatures es va a dur terme amb 1 Hz (mode rampa, velocitat d'escalfament a 3 °C/min) subjectant el film a la pinça de tensió. Les mostres tenen una geometria prismàtica rectangular (1,5 x 0,5 x 1,65 cm).

Per a les reaccions de fotopolimerització es va emprar un reactor dissenyat al laboratori. Dins d'un vas de precipitats de 250 mL es va muntar en espiral una tira de 5 m amb LEDs de 24 W amb 300 díodes (393 nm: onforuleds.com DT5UV). La intensitat lumínica es va mesurar amb un piranòmetre Keithley 2400 Source i fou $2,52 \text{ mW/cm}^2$. Es va emprar caixa fosca per les reaccions amb llum UV, amb 4 bombetes de UV (365 nm; 36 W) amb una intensitat lumínica de $4,93 \text{ mW/cm}^2$.

Capítol 6

Conclusions

Capítol 6. Conclusions

- ✓ Es pot sintetitzar BTMC a partir de glicerol en varies etapes de protecció i desprotecció dels grups hidroxil i ciclació per reacció amb etilcloroformiat amb rendiment moderat
- ✓ La polimerització ROP de TMC i BTMC emprant el sistema DBU/TU com a catalitzador permet el control del pes molecular, la seva dispersitat i els grups finals de PTMC i PBTMC.
- ✓ Els grups benzil del PBTMC es poden desprotegir quantitativament per obtenir un PC anàleg del PTMC funcionalitzat amb grups hidroxil.
- ✓ Els grups finals del PTMC es poden modificar quantitativament en un procés de dues etapes per obtenir un macroiniciador d'ATRP.
- ✓ La polimerització mitjançant ATRP convencional i fotoinduïda de FMA i IBMA permet obtenir els corresponents PFMA i PIBMA amb pesos moleculars controlats i dispersitats baixes
- ✓ La polimerització mitjançant ATRP fotoinduïda tant del FMA com de l'IBMA és més ràpida que l'ATRP convencional obtenint-se polímers amb menors pes molecular i alta dispersitat.
- ✓ La polimerització d'ATRP del FMA i IBMA emprant Br-PTMC-Br com a iniciador permet obtenir copolímers tribloc de pes molecular i dispersitat controlada, amb major grau de conversió pel segon dels monòmers.

- ✓ El copolímer PFMA-PTMC-PFMA presenta només un valor T_g i no presenta propietats elastomèriques segons s'observa mitjançant DMTA.
- ✓ El copolímer PIBMA-PTMC-PIBMA presenta dos valors de T_g semblants als dels fragments tou i dur de l'elastòmer termoplàstic.
- ✓ Les propietats elastomèriques només es van observar per al PIBMA₁₁-*b*-PTMC-*b*-PIBMA₁₁ mitjançant DMTA
- ✓ La temperatura de transició vítria i el mòdul d'emmagatzematge s'incrementa amb el contingut de bloc dur.
- ✓ Els copolímers PFMA-PTMC-PFMA donen lloc a un sistema termoestable reversible per entrecreuament amb derivats de maleimida i d'itaconimida

Abreviatures

Abreviatures

^{13}C -HSQC	RMN bidimensional de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$
^1H -COSY	RMN bidimensional de $^1\text{H}/^1\text{H}$
5CC	Carbonats cíclics de 5 baules
6CC	Carbonats cíclics de 6 baules
7CC	Carbonat cíclic de 7 baules
8CC	Carbonat cíclic de 8 baules
8MC	6-metil-1,3,6-dioxazocan-2-ona
AA	Aminoàcids
AGET	Activadors generats per transferència d'electrons
ARGET	Activadors regenerats per transferència d'electrons
ATRA	Addició per transferència radical d'àtoms
ATRP	Polimerització per transferència d'àtoms
BiB	Bromur d' α -bromoisobutiril
BiB-Im	N-(2-bromoisobutiril) imidazole
BMA	Isobutil metacrilat
Bpy	2,2'-bipiridina
BTMC	5-benziloxitrimetilencarbonat
CC	Carbonats cíclics

CL	ϵ -caprolactona
CRP	Polimerització radicalària controlada
CTA	Agent de transferència de cadena
Cy-TU	1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-3-ciclohexiltiourea
DA	Diels-Alder
DBSA	Àcid dodecilbenzensulfonic
DCM	Diclorometà
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
DMPA	Àcid 2,2-bis(hidroximetil)propionic
DMPEC	2,2-dimetil-5,5-bis(hidroximetil)-1,3-dioxan-2-ona
DMTA	Anàlisi tèrmic dinàmic-mecànic
DPP	Difenilfosfat
DPP	Difenil fosfat
DSC	Calorimetria diferencial de rastreig
<i>e</i> ATRP	ATRP controlat electroquímicament
EBPA	α -bromofenilacetat d'etil
ECF	Etilcloroformiat
FDA	Administració d'Aliments i Fàrmacs

FRP	Polimerització radicalària convencional
GC(EEC)	2,3- <i>O</i> -etiloxicarbonil-4,6- <i>O</i> -carbonil- α - <i>D</i> -glucopiranosid de metil
Gly	Glicerol
HEMA	2-hidroxietil metacrilat
HETTMC	5-(3-[(2-hidroxietil)ti]propoxi)-1,3-dioxan-2-ona
HTMC	5-hidroxitrimetilen carbonat
IBMA	Metacrilat d'isobornil
ICAR	Regeneració continua de l'activador
IPXTC	Carbonat cíclic de 3,5-(1,2- <i>O</i> -isopropiliden- <i>D</i> -xilofuranosa)
ISET	Procés de transferència d'electrons d'esfera interna
ITC	(5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-dimetil-5,6-isopropildiè-1,3-dioxepan-2-ona
La	Lactida
LED	Díode emissor de llum
MAA	Àcid metacrílic
MAC	5-metil-5- <i>al</i> -liloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona
MBC	5-metil-5-benziloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona
MF-ATRP	ATRP sense metalls
MMA	Metil metacrilat

MPC	5-metil-5-propargiloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona
MTC-Et	5-metil-5-etiloxicarbonil-1,3-dioxan-2-ona
NMP	Polimerització mitjançant nitròxids
O-ATRP	ATRP organocatalitzat
p-TSA	Àcid <i>p</i> -toluenosulfònic
PC	Policarbonats
PCA	Policarbonats alifàtics
PCBA	Policarbonats de bisfenol A
PCL	Policaprolactona
PDTC	Poli(dimetiltrimetilen carbonat)
PET-ATRP	<i>Photoinduced electron transfer ATRP</i>
PETP	Pentaeritritol
PFC	Carbonat de bis(pentafluorofenil)
PHML	Poli(hidroxietilmetacrilat-L-Lisina)
<i>photo</i> ATRP	ATRP controlat fotoquímicament
PHTMC	Poli(5-hidroxitrimetilen carbonat)
PLA	Polilactida
PMEO ₂ MA/ PEGMA	Polimetacrilat d'etilenglicol

PMMA	Poli(metil metacrilat)
Prilm	1,3-diisopropil-4,5-dimethylimidazol-2-ilidè
PTMC	Poli(trimetilen carbonat)
PTO	9-fenil-2,4,8,10-tetraoxoespiro[5,5]undecan-3-ona
PTZ	Fenotiazines
RAFT	Polimerització reversible d'addició-fragmentació
ROCOP	Copolimerització per obertura d'anell
ROMP	Metàtesis d'obertura d'anell
ROP	Polimerització per obertura d'anell
SARA	Agent reductor i activador suplementari
SEC	Cromatografia d'exclusió molecular
SET-LRP	<i>Single-electron-transfer living radical polymerization</i>
SR&NI	<i>Simultaneous reverse and normal initiation</i>
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-è
TEA	Trietilamina
TfOH	Àcid triflic
TGA	Anàlisi termogravimètrica
THF	Tetrahidrofurà
TMBPEC	Mono-2,4,6-trimetoxibenzilden-pentaeritritol carbonat

TMC	Trimetilen carbonat
TsCl	Clorur de tosil
TU	N,N'-bis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]tiourea
UV	Llum ultraviolada
VL	δ -valerolactona

Referencias

Referencies

- (1) Mijangos, C.; Serafín, J. *Nuevos Materiales En La Sociedad Del Siglo XXI*, 1st ed.; Cyan, Proyectos y Producciones Editoriales, S.A.: Madrid, 2007.
- (2) Barclay, P.; Willer, R. Partner Choice Creates Competitive Altruism in Humans. *Proc. R. Soc. B Biol. Sci.* **2007**, *274* (1610), 749–753. <https://doi.org/10.1098/rspb.2006.0209>.
- (3) Fagnani, D. E.; Tami, J. L.; Copley, G.; Clemons, M. N.; Getzler, Y. D. Y. L.; McNeil, A. J. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Redefining Sustainable Polymers. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10* (1), 41–53. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00789>.
- (4) Editorial. Chemistry Can Help Make Plastics Sustainable — but It Isn't the Whole Solution. *Nature* **2021**, *590* (7846), 363–364. <https://doi.org/10.1038/d41586-021-00391-7>.
- (5) Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A. 50th Anniversary Perspective: There Is a Great Future in Sustainable Polymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (10), 3733–3749. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00293>.
- (6) Vert, M.; Doi, Y.; Hellwich, K. H.; Hess, M.; Hodge, P.; Kubisa, P.; Rinaudo, M.; Schué, F. Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (2), 377–410. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-12-04>.

- (7) Williams, C. K.; Gregory, G. L. High-Performance Plastic Made from Renewable Oils Is Chemically Recyclable by Design. *Nature* **2021**, *590* (7846), 391–392. <https://doi.org/10.1038/d41586-021-00349-9>.
- (8) *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*; Bendler, J. T., Ed.; CRC Press, 1999. <https://doi.org/10.1201/9781482273694>.
- (9) Fukuoka, S.; Kawamura, M.; Komiya, K.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Hasegawa, K.; Aminaka, M.; Okamoto, H.; Fukawa, I.; Konno, S. A Novel Non-Phosgene Polycarbonate Production Process Using by-Product CO₂ as Starting Material. *Green Chem.* **2003**, *5* (5), 497–507. <https://doi.org/10.1039/B304963A>.
- (10) Yan, B.; Hou, J.; Wei, C.; Xiao, Y.; Lang, M.; Huang, F. Facile Preparation of Long-Chain Aliphatic Polycarbonates Containing Block Copolycarbonates: Via One-Pot Sequential Organic Catalyzed Polymerization of Macrocylic Carbonates and Trimethylene Carbonates. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (12), 2166–2172. <https://doi.org/10.1039/d0py00031k>.
- (11) Wacker, K. T.; Kristufek, S. L.; Lim, S. M.; Kahn, S.; Wooley, K. L. Bio-Based Polycarbonates Derived from the Neolignan Honokiol. *RSC Adv.* **2016**, *6* (85), 81672–81679. <https://doi.org/10.1039/c6ra19568g>.
- (12) Moore, J. A.; Tannahill, T. Homo- and Co-Polycarbonates and Blends Derived from Diphenolic Acid. *High Perform. Polym.* **2001**, *13* (2), 305–316. <https://doi.org/10.1088/0954-0083/13/2/326>.

- (13) Choi, E. H.; Lee, J.; Son, S. U.; Song, C. Biomass-Derived Furanic Polycarbonates: Mild Synthesis and Control of the Glass Transition Temperature. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2019**, *57* (17), 1796–1800. <https://doi.org/10.1002/pola.29448>.
- (14) Quaranta, E.; Sgherza, D.; Tartaro, G. Depolymerization of Poly(Bisphenol A Carbonate) under Mild Conditions by Solvent-Free Alcoholysis Catalyzed by 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]Undec-7-Ene as a Recyclable Organocatalyst: A Route to Chemical Recycling of Waste Polycarbonate. *Green Chem.* **2017**, *19* (22), 5422–5434. <https://doi.org/10.1039/c7gc02063e>.
- (15) Hata, S.; Goto, H.; Tanaka, S.; Oku, A. Viable Utilization of Polycarbonate as a Phosgene Equivalent Illustrated by Reactions with Alkanedithiols, Mercaptoethanol, Aminoethanethiol, and Aminoethanol: A Solution for the Issue of Carbon Resource Conservation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90* (11), 2959–2968. <https://doi.org/10.1002/app.12936>.
- (16) Kim, J. G. Chemical Recycling of Poly(Bisphenol A Carbonate). *Polym. Chem.* **2020**, *11* (30), 4830–4849. <https://doi.org/10.1039/c9py01927h>.
- (17) Jehanno, C.; Demarteau, J.; Mantione, D.; Arno, M. C.; Ruipérez, F.; Hedrick, J. L.; Dove, A. P.; Sardon, H. Synthesis of Functionalized Cyclic Carbonates through Commodity Polymer Upcycling. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (4), 443–447. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00164>.

- (18) Yu, W.; Maynard, E.; Chiaradia, V.; Arno, M. C.; Dove, A. P. Aliphatic Polycarbonates from Cyclic Carbonate Monomers and Their Application as Biomaterials. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (18), 10865–10907. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00883>.
- (19) Ganivada, M. N.; Kumar, P.; Kanjilal, P.; Dinda, H.; Sarma, J. Das; Shunmugam, R. Polycarbonate-Based Biodegradable Copolymers for Stimuli Responsive Targeted Drug Delivery. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (25), 4237–4245. <https://doi.org/10.1039/c6py00615a>.
- (20) Park, N. H.; Cheng, W.; Lai, F.; Yang, C.; Florez De Sessions, P.; Periaswamy, B.; Wenhan Chu, C.; Bianco, S.; Liu, S.; Venkataraman, S.; et al. Addressing Drug Resistance in Cancer with Macromolecular Chemotherapeutic Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (12), 4244–4252. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11468>.
- (21) Chin, W.; Zhong, G.; Pu, Q.; Yang, C.; Lou, W.; De Sessions, P. F.; Periaswamy, B.; Lee, A.; Liang, Z. C.; Ding, X.; et al. A Macromolecular Approach to Eradicate Multidrug Resistant Bacterial Infections While Mitigating Drug Resistance Onset. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03325-6>.
- (22) Chan, J. M. W.; Wojtecki, R. J.; Sardon, H.; Lee, A. L. Z.; Smith, C. E.; Shkumatov, A.; Gao, S.; Kong, H.; Yang, Y. Y.; Hedrick, J. L. Self-Assembled, Biodegradable Magnetic Resonance Imaging Agents: Organic Radical-Functionalized Diblock Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (2), 176–180. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00924>.

- (23) Zou, Y.; Wei, Y.; Wang, G.; Meng, F.; Gao, M.; Storm, G.; Zhong, Z. Nanopolymersomes with an Ultrahigh Iodine Content for High-Performance X-Ray Computed Tomography Imaging In Vivo. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (10), 1603997. <https://doi.org/10.1002/adma.201603997>.
- (24) Swartz, J. L.; Li, R. L.; Dichtel, W. R. Incorporating Functionalized Cellulose to Increase the Toughness of Covalent Adaptable Networks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (39), 44110–44116. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09215>.
- (25) Pyo, S. H.; Wang, P.; Hwang, H. H.; Zhu, W.; Warner, J.; Chen, S. Continuous Optical 3D Printing of Green Aliphatic Polyurethanes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (1), 836–844. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12500>.
- (26) Ebadi, M.; Eriksson, T.; Mandal, P.; Costa, L. T.; Araujo, C. M.; Mindemark, J.; Brandell, D. Restricted Ion Transport by Plasticizing Side Chains in Polycarbonate-Based Solid Electrolytes. *Macromolecules* **2020**, *53* (3), 764–774. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01912>.
- (27) Tigaa, R. A.; Aerken, X.; Fuchs, A.; de Bettencourt-Dias, A. Sensitization of LnIII (Ln = Eu, Tb, Tm) Ion Luminescence by Functionalized Polycarbonate-Based Materials and White Light Generation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (44), 5310–5317. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201700655>.
- (28) Thongsomboon, W.; Sherwood, M.; Arellano, N.; Nelson, A. Thermally Induced Nanoimprinting of Biodegradable Polycarbonates Using Dynamic Covalent Cross-Links. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (1), 19–22. <https://doi.org/10.1021/mz300628s>.

- (29) Kawalec, M.; Dove, A. P.; Mespouille, L.; Dubois, P. Morpholine-Functionalized Polycarbonate Hydrogels for Heavy Metal Ion Sequestration. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (4), 1260–1270. <https://doi.org/10.1039/c2py20937c>.
- (30) Fahlén, J.; Martinsson, R.; Midelf, B. All-around Performance - New Polycarbonate Macrodiols Extend the Property Range of PUD Coatings. *Eur. Coatings J.* **2007**, No. 6, 28–32.
- (31) Zimmerman, J. B.; Anastas, P. T. Toward Substitution with No Regrets: Advances in Chemical Design Are Needed to Create Safe Alternatives to Harmful Chemicals. *Science (80-.)*. **2015**, *347* (6227), 1198–1199. <https://doi.org/10.1126/science.aaa0812>.
- (32) Kröger, M.; Folli, C.; Walter, O.; Döring, M. Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Cyclohexene Oxide and Their Terpolymerization with Lactide Catalyzed by Zinc Complexes of N,N Ligands. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (14), 1908–1918. <https://doi.org/10.1002/adsc.200606075>.
- (33) Lu, X. B.; Ren, W. M.; Wu, G. P. CO₂ Copolymers from Epoxides: Catalyst Activity, Product Selectivity, and Stereochemistry Control. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (10), 1721–1735. <https://doi.org/10.1021/ar300035z>.
- (34) Mespouille, L.; Coulembier, O.; Kawalec, M.; Dove, A. P.; Dubois, P. Implementation of Metal-Free Ring-Opening Polymerization in the Preparation of Aliphatic Polycarbonate Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (6), 1144–1164. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.02.003>.

- (35) Dove, A. P. Controlled Ring-Opening Polymerisation of Cyclic Esters: Polymer Blocks in Self-Assembled Nanostructures. *Chem. Commun.* **2008**, No. 48, 6446. <https://doi.org/10.1039/b813059k>.
- (36) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5813–5840. <https://doi.org/10.1021/cr068415b>.
- (37) Coulembier, O.; Sanders, D. P.; Nelson, A.; Hollenbeck, A. N.; Horn, H. W.; Rice, J. E.; Fujiwara, M.; Dubois, P.; Hedrick, J. L. Hydrogen-Bonding Catalysts Based on Fluorinated Alcohol Derivatives for Living Polymerization. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (28), 5170–5173. <https://doi.org/10.1002/anie.200901006>.
- (38) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Reactivity Comparison of Five- and Six-Membered Cyclic Carbonates with Amines: Basic Evaluation for Synthesis of Poly(Hydroxyurethane). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (1), 162–168. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010101\)39:1<162::AID-POLA180>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010101)39:1<162::AID-POLA180>3.0.CO;2-O).
- (39) Feng, J.; Zhuo, R.-X.; Zhang, X.-Z. Construction of Functional Aliphatic Polycarbonates for Biomedical Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (2), 211–236. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.008>.
- (40) Tempelaar, S.; Barker, I. A.; Truong, V. X.; Hall, D. J.; Mespouille, L.; Dubois, P.; Dove, A. P. Organocatalytic Synthesis and Post-Polymerization Functionalization of Propargyl-Functional Poly(Carbonate)s. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (1), 174–183. <https://doi.org/10.1039/c2py20718d>.

- (41) Jiang, G.; Yu, L.; Zhang, M.; Wang, F.; Zhang, S. Poly(Propylene Carbonate)/Poly(3-Hydroxybutyrate)-Based Bionanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystal for Potential Application as a Packaging Material. *Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31* (4), 853–863. <https://doi.org/10.1002/pat.4820>.
- (42) Şucu, T.; Shaver, M. P. Inherently Degradable Cross-Linked Polyesters and Polycarbonates: Resins to Be Cheerful. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (40), 6397–6412. <https://doi.org/10.1039/D0PY01226B>.
- (43) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Karroonnirun, O.; Bhuvanesh, N. Ring-Opening Polymerization of Cyclic Monomers by Complexes Derived from Biocompatible Metals. Production of Poly(Lactide), Poly(Trimethylene Carbonate), and Their Copolymers. *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3493–3502. <https://doi.org/10.1021/ma800078t>.
- (44) Zhao, B.; Lu, C. R.; Shen, Q. Ring-Opening Polymerization of Trimethylenecarbonate and Its Copolymerization with ϵ -Caprolactone by Lanthanide (II) Aryloxide Complexes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106* (2), 1383–1389. <https://doi.org/10.1002/app.26761>.
- (45) Palard, I.; Schappacher, M.; Belloncle, B.; Soum, A.; Guillaume, S. M. Unprecedented Polymerization of Trimethylene Carbonate Initiated by a Samarium Borohydride Complex: Mechanistic Insights and Copolymerization with ϵ -Caprolactone. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (5), 1511–1521. <https://doi.org/10.1002/chem.200600843>.

- (46) Zhang, J.; Zhu, W.; Li, C.; Zhang, D.; Xiao, Y.; Guan, G.; Zheng, L. Aliphatic-Aromatic Poly(Butylene Carbonate- Co - Terephthalate) Random Copolymers: Synthesis, Cocrystallization, and Composition-Dependent Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (18), 41952. <https://doi.org/10.1002/app.41952>.
- (47) Paek, K. H.; Im, S. G. Synthesis of a Series of Biodegradable Poly(Butylene Carbonate-: Co -Isophthalate) Random Copolymers Derived from CO₂-Based Comonomers for Sustainable Packaging. *Green Chem.* **2020**, *22* (14), 4570–4580. <https://doi.org/10.1039/d0gc01549k>.
- (48) Cai, X.; Yang, X.; Zhang, H.; Wang, G. Aliphatic-Aromatic Poly(Carbonate-Co-Ester)s Containing Biobased Furan Monomer: Synthesis and Thermo-Mechanical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *134*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.058>.
- (49) Hu, H.; Zhang, R.; Ying, W. Bin; Shi, L.; Yao, C.; Kong, Z.; Wang, K.; Wang, J.; Zhu, J. Sustainable and Rapidly Degradable Poly(Butylene Carbonate-: Co -Cyclohexanedicarboxylate): Influence of Composition on Its Crystallization, Mechanical and Barrier Properties. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (14), 1812–1822. <https://doi.org/10.1039/c9py00083f>.
- (50) Diaz, C.; Mehrkhodavandi, P. Strategies for the Synthesis of Block Copolymers with Biodegradable Polyester Segments. *Polym. Chem.* **2021**, *12* (6), 783–806. <https://doi.org/10.1039/D0PY01534B>.

- (51) Venkataraman, S.; Tan, J. P. K.; Ng, V. W. L.; Tan, E. W. P.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. Amphiphilic and Hydrophilic Block Copolymers from Aliphatic N-Substituted 8-Membered Cyclic Carbonates: A Versatile Macromolecular Platform for Biomedical Applications. *Biomacromolecules* **2017**, *18* (1), 178–188. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b01463>.
- (52) Yan, B.; Hou, J.; Wei, C.; Xiao, Y.; Lang, M.; Huang, F. Facile Preparation of Long-Chain Aliphatic Polycarbonates Containing Block Copolycarbonates: Via One-Pot Sequential Organic Catalyzed Polymerization of Macrocyclic Carbonates and Trimethylene Carbonates. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (12), 2166–2172. <https://doi.org/10.1039/d0py00031k>.
- (53) Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; et al. Guanidine and Amidine Organocatalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Macromolecules* **2006**, *39* (25), 8574–8583. <https://doi.org/10.1021/ma0619381>.
- (54) Sun, J.; Fransen, S.; Yu, X.; Kuckling, D. Synthesis of PH-Cleavable Poly(Trimethylene Carbonate)-Based Block Copolymers: Via ROP and RAFT Polymerization. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (23), 3287–3296. <https://doi.org/10.1039/c8py00606g>.
- (55) Tempelaar, S.; Mespouille, L.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Dove, A. P. Synthesis and Post-Polymerisation Modifications of Aliphatic Poly(Carbonate)s Prepared by Ring-Opening Polymerisation. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (3), 1312–1336. <https://doi.org/10.1039/c2cs35268k>.

- (56) Rokicki, G. Aliphatic Cyclic Carbonates and Spiroorthocarbonates as Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25* (2), 259–342. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00006-X).
- (57) Venkataraman, S.; Ng, V. W. L.; Coady, D. J.; Horn, H. W.; Jones, G. O.; Fung, T. S.; Sardon, H.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. A Simple and Facile Approach to Aliphatic N-Substituted Functional Eight-Membered Cyclic Carbonates and Their Organocatalytic Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (43), 13851–13860. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06355>.
- (58) Gregory, G. L.; Kociok-Köhn, G.; Buchard, A. Polymers from Sugars and CO₂: Ring-Opening Polymerisation and Copolymerisation of Cyclic Carbonates Derived from 2-Deoxy-d-Ribose. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (13), 2093–2104. <https://doi.org/10.1039/c7py00236j>.
- (59) Felder, S. E.; Redding, M. J.; Noel, A.; Grayson, S. M.; Wooley, K. L. Organocatalyzed ROP of a Glucopyranoside Derived Five-Membered Cyclic Carbonate. *Macromolecules* **2018**, *51* (5), 1787–1797. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01785>.
- (60) Shen, Y.; Chen, X.; Gross, R. A. Polycarbonates from Sugars: Ring-Opening Polymerization of 1,2-O-Isopropylidene-D-Xylofuranose-3,5-Cyclic Carbonate (IPXTC). *Macromolecules* **1999**, *32* (8), 2799–2802. <https://doi.org/10.1021/ma981791g>.
- (61) Azechi, M.; Matsumoto, K.; Endo, T. Anionic Ring-Opening Polymerization of a Five-Membered Cyclic Carbonate Having a Glucopyranoside Structure. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (7), 1651–1655. <https://doi.org/10.1002/pola.26538>.

- (62) Stadler, B. M.; Wulf, C.; Werner, T.; Tin, S.; de Vries, J. G. Catalytic Approaches to Monomers for Polymers Based on Renewables. *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 8012–8067. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01665>.
- (63) Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. From Glycerol to Value-Added Products. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (24), 4434–4440. <https://doi.org/10.1002/anie.200604694>.
- (64) Ariga, T.; Takata, T.; Endo, T. Alkyl Halide-Initiated Cationic Polymerization of Cyclic Carbonate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, *31* (2), 581–584. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310232>.
- (65) Wang, X. L.; Zhuo, R. X.; Liu, L. J.; He, F.; Liu, G. Synthesis and Characterization of Novel Aliphatic Polycarbonates. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (1), 70–75. <https://doi.org/10.1002/pola.10088>.
- (66) Parzuchowski, P. G.; Jaroch, M.; Tryznowski, M.; Rokicki, G. Synthesis of New Glycerol-Based Hyperbranched Polycarbonates. *Macromolecules* **2008**, *41* (11), 3859–3865. <https://doi.org/10.1021/ma8000912>.
- (67) Vandenberg, E. J.; Tian, D. New, Crystalline High Melting Bis(Hydroxymethyl)Polycarbonate and Its Acetone Ketal for Biomaterial Applications. *Macromolecules* **1999**, *32* (11), 3613–3619. <https://doi.org/10.1021/ma9816822>.

- (68) Chen, W.; Meng, F.; Li, F.; Ji, S. J.; Zhong, Z. PH-Responsive Biodegradable Micelles Based on Acid-Labile Polycarbonate Hydrophobe: Synthesis and Triggered Drug Release. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (7), 1727–1735. <https://doi.org/10.1021/bm900074d>.
- (69) Al-Azemi, T. F.; Bisht, K. S. Novel Functional Polycarbonate by Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of 5-Methyl-5-Benzyloxycarbonyl-1,3-Dioxan-2-One. *Macromolecules* **1999**, *32* (20), 6536–6540. <https://doi.org/10.1021/ma990639r>.
- (70) Al-Azemi, T. F.; Bisht, K. S. One-Step Synthesis of Polycarbonates Bearing Pendant Carboxyl Groups by Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (9), 1267–1274. <https://doi.org/10.1002/pola.10212>.
- (71) Sanders, D. P.; Fukushima, K.; Coady, D. J.; Nelson, A.; Fujiwara, M.; Yasumoto, M.; Hedrick, J. L. A Simple and Efficient Synthesis of Functionalized Cyclic Carbonate Monomers Using a Versatile Pentafluorophenyl Ester Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (42), 14724–14726. <https://doi.org/10.1021/ja105332k>.
- (72) Sanda, F.; Kamatani, J.; Endo, T. Synthesis and Anionic Ring-Opening Polymerization Behavior of Amino Acid-Derived Cyclic Carbonates. *Macromolecules* **2001**, *34* (6), 1564–1569. <https://doi.org/10.1021/ma0013307>.
- (73) Kumar, R.; Gao, W.; Gross, R. A. Functionalized Poly lactides: Preparation and Characterization of [L]-Lactide-Co-Pentofuranose. *Macromolecules* **2002**, *35* (18), 6835–6844. <https://doi.org/10.1021/ma020041a>.

- (74) Chen, X.; Gross, R. A. Versatile Copolymers from [L]-Lactide and [D]-Xylofuranose. *Macromolecules* **1999**, *32* (2), 308–314. <https://doi.org/10.1021/ma980895o>.
- (75) Su, L.; Khan, S.; Fan, J.; Lin, Y. N.; Wang, H.; Gustafson, T. P.; Zhang, F.; Wooley, K. L. Functional Sugar-Based Polymers and Nanostructures Comprised of Degradable Poly(d-Glucose Carbonate)s. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (10), 1699–1707. <https://doi.org/10.1039/c6py01978a>.
- (76) Song, Y.; Ji, X.; Dong, M.; Li, R.; Lin, Y. N.; Wang, H.; Wooley, K. L. Advancing the Development of Highly-Functionalizable Glucose-Based Polycarbonates by Tuning of the Glass Transition Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (47), 16053–16057. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10675>.
- (77) Song, Y.; Yang, X.; Shen, Y.; Dong, M.; Lin, Y. N.; Hall, M. B.; Wooley, K. L. Invoking Side-Chain Functionality for the Mediation of Regioselectivity during Ring-Opening Polymerization of Glucose Carbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (40), 16974–16981. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05610>.
- (78) Ochiai, B.; Yoshii, K.; Nagai, D.; Endo, T. Cationic Polymerization of Seven-Membered Cyclic Monothiocarbonate 1,3-Dioxepan-2-Thione. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (5), 1014–1018. <https://doi.org/10.1002/pola.20573>.
- (79) Brignou, P.; Priebe Gil, M.; Casagrande, O.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. Polycarbonates Derived from Green Acids: Ring-Opening Polymerization of Seven-Membered Cyclic Carbonates. *Macromolecules* **2010**, *43* (19), 8007–8017. <https://doi.org/10.1021/ma1014098>.

- (80) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition of Bis(Seven-Membered Cyclic Carbonate) with Diamines: A Novel and Efficient Synthetic Method for Polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (23), 4091–4100. <https://doi.org/10.1002/pola.10058>.
- (81) Wu, R.; Al-Azemi, T. F.; Bisht, K. S. Functionalized Polycarbonate Derived from Tartaric Acid: Enzymatic Ring-Opening Polymerization of a Seven-Membered Cyclic Carbonate. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (10), 2921–2928. <https://doi.org/10.1021/bm800696q>.
- (82) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications – a Review. *RSC Adv.* **2016**, *6* (115), 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.
- (83) Pascual, A.; Tan, J. P. K.; Yuen, A.; Chan, J. M. W.; Coady, D. J.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y.; Sardon, H. Broad-Spectrum Antimicrobial Polycarbonate Hydrogels with Fast Degradability. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (4), 1169–1178. <https://doi.org/10.1021/bm501836z>.
- (84) Yuen, A. Y.; Bossion, A.; Veloso, A.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Dove, A. P.; Sardon, H. Efficient Polymerization and Post-Modification of: N -Substituted Eight-Membered Cyclic Carbonates Containing Allyl Groups. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (18), 2458–2467. <https://doi.org/10.1039/c8py00231b>.

- (85) McGuire, T. M.; López-Vidal, E. M.; Gregory, G. L.; Buchard, A. Synthesis of 5- to 8-Membered Cyclic Carbonates from Diols and CO₂: A One-Step, Atmospheric Pressure and Ambient Temperature Procedure. *J. CO₂ Util.* **2018**, *27*, 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.009>.
- (86) Gregory, G. L.; Jenisch, L. M.; Charles, B.; Kociok-Köhn, G.; Buchard, A. Polymers from Sugars and CO₂: Synthesis and Polymerization of a d-Mannose-Based Cyclic Carbonate. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7165–7169. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01492>.
- (87) Dubois, P.; Coulembier, O.; Raquez, J.-M. *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Dubois, P., Coulembier, O., Raquez, J., Eds.; Wiley, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527628407>.
- (88) Carothers, W. H.; Van Natta, F. J. Studies on Polymerization and Ring Formation. III. Glycol Esters of Carbonic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52* (1), 314–326. <https://doi.org/10.1021/ja01364a045>.
- (89) Carothers, W. H.; Borough, G. L.; Natta, F. J. Studies of Polymerization and Ring Formation. X. The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (2), 761–772. <https://doi.org/10.1021/ja01341a046>.
- (90) Keul, H.; Bächer, R.; Höcker, H. Anionic Ring-Opening Polymerization of 2,2-Dimethyltrimethylene Carbonate. *Die Makromol. Chemie* **1986**, *187* (11), 2579–2589. <https://doi.org/10.1002/macp.1986.021871107>.

- (91) Ariga, T.; Takata, T.; Endo, T. Cationic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbonates with Alkyl Halides to Yield Polycarbonate without the Ether Unit by Suppression of Elimination of Carbon Dioxide. *Macromolecules* **1997**, *30* (4), 737–744. <https://doi.org/10.1021/ma9607325>.
- (92) Carter, K. R.; Richter, R.; Kricheldorf, H. R.; Hedrick, J. L. Synthesis of Amine-Terminated Aliphatic Polycarbonates via Al(Et)₂(OR)-Initiated Polymerizations. *Macromolecules* **1997**, *30* (20), 6074–6076. <https://doi.org/10.1021/ma961275v>.
- (93) Kricheldorf, H. R.; Stricker, A. Polymers of Carbonic Acid, 28. SnOct₂-Initiated Polymerizations of Trimethylene Carbonate (TMC, 1,3-Dioxanone-2). *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (17), 2557–2565. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20001101\)201:17<2557::AID-MACP2557>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001101)201:17<2557::AID-MACP2557>3.0.CO;2-F).
- (94) Qiao, Y.; Yang, C.; Coady, D. J.; Ong, Z. Y.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. Highly Dynamic Biodegradable Micelles Capable of Lysing Gram-Positive and Gram-Negative Bacterial Membrane. *Biomaterials* **2012**, *33* (4), 1146–1153. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.10.020>.
- (95) Cambou, B.; Klibanov, A. M. Preparative Production of Optically Active Esters and Alcohols Using Esterase-Catalyzed Stereospecific Transesterification in Organic Media. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (9), 2687–2692. <https://doi.org/10.1021/ja00321a033>.

- (96) Kobayashi, S.; Kikuchi, H.; Uyama, H. Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of 1,3-Dioxan-2-One. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18* (7), 575–579. <https://doi.org/10.1002/marc.1997.030180707>.
- (97) McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier, 2004; Vol. 1–9. <https://doi.org/10.1016/C2009-1-28216-5>.
- (98) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2712–2715. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z).
- (99) Jain, I.; Malik, P. Advances in Urea and Thiourea Catalyzed Ring Opening Polymerization: A Brief Overview. *Eur. Polym. J.* **2020**, *133*, 109791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109791>.
- (100) Venkataraman, S.; Veronica, N.; Voo, Z. X.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. 2-Amino-1,3-Propane Diols: A Versatile Platform for the Synthesis of Aliphatic Cyclic Carbonate Monomers. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (10), 2945. <https://doi.org/10.1039/c3py00318c>.
- (101) Martina, M.; Hutmacher, D. W. Biodegradable Polymers Applied in Tissue Engineering Research: A Review. *Polym. Int.* **2007**, *56* (2), 145–157. <https://doi.org/10.1002/pi.2108>.
- (102) Yuen, A. Y.; Bossion, A.; Veloso, A.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Dove, A. P.; Sardon, H. Efficient Polymerization and Post-Modification of: N -Substituted Eight-Membered Cyclic Carbonates Containing Allyl Groups. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (18), 2458–2467. <https://doi.org/10.1039/c8py00231b>.

- (103) Ray, W. C.; Grinstaff, M. W. Polycarbonate and Poly(Carbonate-Ester)s Synthesized from Biocompatible Building Blocks of Glycerol and Lactic Acid. *Macromolecules* **2003**, *36* (10), 3557–3562. <https://doi.org/10.1021/ma025872v>.
- (104) Li, C.; Veldhuis, T.; Reuvers, B.; Sablong, R. J.; Koning, C. E. Fully Renewable Limonene-derived Polycarbonate as a High-performance Alkyd Resin. *Polym. Int.* **2020**, *69* (1), 24–30. <https://doi.org/10.1002/pi.5929>.
- (105) Stevens, D. M.; Tempelaar, S.; Dove, A. P.; Harth, E. Nanosponge Formation from Organocatalytically Synthesized Poly(Carbonate) Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (7), 915–918. <https://doi.org/10.1021/mz300179r>.
- (106) Ma, Z.; Hong, Y.; Nelson, D. M.; Pichamuthu, J. E.; Leeson, C. E.; Wagner, W. R. Biodegradable Polyurethane Ureas with Variable Polyester or Polycarbonate Soft Segments: Effects of Crystallinity, Molecular Weight, and Composition on Mechanical Properties. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (9), 3265–3274. <https://doi.org/10.1021/bm2007218>.
- (107) Helou, M.; Moriceau, G.; Huang, Z. W.; Cammas-Marion, S.; Guillaume, S. M. Metal Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Benzyl Malolactonate: A Synthetic Access to Copolymers of β -Benzyl Malolactonate and Trimethylene Carbonate. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (4), 840–850. <https://doi.org/10.1039/c0py00368a>.

- (108) Normand, M.; Kirillov, E.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. Cyclodextrin-Centered Polyesters: Controlled Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters from β -Cyclodextrin-Diol. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 1122–1130. <https://doi.org/10.1021/ma202400e>.
- (109) Odelius, K.; Albertsson, A.-C. Precision Synthesis of Microstructures in Star-Shaped Copolymers of ϵ -Caprolactone, L-Lactide, and 1,5-Dioxepan-2-One. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (4), 1249–1264. <https://doi.org/10.1002/pola.22466>.
- (110) Dargaville, B. L.; Vaquette, C.; Peng, H.; Rasoul, F.; Chau, Y. Q.; Cooper-White, J. J.; Campbell, J. H.; Whittaker, A. K. Cross-Linked Poly(Trimethylene Carbonate- Co - l -Lactide) as a Biodegradable, Elastomeric Scaffold for Vascular Engineering Applications. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (11), 3856–3869. <https://doi.org/10.1021/bm201291e>.
- (111) Jin, F.-L.; Hu, R.-R.; Park, S.-J. Improvement of Thermal Behaviors of Biodegradable Poly(Lactic Acid) Polymer: A Review. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *164*, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.078>.
- (112) Saito, T.; Aizawa, Y.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. Alkali Metal Carboxylate as an Efficient and Simple Catalyst for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 689–696. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02566>.

- (113) Ozen, C.; Satoh, T.; Maeda, S. A Theoretical Study on the Alkali Metal Carboxylate-Promoted L-Lactide Polymerization. *J. Comput. Chem.* **2020**, *41* (25), 2197–2202. <https://doi.org/10.1002/jcc.26386>.
- (114) Kricheldorf, H. R.; Weidner, S. M. Syntheses of Polylactides by Means of Tin Catalysts. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (12), 1618–1647. <https://doi.org/10.1039/D2PY00092J>.
- (115) Thillaye Du Boullay, O.; Marchal, E.; Martin-Vaca, B.; Cossío, F. P.; Bourissou, D. An Activated Equivalent of Lactide toward Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16442–16443. <https://doi.org/10.1021/ja067046y>.
- (116) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. Thiourea-Based Bifunctional Organocatalysis: Supramolecular Recognition for Living Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (40), 13798–13799. <https://doi.org/10.1021/ja0543346>.
- (117) Fukushima, K.; Nozaki, K. Organocatalysis: A Paradigm Shift in the Synthesis of Aliphatic Polyesters and Polycarbonates. *Macromolecules* **2020**, *53* (13), 5018–5022. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00582>.
- (118) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. Stereochemistry of Lactide Polymerization with Chiral Catalysts: New Opportunities for Stereocontrol Using Polymer Exchange Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1316–1326. <https://doi.org/10.1021/ja012052+>.

- (119) Zhang, L.; Nederberg, F.; Messman, J. M.; Pratt, R. C.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. Organocatalytic Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide with Dimeric Phosphazene Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (42), 12610–12611. <https://doi.org/10.1021/ja074131c>.
- (120) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (12), 6147–6176. <https://doi.org/10.1021/cr040002s>.
- (121) Spinu, M.; Jackson, C.; Keating, M. Y.; Gardner, K. H. Material Design in Poly(Lactic Acid) Systems: Block Copolymers, Star Homo- and Copolymers, and Stereocomplexes. *J. Macromol. Sci. Part A* **1996**, *33* (10), 1497–1530. <https://doi.org/10.1080/10601329608014922>.
- (122) Mezzasalma, L.; Harrisson, S.; Saba, S.; Loyer, P.; Coulembier, O.; Taton, D. Bulk Organocatalytic Synthetic Access to Statistical Copolyesters from L-Lactide and ϵ -Caprolactone Using Benzoic Acid. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (5), 1965–1974. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00190>.
- (123) Sutter, M.; Da Silva, E.; Duguet, N.; Raoul, Y.; Métay, E.; Lemaire, M. Glycerol Ether Synthesis: A Bench Test for Green Chemistry Concepts and Technologies. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (16), 8609–8651. <https://doi.org/10.1021/cr5004002>.
- (124) Tryznowski, M.; Zołek-Tryznowska, Z.; Włodarska, A.; Parzuchowski, P. G. Synthesis, Characterization and Reactivity of a Six-Membered Cyclic Glycerol Carbonate Bearing a Free Hydroxyl Group. *Green Chem.* **2016**, *18* (3), 802–807. <https://doi.org/10.1039/c5gc01688f>.

- (125) Acemoglu, M.; Bantle, S.; Mindt, T.; Nimmerfall, F. Novel Bioerodible Poly(Hydroxyalkylene Carbonates): A Versatile Class of Polymers for Medical and Pharmaceutical Applications. *Macromolecules* **1995**, *28* (9), 3030–3037. <https://doi.org/10.1021/ma00113a003>.
- (126) Zhang, X.; Mei, H.; Hu, C.; Zhong, Z.; Zhuo, R. Amphiphilic Triblock Copolycarbonates with Poly(Glycerol Carbonate) as Hydrophilic Blocks. *Macromolecules* **2009**, *42* (4), 1010–1016. <https://doi.org/10.1021/ma802350g>.
- (127) Zeng, F.; Liu, J.; Allen, C. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(Ethylene Glycol)-Block-Poly(5-Benzyloxy-Trimethylene Carbonate) Copolymers for Drug Delivery. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (5), 1810–1817. <https://doi.org/10.1021/bm049836a>.
- (128) John, G.; Tsuda, S.; Morita, M. Synthesis and Modification of New Biodegradable Copolymers: Serine/Glycolic Acid Based Copolymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1997**, *35* (10), 1901–1907. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19970730\)35:10<1901::AID-POLA4>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19970730)35:10<1901::AID-POLA4>3.0.CO;2-Q).
- (129) Nederberg, F.; Lohmeijer, B. G. G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Choi, J.; Dove, A. P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Ring Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (1), 153–160. <https://doi.org/10.1021/bm060795n>.

- (130) Schappacher, M.; Fur, N.; Guillaume, S. M. Poly(Methyl Methacrylate)–Poly(Caprolactone) AB and ABA Block Copolymers by Combined Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2007**, *40* (25), 8887–8896. <https://doi.org/10.1021/ma070417q>.
- (131) Verdugo, P.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Bio-Based ABA Triblock Copolymers with Central Degradable Moieties. *Eur. Polym. J.* **2021**, *147*, 110321. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110321>.
- (132) Jakab, G.; Tancon, C.; Zhang, Z.; Lippert, K. M.; Schreiner, P. R. (Thio)Urea Organocatalyst Equilibrium Acidities in DMSO. *Org. Lett.* **2012**, *14* (7), 1724–1727. <https://doi.org/10.1021/ol300307c>.
- (133) Tsuji, K.; Tomita, O.; Higashi, M.; Abe, R. Manganese-Substituted Polyoxometalate as an Effective Shuttle Redox Mediator in Z-Scheme Water Splitting under Visible Light. *ChemSusChem* **2016**, *9* (16), 2201–2208. <https://doi.org/10.1002/cssc.v9.16>.
- (134) Lin, B.; Waymouth, R. M. Organic Ring-Opening Polymerization Catalysts: Reactivity Control by Balancing Acidity. *Macromolecules* **2018**, *51* (8), 2932–2938. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00540>.
- (135) Zhang, X.; Jones, G. O.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. Fast and Selective Ring-Opening Polymerizations by Alkoxides and Thioureas. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (11), 1047–1053. <https://doi.org/10.1038/nchem.2574>.
- (136) Lin, B.; Waymouth, R. M. Urea Anions: Simple, Fast, and Selective Catalysts for Ring-Opening Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (4), 1645–1652. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11864>.

- (137) Murali, C.; Shashidhar, M. S.; Gopinath, C. S. Hydroxyl Group Deprotection Reactions with Pd(OH)₂/C: A Convenient Alternative to Hydrogenolysis of Benzyl Ethers and Acid Hydrolysis of Ketals. *Tetrahedron* **2007**, *63* (19), 4149–4155. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.02.096>.
- (138) Bissette, A. J.; Fletcher, S. P. 8.32 Hydrogenolysis of Allyl and Benzyl Halides and Related Compounds. In *Comprehensive Organic Synthesis II*; Elsevier, 2014; Vol. 8, pp 1164–1184. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097742-3.00834-X>.
- (139) Fukushima, K. Poly(Trimethylene Carbonate)-Based Polymers Engineered for Biodegradable Functional Biomaterials. *Biomater. Sci.* **2016**, *4* (1), 9–24. <https://doi.org/10.1039/c5bm00123d>.
- (140) Guo, Z.; Li, Q.; Liu, X.; Hu, J.; Yang, L. Synthesis and Phase Behaviour of New Biodegradable Liquid Crystalline Polycarbonate Derived from Side Chain Cholesteryl Derivative. *Liq. Cryst.* **2016**, *43* (1), 91–101. <https://doi.org/10.1080/02678292.2015.1061144>.
- (141) Kühling, S.; Keul, H.; Höcker, H. Polymers from 2-allyloxymethyl-2-ethyltrimethylene Carbonate and Copolymers with 2,2-dimethyltrimethylene Carbonate Obtained by Anionic Ring-opening Polymerization. *Die Makromol. Chemie* **1990**, *191* (7), 1611–1622. <https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910713>.
- (142) Kühling, S.; Keul, H.; Höcker, H. Polymers from 2-allyloxymethyl-2-ethyltrimethylene Carbonate and Copolymers with 2,2-dimethyltrimethylene Carbonate Obtained by Anionic Ring-opening Polymerization. *Die Makromol. Chemie* **1990**, *191* (7), 1611–1622. <https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910713>.

- (143) Wang, X.-L.; Zhuo, R.-X.; Huang, S.-W.; Liu, L.-J.; He, F. Synthesis, Characterization and In Vitro Cytotoxicity of Poly[(5-Benzyloxy-Trimethylene Carbonate)-Co-(Trimethylene Carbonate)]. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (7), 985. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20020401\)203:7<985::AID-MACP985>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20020401)203:7<985::AID-MACP985>3.0.CO;2-0).
- (144) Díaz-Celorio, E.; Franco, L.; Márquez, Y.; Rodríguez-Galán, A.; Puiggalí, J. Thermal Degradation Studies on Homopolymers and Copolymers Based on Trimethylene Carbonate and Glycolide Units. *Thermochim. Acta* **2012**, *528*, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.006>.
- (145) Márquez, Y.; Franco, L.; Puiggalí, J. Thermal Degradation Studies of Poly(Trimethylene Carbonate) Blends with Either Polylactide or Polycaprolactone. *Thermochim. Acta* **2012**, *550*, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.001>.
- (146) Lai, K.-L.; Ji, L.-J.; Long, C.-Y.; Li, L.; He, B.; Wu, Y.; Gu, Z.-W. Synthesis of Functionalizable and Biodegradable Polymers via Ring-Opening Polymerization of 5-Benzyloxy-Trimethylene Carbonate and ϵ -Caprolactone. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123* (4), 2204–2210. <https://doi.org/10.1002/app.34735>.
- (147) Guerin, W.; Helou, M.; Slawinski, M.; Brusson, J. M.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. Macromolecular Engineering via Ring-Opening Polymerization (3): Trimethylene Carbonate Block Copolymers Derived from Glycerol. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (4), 1229–1240. <https://doi.org/10.1039/c3py00955f>.

- (148) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G. *Free Radical Polymerization*; American Chemical Society Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043417-9.50046-5>.
- (149) Ali, U.; Karim, K. J. B. A.; Buang, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polym. Rev.* **2015**, *55* (4), 678–705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- (150) Blasco, E.; Sims, M. B.; Goldmann, A. S.; Sumerlin, B. S.; Barner-Kowollik, C. 50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization. *Macromolecules* **2017**, *50* (14), 5215–5252. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00465>.
- (151) Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Controlled/Living Radical Polymerization. *Mater. Today* **2005**, *8* (3), 26–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)00745-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00745-5).
- (152) Shipp, D. A.; Wang, J. L.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8005–8008. <https://doi.org/10.1021/ma981033q>.
- (153) Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Elsevier, 2012; Vol. 3, pp 377–428. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00071-6>.
- (154) Rizzardo, E.; Chen, M.; Chong, B.; Moad, G.; Skidmore, M.; Thang, S. H. RAFT Polymerization: Adding to the Picture. *Macromol. Symp.* **2007**, *248* (1), 104–116. <https://doi.org/10.1002/masy.200750211>.

- (155) Phan, T. N. T.; Maiez-Tribut, S.; Pascault, J. P.; Bonnet, A.; Gerard, P.; Guerret, O.; Bertin, D. Synthesis and Characterizations of Block Copolymer of Poly(n-Butyl Acrylate) and Gradient Poly(Methyl Methacrylate-Co-N,N-Dimethyl Acrylamide) Made via Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2007**, *40* (13), 4516–4523. <https://doi.org/10.1021/ma062395y>.
- (156) Asua, J. M. Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42* (5), 1025–1041. <https://doi.org/10.1002/pola.11096>.
- (157) Ming, W.; Jones, F. N.; Fu, S. High Solids-Content Nanosize Polymer Latexes Made by Microemulsion Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (6), 1075–1079. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980601\)199:6<1075::AID-MACP1075>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980601)199:6<1075::AID-MACP1075>3.0.CO;2-H).
- (158) Amaral, M. Do; Asua, J. M. Synthesis of Large, High-Solid-Content Latexes by Miniemulsion Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42* (17), 4222–4227. <https://doi.org/10.1002/pola.20287>.
- (159) Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Elsevier, 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.X0001-4>.
- (160) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Nature* **2016**, *540* (7633), 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>.

- (161) Sainz, M. F.; Souto, J. A.; Regentova, D.; Johansson, M. K. G.; Timhagen, S. T.; Irvine, D. J.; Buijssen, P.; Koning, C. E.; Stockman, R. A.; Howdle, S. M. A Facile and Green Route to Terpene Derived Acrylate and Methacrylate Monomers and Simple Free Radical Polymerisation to Yield New Renewable Polymers and Coatings. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (16), 2882–2887. <https://doi.org/10.1039/c6py00357e>.
- (162) Saal, D.; Knebel, J. Process for Synthesis of Isobornyl (Meth)Acrylate, 2001. <https://doi.org/US6329543B1>.
- (163) Khandelwal, D.; Hooda, S.; Brar, A. S.; Shankar, R. Poly(Isobornyl Methacrylate-Co-Methyl Acrylate): Synthesis and Stereosequence Distribution Analysis by NMR Spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50* (16), 3350–3362. <https://doi.org/10.1002/pola.26122>.
- (164) Hadjichristidis, N.; Mays, J.; Ferry, W.; Fetters, L. J. Properties and Chain Flexibility of Poly(DI-Isobornyl Methacrylate). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22* (10), 1745–1751. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.180221004>.
- (165) Yu, J. M.; Dubois, P.; Jérôme, R. Synthesis and Properties of Poly[Isobornyl Methacrylate (IBMA)- b -Butadiene (BD)- b -IBMA] Copolymers: New Thermoplastic Elastomers of a Large Service Temperature Range. *Macromolecules* **2002**, *29* (23), 7316–7322. <https://doi.org/10.1021/ma960710i>.

- (166) Kavitha, A. A.; Singha, N. K. Smart “All Acrylate” ABA Triblock Copolymer Bearing Reactive Functionality via Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Demonstration of a “Click Reaction” in Thermoreversible Property. *Macromolecules* **2010**, *43* (7), 3193–3205. <https://doi.org/10.1021/ma902203r>.
- (167) Binder, W. H. *Self-Healing Polymers: From Principles to Applications*; 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527670185>.
- (168) Galbis, E.; de-Paz, M. V.; Iglesias, N.; Lacroix, B.; Alcudia, A.; Galbis, J. A. Core Cross-Linked Nanoparticles from Self-Assembling Polyfma-Based Micelles. Encapsulation of Lipophilic Molecules. *Eur. Polym. J.* **2017**, *89* (January), 406–418. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.032>.
- (169) SZWARC, M. ‘Living’ Polymers. *Nature* **1956**, *178* (4543), 1168–1169. <https://doi.org/10.1038/1781168a0>.
- (170) Matyjaszewski Polymer Group. Features of Controlled “Living” Radical Polymerizations - Matyjaszewski Polymer Group - Carnegie Mellon University <https://www.cmu.edu/maty/crp/features.html> (accessed Jul 3, 2022).
- (171) Litvinenko, G.; Müller, A. H. E. General Kinetic Analysis and Comparison of Molecular Weight Distributions for Various Mechanisms of Activity Exchange in Living Polymerizations. *Macromolecules* **1997**, *30* (5), 1253–1266. <https://doi.org/10.1021/ma960945u>.

- (172) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T. 'Living' and Controlled Radical Polymerization. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8* (4), 306–315.
<https://doi.org/10.1002/poc.610080414>.
- (173) Matyjaszewski, K.; Lin, C. -H. Exchange Reactions in the Living Cationic Polymerization of Alkenes. *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1991**, *47* (1), 221–237.
<https://doi.org/10.1002/masy.19910470118>.
- (174) Quirk, R. P.; Lee, B. Experimental Criteria for Living Polymerizations. *Polym. Int.* **1992**, *27* (4), 359–367.
<https://doi.org/10.1002/pi.4990270412>.
- (175) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2987–2988.
<https://doi.org/10.1021/ma00063a054>.
- (176) Solomon, I. D. H.; Waverley, G.; Rizzardo, E.; Hill, W. Polymerization Process and Polymers Produced Thereby, 1986.
<https://doi.org/US4581429A>.
- (177) Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gimes, D.; Charleux, B. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 63–235.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002>.
- (178) Gimes, D.; Marque, S. R. A. Nitroxide-Mediated Polymerization and Its Applications. In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2012; Vol. 125, pp 1779–1783.
<https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad059>.

- (179) Detrembleur, C.; Jérôme, C.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Clément, J. L.; Guillaneuf, Y.; Gígmes, D. Nitroxide Mediated Polymerization of Methacrylates at Moderate Temperature. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (2), 335–340. <https://doi.org/10.1039/c3py01133j>.
- (180) Puts, R. D.; Sogah, D. Y. Control of Living Free-Radical Polymerization by a New Chiral Nitroxide and Implications for the Polymerization Mechanism. *Macromolecules* **1996**, *29* (9), 3323–3325. <https://doi.org/10.1021/ma951578+>.
- (181) Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. Initiating Systems for Nitroxide-Mediated “living” Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation. *Macromolecules* **1996**, *29* (16), 5245–5254. <https://doi.org/10.1021/ma951905d>.
- (182) Hawker, C. J. Molecular Weight Control by a “Living” Free-Radical Polymerization Process. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (24), 11185–11186. <https://doi.org/10.1021/ja00103a055>.
- (183) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661–3688. <https://doi.org/10.1021/cr990119u>.
- (184) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. Development of a Universal Alkoxyamine for “living” Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (16), 3904–3920. <https://doi.org/10.1021/ja984013c>.
- (185) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic β -Phosphonylated Nitroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (25), 5929–5939. <https://doi.org/10.1021/ja991735a>.

- (186) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; 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* (16), 5559–5562. <https://doi.org/10.1021/ma9804951>.
- (187) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Radical Addition-Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49* (5), 1079–1131. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.11.020>.
- (188) Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization - A User Guide. *Macromolecules* **2017**, *50* (19), 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>.
- (189) Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5321–5342. <https://doi.org/10.1021/ma300410v>.
- (190) Semsarilar, M.; Perrier, S. “Green” Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Polymerization. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (10), 811–820. <https://doi.org/10.1038/nchem.853>.
- (191) Sun, X. L.; He, W. D.; Pan, T. T.; Ding, Z. L.; Zhang, Y. J. RAFT Cryopolymerizations of Acrylamides and Acrylates in Dioxane at - 5 °C. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51* (1), 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.014>.
- (192) Paulus, R. M.; Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. High Temperature Initiator-Free RAFT Polymerization of Methyl Methacrylate in a Microwave Reactor. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (3), 254–259. <https://doi.org/10.1071/CH09064>.

- (193) Sun, X.-L.; He, W.-D.; Li, J.; Li, L.-Y.; Zhang, B.-Y.; Pan, T.-T. RAFT Cryopolymerizations of N,N -Dimethylacrylamide and N -Isopropylacrylamide in Moderately Frozen Aqueous Solution. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, *47* (24), 6863–6872. <https://doi.org/10.1002/pola.23725>.
- (194) Chong, B. Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process. *Macromolecules* **1999**, *32* (6), 2071–2074. <https://doi.org/10.1021/ma981472p>.
- (195) Boyer, C.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P. Building Nanostructures Using RAFT Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49* (3), 551–595. <https://doi.org/10.1002/pola.24482>.
- (196) Keddie, D. J. A Guide to the Synthesis of Block Copolymers Using Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (2), 496–505. <https://doi.org/10.1039/c3cs60290g>.
- (197) Ren, J. M.; McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H. H.; Xu, J.; An, Z.; Shanmugam, S.; Davis, T. P.; Boyer, C.; Qiao, G. G. Star Polymers. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 6743–6836. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00008>.
- (198) Boyer, C.; Bulmus, V.; Davis, T. P.; Ladmiral, V.; Liu, J.; Perrier, S. Bioapplications of RAFT Polymerization. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5402–5436. <https://doi.org/10.1021/cr9001403>.

- (199) Monteiro, M. J. Modeling the Molecular Weight Distribution of Block Copolymer Formation in a Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Mediated Living Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (22), 5643–5651. <https://doi.org/10.1002/pola.21069>.
- (200) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (20), 5614–5615. <https://doi.org/10.1021/ja00125a035>.
- (201) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(Triphenylphosphine)Ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-Di-Tert-Butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1721–1723. <https://doi.org/10.1021/ma00109a056>.
- (202) Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (9), 2921–2990. <https://doi.org/10.1021/cr940534g>.
- (203) Simal, F.; Démonceau, A.; Noels, A. F. Highly Efficient Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38* (4), 538–540. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990215\)38:4<538::AID-ANIE538>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990215)38:4<538::AID-ANIE538>3.0.CO;2-W).

- (204) Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. Controlled/"living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes. *Macromolecules* **1997**, *30* (26), 8161–8164. <https://doi.org/10.1021/ma971010w>.
- (205) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30* (16), 4507–4510. <https://doi.org/10.1021/ma961478j>.
- (206) O'Reilly, R. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Five-Coordinate Iron(II) Complexes Bearing Tridentate Nitrogen Donor Ligands as Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerisation. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2921–2928. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.09.001>.
- (207) Teodorescu, M.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33* (7), 2335–2339. <https://doi.org/10.1021/ma991652e>.
- (208) Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30* (8), 2249–2253. <https://doi.org/10.1021/ma961367k>.
- (209) Teyssié, P. Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(Ortho-Chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides. *Macromolecules* **1996**, *29* (27), 8576–8582. <https://doi.org/10.1021/ma9608380>.

- (210) Lecomte, P.; Drapier, I.; Dubois, P.; Teyssié, P.; Jérôme, R. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride. *Macromolecules* **1997**, *30* (24), 7631–7633. <https://doi.org/10.1021/ma970890b>.
- (211) Wang, B.; Zhuang, Y.; Luo, X.; Xu, S.; Zhou, X. Controlled/"living" Radical Polymerization of MMA Catalyzed by Cobaltocene. *Macromolecules* **2003**, *36* (26), 9684–9686. <https://doi.org/10.1021/ma035334y>.
- (212) Percec, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J. C.; Zhao, M. Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis. *Macromolecules* **1996**, *29* (10), 3665–3668. <https://doi.org/10.1021/ma960061a>.
- (213) Haddleton, D. M.; Crossman, M. C.; Dana, B. H.; Duncalf, D. J.; Heming, A. M.; Kukulj, D.; Shooter, A. J. Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Alkylpyridylmethanimine Type Ligands, Copper(I) Bromide, and Alkyl Halides in Hydrocarbon Solution. *Macromolecules* **1999**, *32* (7), 2110–2119. <https://doi.org/10.1021/ma981670g>.
- (214) Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H. J. Arenesulfonyl Halides: A Universal Class of Functional Initiators for Metal-Catalyzed "living" Radical Polymerization of Styrene(s), Methacrylates, and Acrylates. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (2), 305–316. <https://doi.org/10.1021/ja9713845>.

- (215) Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. Controlled/"living" Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate. *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 5167–5169. <https://doi.org/10.1021/ma980477j>.
- (216) Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Moeller, M. Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (26), 9413–9415. <https://doi.org/10.1021/ma981402i>.
- (217) Wang, X. S.; Armes, S. P. Facile Atom Transfer Radical Polymerization of Methoxy-Capped Oligo(Ethylene Glycol) Methacrylate in Aqueous Media at Ambient Temperature. *Macromolecules* **2000**, *33* (18), 6640–6647. <https://doi.org/10.1021/ma000671h>.
- (218) Senoo, M.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Living Radical Polymerization of N,N-Dimethylacrylamide with RuCl₂(PPh₃)₃-Based Initiating Systems. *Macromolecules* **1999**, *32* (24), 8005–8009. <https://doi.org/10.1021/ma9909814>.
- (219) Koák, E.; Ganchev, B.; Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K.; Kopečková, P.; Kopeček, J. Poly[N-(2-Hydroxypropyl)Methacrylamide-Block-n-Butyl Acrylate] Micelles in Water/DMF Mixed Solvents. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (13), 3735–3741. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00182-9).
- (220) Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. How to Make Polymer Chains of Various Shapes, Compositions, and Functionalities by Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Symp. Ser.* **1998**, *685*, 396–417. <https://doi.org/10.1021/bk-1998-0685.ch024>.

- (221) Matyjaszewski, K.; Jo, S. M.; Paik, H. J.; Shipp, D. A. An Investigation into the CuX/2,2'-Bipyridine (X = Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile. *Macromolecules* **1999**, *32* (20), 6431–6438. <https://doi.org/10.1021/ma9905526>.
- (222) Matyjaszewski, K.; Jo, S. M.; Paik, H. jong; Gaynor, S. G. Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1997**, *30* (20), 6398–6400. <https://doi.org/10.1021/ma9706384>.
- (223) Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(Dimethylamino)Ethyl)Amine as a Catalyst. *Macromolecules* **2000**, *33* (23), 8629–8639. <https://doi.org/10.1021/ma000871t>.
- (224) Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. The Effect of Ligands on Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *760*, 207–223. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0760.ch013>.
- (225) Endo, K.; Yachi, A. Molecular-Weight-Controlled Polymerization of Styrene with Mn(Acac)₃ in Combination with Organic Halides. *Polym. Bull.* **2001**, *46* (5), 363–369. <https://doi.org/10.1007/s002890170044>.
- (226) Moineau, G.; Granel, C.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Teyssié, P. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst. *Macromolecules* **1998**, *31* (2), 542–544. <https://doi.org/10.1021/ma971123f>.

- (227) Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. NiBr₂(Pn-Bu₃)₂-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerizations. *Macromolecules* **1998**, *31* (20), 6756–6761. <https://doi.org/10.1021/ma9805957>.
- (228) Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Half-Metallocene-Type Ruthenium Complexes as Active Catalysts for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene. *Macromolecules* **1999**, *32* (11), 3820–3823. <https://doi.org/10.1021/ma981798y>.
- (229) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Catalytic Activities of Ruthenium(II) Complexes in Transition-Metal-Mediated Living Radical Polymerization: Polymerization, Model Reaction, and Cyclic Voltammetry. *Macromolecules* **2000**, *33* (16), 5825–5829. <https://doi.org/10.1021/ma9921596>.
- (230) Louie, J.; Grubbs, R. H. Highly Active Iron Imidazolylidene Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Commun.* **2000**, No. 16, 1479–1480. <https://doi.org/10.1039/b003957h>.
- (231) Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; Gaynor, S. G. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (10), 2289–2292. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19981001\)199:10<2289::AID-MACP2289>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19981001)199:10<2289::AID-MACP2289>3.0.CO;2-A).

- (232) Matyjaszewski, K. Transformation of “Living” Carbocationic and Other Polymerizations to Controlled/“Living” Radical Polymerization. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 85–101. <https://doi.org/10.1002/masy.19981320111>.
- (233) Matyjaszewski, K.; Paik, H. J.; Zhou, P.; Diamanti, S. J. Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization1. *Macromolecules* **2001**, *34* (15), 5125–5131. <https://doi.org/10.1021/ma010185+>.
- (234) Goto, A.; Fukuda, T. Determination of the Activation Rate Constants of Alkyl Halide Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20* (12), 633–636. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(19991201\)20:12<633::AID-MARC633>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(19991201)20:12<633::AID-MARC633>3.0.CO;2-2).
- (235) Matyjaszewski, K.; Teodorescu, M.; Acar, M. H.; Beers, K. L.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Miller, P. J.; Paik, H. J. Novel Segmented Copolymers by Combination of Controlled Ionic and Radical Polymerizations. *Macromol. Symp.* **2000**, *157* (1), 183–192. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200007\)157:1<183::AID-MASY183>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200007)157:1<183::AID-MASY183>3.0.CO;2-Q).
- (236) Matyjaszewski, K.; Shipp, D. A.; Wang, J. L.; Grimaud, T.; Patten, T. E. Utilizing Halide Exchange to Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (20), 6836–6840. <https://doi.org/10.1021/ma980476r>.
- (237) Initiators - Matyjaszewski Polymer Group - Carnegie Mellon University <https://www.cmu.edu/maty/atrp-how/initiators.html> (accessed Jun 1, 2020).

- (238) Horn, M.; Matyjaszewski, K. Solvent Effects on the Activation Rate Constant in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2013**, *46* (9), 3350–3357. <https://doi.org/10.1021/ma400565k>.
- (239) Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T. E.; Wei, M. Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Tetrahedron* **1997**, *53* (45), 15321–15329. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00965-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00965-4).
- (240) Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. Controlled/'living' Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (4), 674–680. <https://doi.org/10.1021/ja963361g>.
- (241) Gromada, J.; Matyjaszewski, K. Simultaneous Reverse and Normal Initiation in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2001**, *34* (22), 7664–7671. <https://doi.org/10.1021/ma010864k>.
- (242) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromolecules* **1995**, *28* (22), 7572–7573. <https://doi.org/10.1021/ma00126a041>.
- (243) Qiu, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. Emulsion Polymerization of N-Butyl Methacrylate by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1999**, *32* (9), 2872–2875. <https://doi.org/10.1021/ma981695f>.

- (244) Li, M.; Matyjaszewski, K. Reverse Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion. *Macromolecules* **2003**, *36* (16), 6028–6035. <https://doi.org/10.1021/ma034109d>.
- (245) Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules* **2006**, *39* (1), 39–45. <https://doi.org/10.1021/ma0522716>.
- (246) Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. Use of Ascorbic Acid as Reducing Agent for Synthesis of Well-Defined Polymers by ARGET ATRP. *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 1789–1791. <https://doi.org/10.1021/ma0702041>.
- (247) Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W. A.; Tsarevsky, N. V. Diminishing Catalyst Concentration in Atom Transfer Radical Polymerization with Reducing Agents. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103* (42), 15309–15314. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602675103>.
- (248) Zhang, Y.; Wang, Y.; Matyjaszewski, K. ATRP of Methyl Acrylate with Metallic Zinc, Magnesium, and Iron as Reducing Agents and Supplemental Activators. *Macromolecules* **2011**, *44* (4), 683–685. <https://doi.org/10.1021/ma102492c>.
- (249) Williams, V. A.; Ribelli, T. G.; Chmielarz, P.; Park, S.; Matyjaszewski, K. A Silver Bullet: Elemental Silver as an Efficient Reducing Agent for Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1428–1431. <https://doi.org/10.1021/ja512519j>.

- (250) Rosen, B. M.; Percec, V. Single-Electron Transfer and Single-Electron Transfer Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5069–5119. <https://doi.org/10.1021/cr900024j>.
- (251) Konkolewicz, D.; Wang, Y.; Krys, P.; Zhong, M.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. SARA ATRP or SET-LRP. End of Controversy? *Polym. Chem.* **2014**, *5* (15), 4409. <https://doi.org/10.1039/c4py00149d>.
- (252) Chmielarz, P.; Fantin, M.; Park, S.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Magenau, A. J. D.; Sobkowiak, A.; Matyjaszewski, K. Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization (EATRP). *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *69*, 47–78. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.005>.
- (253) Magenau, A. J. D.; Strandwitz, N. C.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Science* (80-.). **2011**, *332* (6025), 81–84. <https://doi.org/10.1126/science.1202357>.
- (254) Magenau, A. J. D.; Bortolamei, N.; Frick, E.; Park, S.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Investigation of Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4346–4353. <https://doi.org/10.1021/ma400869e>.
- (255) Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. Cyclic Voltammetric Studies of Copper Complexes Catalyzing Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (14), 1625–1631. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20000901\)201:14<1625::AID-MACP1625>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20000901)201:14<1625::AID-MACP1625>3.0.CO;2-9).

- (256) Ciftci, M.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. Sunlight Induced Atom Transfer Radical Polymerization by Using Dimanganese Decacarbonyl. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (2), 600–606. <https://doi.org/10.1039/c3py01009k>.
- (257) Pan, X.; Tasdelen, M. A.; Laun, J.; Junkers, T.; Yagci, Y.; Matyjaszewski, K. Photomediated Controlled Radical Polymerization. *Progress in Polymer Science*. Elsevier Ltd November 1, 2016, pp 73–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.005>.
- (258) Fors, B. P.; Hawker, C. J. Control of a Living Radical Polymerization of Methacrylates by Light. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (35), 8850–8853. <https://doi.org/10.1002/anie.201203639>.
- (259) Tasdelen, M. A.; Uygun, M.; Yagci, Y. Studies on Photoinduced ATRP in the Presence of Photoinitiator. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (18), 2036–2042. <https://doi.org/10.1002/macp.201100267>.
- (260) Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. Visible Light and Sunlight Photoinduced ATRP with Ppm of Cu Catalyst. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (10), 1219–1223. <https://doi.org/10.1021/mz300457e>.
- (261) Ma, Q.; Song, J.; Zhang, X.; Jiang, Y.; Ji, L.; Liao, S. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization with Ppm Catalyst Loading under Sunlight. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20645-8>.

- (262) Swisher, N. A.; Corbin, D. A.; Miyake, G. M. Synthesis, Characterization, and Reactivity of N -Alkyl Phenoxazines in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. *ACS Macro Lett.* **2021**, 453–459. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.1c00055>.
- (263) Liu, X.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Zhu, X. Metal-Free Photoinduced Electron Transfer-Atom Transfer Radical Polymerization (PET-ATRP) via a Visible Light Organic Photocatalyst. *Polym. Chem.* **2016**, 7 (3), 689–700. <https://doi.org/10.1039/c5py01765c>.
- (264) Kreutzer, J.; Yagci, Y. Metal Free Reversible-Deactivation Radical Polymerizations: Advances, Challenges, and Opportunities. *Polymers (Basel)*. **2017**, 10 (1), 35. <https://doi.org/10.3390/polym10010035>.
- (265) Treat, N. J.; Sprafke, H.; Kramer, J. W.; Clark, P. G.; Barton, B. E.; Read De Alaniz, J.; Fors, B. P.; Hawker, C. J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (45), 16096–16101. <https://doi.org/10.1021/ja510389m>.
- (266) Pan, X.; Fang, C.; Fantin, M.; Malhotra, N.; So, W. Y.; Peteanu, L. A.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Liu, P.; Matyjaszewski, K. Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (7), 2411–2425. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13455>.

- (267) Dadashi-Silab, S.; Pan, X.; Matyjaszewski, K. Phenyl Benzo[b]Phenothiazine as a Visible Light Photoredox Catalyst for Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (25), 5972–5977. <https://doi.org/10.1002/chem.201605574>.
- (268) Kavitha, A. A.; Choudhury, A.; Singha, N. K. Controlled Radical Polymerization of Furfuryl Methacrylate. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 232–237. <https://doi.org/10.1002/masy.200650828>.
- (269) Amalin Kavitha, A.; Singha, N. K. A Tailor-Made Polymethacrylate Bearing a Reactive Diene in Reversible Diels-Alder Reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (19), 4441–4449. <https://doi.org/10.1002/pola.22195>.
- (270) Zhang, X. Q.; Wang, C. H. Solution Characterization of Poly(Isobornyl Methacrylate) in Tetrahydrofuran. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, *32* (11), 1951–1956. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090321112>.
- (271) Goiti, E.; Huglin, M. B.; Rego, J. M. Some Observations on the Copolymerization of Styrene with Furfuryl Methacrylate. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (26), 10187–10193. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00577-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00577-8).
- (272) Pospiech, D.; Komber, H.; Jehnichen, D.; Häussler, L.; Eckstein, K.; Scheibner, H.; Janke, A.; Kricheldorf, H. R.; Petermann, O. Multiblock Copolymers of L-Lactide and Trimethylene Carbonate. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (1), 439–446. <https://doi.org/10.1021/bm049393a>.

- (273) Zhang, Z.; Grijpma, D. W.; Feijen, J. Triblock Copolymers Based on 1,3-Trimethylene Carbonate and Lactide as Biodegradable Thermoplastic Elastomers. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205* (7), 867–875. <https://doi.org/10.1002/macp.200300184>.
- (274) Sulley, G. S.; Gregory, G. L.; Chen, T. T. D.; Peña Carrodegua, L.; Trott, G.; Santmarti, A.; Lee, K. Y.; Terrill, N. J.; Williams, C. K. Switchable Catalysis Improves the Properties of CO₂-Derived Polymers: Poly(Cyclohexene Carbonate- b- ϵ -Decalactone- b-Cyclohexene Carbonate) Adhesives, Elastomers, and Toughened Plastics. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (9), 4367–4378. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13106>.
- (275) Guerin, W.; Helou, M.; Carpentier, J. F.; Slawinski, M.; Brusson, J. M.; Guillaume, S. M. Macromolecular Engineering via Ring-Opening Polymerization (1): L-Lactide/Trimethylene Carbonate Block Copolymers as Thermoplastic Elastomers. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (4), 1095–1106. <https://doi.org/10.1039/c2py20859h>.
- (276) Abubekrov, M.; Wei, J.; Swartz, K. R.; Xie, Z.; Pei, Q.; Diaconescu, P. L. Preparation of Multiblock Copolymers: Via Step-Wise Addition of l-Lactide and Trimethylene Carbonate. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (8), 2168–2178. <https://doi.org/10.1039/c7sc04507g>.
- (277) Makiguchi, K.; Saito, T.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Bis(4-Nitrophenyl) Phosphate as an Efficient Organocatalyst for Ring-Opening Polymerization of β -Butyrolactone Leading to End-Functionalized and Diblock Polyesters. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52* (14), 2032–2039. <https://doi.org/10.1002/pola.27211>.

- (278) Makiguchi, K.; Ogasawara, Y.; Kikuchi, S.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Diphenyl Phosphate as an Efficient Acidic Organocatalyst for Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonates Leading to Block, End-Functionalized, and Macrocyclic Polycarbonates. *Macromolecules* **2013**, *46* (5), 1772–1782. <https://doi.org/10.1021/ma4000495>.
- (279) Xu, J.; Prifti, F.; Song, J. A Versatile Monomer for Preparing Well-Defined Functional Polycarbonates and Poly(Ester–carbonates). *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2660–2667. <https://doi.org/10.1021/ma200021m>.
- (280) Sanders, D. P.; Fukushima, K.; Coady, D. J.; Nelson, A.; Fujiwara, M.; Yasumoto, M.; Hedrick, J. L. A Simple and Efficient Synthesis of Functionalized Cyclic Carbonate Monomers Using a Versatile Pentafluorophenyl Ester Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (42), 14724–14726. <https://doi.org/10.1021/ja105332k>.
- (281) Sanders, D. P.; Coady, D. J.; Yasumoto, M.; Fujiwara, M.; Sardon, H.; Hedrick, J. L. Synthesis of Functionalized Cyclic Carbonate Monomers Using a Versatile Pentafluorophenyl Carbonate Intermediate. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (2), 327–329. <https://doi.org/10.1039/c3py01128c>.
- (282) Li, Y.; Fukushima, K.; Coady, D. J.; Engler, A. C.; Liu, S.; Huang, Y.; Cho, J. S.; Guo, Y.; Miller, L. S.; Tan, J. P. K.; et al. Broad-Spectrum Antimicrobial and Biofilm-Disrupting Hydrogels: Stereocomplex-Driven Supramolecular Assemblies. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (2), 674–678. <https://doi.org/10.1002/anie.201206053>.

- (283) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Selective Polymerization Catalysis: Controlling the Metal Chain End Group to Prepare Block Copolyesters. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (38), 12179–12182. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04541>.
- (284) Lee, S. H.; Cyriac, A.; Jeon, J. Y.; Lee, B. Y. Preparation of Thermoplastic Polyurethanes Using in Situ Generated Poly(Propylene Carbonate)-Diols. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (5), 1215. <https://doi.org/10.1039/c2py00010e>.
- (285) Chapman, A. M.; Keyworth, C.; Kember, M. R.; Lennox, A. J. J.; Williams, C. K. Adding Value to Power Station Captured CO₂: Tolerant Zn and Mg Homogeneous Catalysts for Polycarbonate Polyol Production. *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1581–1588. <https://doi.org/10.1021/cs501798s>.
- (286) Jeske, R. C.; Rowley, J. M.; Coates, G. W. Pre-Rate-Determining Selectivity in the Terpolymerization of Epoxides, Cyclic Anhydrides, and CO₂: A One-Step Route to Diblock Copolymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (32), 6041–6044. <https://doi.org/10.1002/anie.200801415>.
- (287) Oh, J. K. Polylactide (PLA)-Based Amphiphilic Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Biomedical Applications. *Soft Matter* **2011**, *7* (11), 5096. <https://doi.org/10.1039/c0sm01539c>.
- (288) Qayouh, H.; Nouvel, C.; Babin, J.; Raihane, M.; Lahcini, M.; Six, J. L. Thermo-Sensitive and Environmental Friendly Diblock Copolymers Obtained via ATRP/ROP Combination. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *72*, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.047>.

- (289) Bakkour, Y.; Darcos, V.; Coumes, F.; Li, S.; Coudane, J. Brush-like Amphiphilic Copolymers Based on Polylactide and Poly(Ethylene Glycol): Synthesis, Self-Assembly and Evaluation as Drug Carrier. *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54* (7), 1746–1754. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.042>.
- (290) Sun, J.; Luo, T.; Sheng, R.; Li, H.; Wang, Z.; Cao, A. Intracellular Plasmid DNA Delivery by Self-Assembled Nanoparticles of Amphiphilic PHML- b -PLLA- b -PHML Copolymers and the Endocytosis Pathway Analysis. *J. Biomater. Appl.* **2016**, *31* (4), 606–621. <https://doi.org/10.1177/0885328216642665>.
- (291) Meyer, U.; Palmans, A. R. A.; Loontjens, T.; Heise, A. Enzymatic Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization from a Bifunctional Initiator. *Macromolecules* **2002**, *35* (8), 2873–2875. <https://doi.org/10.1021/ma011929m>.
- (292) Zhang, L.; Zhang, W.; Zhou, N.; Zhu, J.; Zhang, Z.; Cheng, Z.; Zhu, X. Preparation and Characterization of Linear and Miktoarm Star Side-Chain Liquid Crystalline Block Copolymers with p-Methoxyazobenzene Moieties via a Combination of Atrp and Rop. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2009**, *46* (9), 876–885. <https://doi.org/10.1080/10601320903078164>.
- (293) Degirmenci, M.; Gokkaya, C.; Durgun, M. One-Step Synthesis of a Mid-Chain Functional Macrophotoinitiator of a Polystyrene-Poly(ϵ -Caprolactone) Diblock Copolymer via Simultaneous ATRP and ROP Using a Dual-Functional Photoinitiator. *Polym. J.* **2016**, *48* (2), 139–145. <https://doi.org/10.1038/pj.2015.93>.

- (294) Bernaerts, K. V.; Schacht, E. H.; Goethals, E. J.; Du Prez, F. E. Synthesis of Poly(Tetrahydrofuran)-b-Polystyrene Block Copolymers from Dual Initiators for Cationic Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41* (21), 3206–3217. <https://doi.org/10.1002/pola.10921>.
- (295) Tao, L.; Luan, B.; Pan, C. Y. Block and Star Block Copolymers by Mechanism Transformation. VIII Synthesis and Characterization of Triblock Poly(LLA-b-St-b-MMA) by Combination of ATRP and ROP. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (4), 1013–1020. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00870-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00870-4).
- (296) Sun, J.; Fransen, S.; Yu, X.; Kuckling, D. Synthesis of PH-Cleavable Poly(Trimethylene Carbonate)-Based Block Copolymers: Via ROP and RAFT Polymerization. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (23), 3287–3296. <https://doi.org/10.1039/c8py00606g>.
- (297) Datta, P. P.; Kiesewetter, M. K. Controlled Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of ϵ -Thionocaprolactone. *Macromolecules* **2016**, *49* (3), 774–780. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00136>.
- (298) Zhu, N.; Feng, W.; Hu, X.; Zhang, Z.; Fang, Z.; Zhang, K.; Li, Z.; Guo, K. Organocatalyzed Continuous Flow Ring-Opening Polymerizations to Homo- and Block-Poly lactones. *Polymer (Guildf)*. **2016**, *84*, 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.019>.

- (299) Matsumoto, A.; Tanaka, S.; Otsu, T. Synthesis and Characterization of Poly(1-Adamantyl Methacrylate): Effects of the Adamantyl Group on Radical Polymerization Kinetics and Thermal Properties of the Polymer. *Macromolecules* **1991**, *24* (14), 4017–4024. <https://doi.org/10.1021/ma00014a008>.
- (300) Diels, O.; Alder, K. Synthesen in Der Hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1928**, *460* (1), 98–122. <https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106>.
- (301) Pehere, A. D.; Xu, S.; Thompson, S. K.; Hillmyer, M. A.; Hoye, T. R. Diels-Alder Reactions of Furans with Itaconic Anhydride: Overcoming Unfavorable Thermodynamics. *Org. Lett.* **2016**, *18* (11), 2584–2587. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b00929>.
- (302) Nasresfahani, A.; Zelisko, P. M. Synthesis of a Self-Healing Siloxane-Based Elastomer Cross-Linked via a Furan-Modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Investigation of a Thermally Reversible Silicon-Based Cross-Link. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (19), 2942–2952. <https://doi.org/10.1039/c7py00215g>.
- (303) Verdugo, P.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Bio-Based ABA Triblock Copolymers with Central Degradable Moieties. *Eur. Polym. J.* **2021**, *147*, 110321. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110321>.
- (304) Lejeail, M.; Fischer, H. R. Investigations on the Replacement of Bismaleimide by the Bio-Based Bisitaconimide for Recyclable Thermoset Composites Based on Thermo-Reversible Diels-Alder Cross-Links. *Eur. Polym. J.* **2020**, *131*, 109699. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109699>.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

SÍNTESI DE COPOLÍMERS TRIBLOC ABA DERIVATS DE FONTS RENOVABLES BASATS EN POLICARBONATS

Aarón Pérez Das Dores



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI

