

MATERIALES POLIMÉRICOS FUNCIONALIZADOS.

PARTE I: SÍNTESIS Y POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS FUNCIONALIZADOS

MARISA MARTINELLI, PABLO FROIMOWICZ, MARCELO CALDERON Y MIRIAM STRUMIA *

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. 5000-Córdoba. Argentina. E-mail: mcs@dgo.fcq.unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las primeras investigaciones en el campo de los polímeros fueron realizadas con la finalidad de obtener materiales sintéticos no reactivos o inertes, los cuales fueron obtenidos por polimerización de monómeros del tipo vinílico, con uno o más centros insaturados. Las características de los mismos están directamente relacionadas con las fuerzas interactuantes entre las cadenas lineales, ramificadas o entrecruzadas. Estas estructuras inertes, por la ausencia de grupos funcionales reactivos, poseen propiedades que dependen de su grado de polimerización, tipo de monómero, existencia de ramificaciones o entrecruzamiento, etc.

Si bien, en los últimos veinte años, ha continuado la producción de los plásticos con fines comerciales, en la actualidad ha crecido el interés por nuevos materiales con propiedades de aplicación que sean una consecuencia de una estructura molecular definida.

Mientras que, la mayoría de los polímeros se sintetizaban a través de reacciones clásicas, como adiciones vinílicas, esterificaciones, amidaciones y reacciones comprendidas dentro de la química de los isocianatos y de fenol/formaldehído, los nuevos materiales requieren estrategias y métodos de síntesis innovadores.

A partir de estos antecedentes y del continuo desarrollo de la industria de los polímeros, se dispuso de una serie de monómeros y se comenzó con la aplicación del concepto de *funcionalización de polímeros*, es decir, el proceso químico mediante el cual se incorporan grupos funcionales reactivos a una cadena polimérica. Estos grupos funcionales le otorgan a los polímeros, diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades ó potencian propiedades ya presentes.

Desde un punto de vista químico, un polímero funcionalizado se puede definir, como un compuesto con grupos funcionales específicos, que es capaz de participar en diferentes procesos químicos sin sufrir degradación.

La elección del método químico y la correcta planificación de las metodologías de trabajo a seguir, aseguran el éxito de los resultados.

Las ventajas ofrecidas por los materiales funcionalizados son múltiples, y sus aplicaciones se han hecho extensivas a diversas áreas (Akelah *et. al*,1981; Wegner, 2000). Esto hace que, materiales inertes puedan ser funcionalizados adecuadamente y ser utilizados como adhesivos, materiales biocompatibles, catalizadores y hasta incluso ser reciclados. Además, la introducción de grupos funcionales puede servir como *punto de anclaje* de diferentes moléculas orgánicas, en una variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como en otras áreas. Ejemplo de ello es la unión covalente de azúcares para la captación de proteínas, síntesis de péptidos, sitios activos de acción catalítica, fluorescencia, etc. Otro beneficio adicional, es poder controlar la relación hidrofília/hidrofóbia de estos materiales, lo cual trae como consecuencia una serie de propiedades de interés tecnológico.

TIPOS DE POLÍMEROS

Antes de seleccionar la ruta sintética que podría ser utilizada, es importante determinar cuál es la forma física del producto de partida y a que tipo de material polimérico se desea llegar. Además de la estructura química presente en la cadena principal, para lo cual es necesario la elección de los monómeros; es importante conocer el estado físico del polímero a modificar. Obviamente, esto es porque existen diferencias importantes entre polímeros solubles e insolubles.

En forma general y breve, a los polímeros los podemos clasificar como: polímeros lineales, los cuales son solubles en disolventes apropiados, o como geles ó resinas macro-reticuladas, los cuales, son insolubles en todos los disolventes, aunque pueden ser hinchables. Cada tipo de material posee ventajas y desventajas, por lo que, en cualquier aplicación en donde se use un polímero, se deben tener en cuenta las variables involucradas antes de la elección de la forma física del mismo. Esto ayudará a la obtención de un material que presente sus máximas ventajas, y de esta manera minimizar sus problemas potenciales.

a) Polímeros lineales y ramificados. Los homopolímeros, donde la unidad repetitiva es un mismo monómero, al ser solubles, poseen asociadas algunas ventajas: Las reacciones pueden llevarse a cabo en medio homogéneo, de manera que exista igual accesibilidad a todos los grupos funcionales del polímero. Esta ventaja es importante si se trata de polímeros pocos reactivos o de macromoléculas de gran tamaño. La desventaja, radica en lo laborioso que resulta experimentalmente, separar las moléculas de bajo peso molecular que quedan como subproductos al final de la reacción. Otro problema se presenta cuando se producen reacciones laterales, como degradación o entrecruzamiento.

Los polímeros ramificados poseen características químicas similares a los polímeros lineales, pero van siempre acompañados de un cambio sustancial en sus propiedades reológicas, ya que son de menor viscosidad que los lineales de igual peso molecular. Otra ventaja de la presencia de ramificaciones es la multiplicación de sus grupos reactivos.

Dentro de este grupo, están también los copolímeros. La habilidad para preparar copolímeros variando la secuencia, largo, tipo y porcentaje de comonómeros, es de particular relevancia para encontrar un comportamiento definido, ya que los mismos ofrecen propiedades únicas que no pueden ser encontradas en mezclas de homopolímeros.

b) Polímeros entrecruzados: geles versus materiales porosos. Los polímeros entrecruzados exhiben considerables diferencias en sus propiedades, dependiendo del grado de entrecruzamiento y del método de preparación. Los geles son polímeros entrecruzados con un 0,5 - 2,0 % de agente entrecruzante, lo cual se considera de leve a bajo grado de entrecruzamiento. Esto, le permite tener altos porcentajes de hinchamiento, cuando se los coloca en un disolvente adecuado y en estado seco los poros colapsan. En este tipo de polímeros, las cadenas son muy móviles y los tamaños de poros no son bien definidos. Comparado con los polímeros lineales, estos son levemente menos reactivos, ya que el agente modificante llega a los sitios de reacción dependiendo de la velocidad de difusión dentro de los poros. Los rendimientos de reacción pueden ser afectados por el grado de entrecruzamiento; cuanto mayor sea el grado de entrecruzamiento, menor será el rendimiento de modificación química. A medida que aumenta el índice de hinchamiento, resulta en una mayor accesibilidad.

Una desventaja adicional, es que cuando se trabaja con geles con muy bajo grado de entrecruzamiento, comienza a ser difícil su manejo y se pueden producir fragmentos solubles.

Las resinas macroporosas son preparadas por polimerización en suspensión usando una alta concentración de agente entrecruzante y un diluyente inerte (porógeno). Esto resulta en la formación de un producto altamente entrecruzado, rígido, con muy buena estabilidad mecánica. Cuando el disolvente es removido, los poros no colapsan. La principal ventaja de estas resinas es la presencia de una gran área de superficie de los macroporos, lo cual permite el acceso de los reactivos (Horak *et al.*, 1996; Iwata *et al.*, 1976; Kucuk *et al.*, 1995; Kuroda *et al.*, 1995; Svec *et al.*, 1995) Como la reactividad de los materiales macroporosos no depende del hinchamiento ó expansión de la matriz, estos se pueden usar en contacto con una gran variedad de disolventes sin que sufran cambios en las velocidades de reacción. Esto no significa que no se puedan realizar reacciones con geles en un medio no hinchable, sino que las reacciones pueden llevarse a cabo a mayores tiempos y temperaturas, aumentando la velocidad de difusión. Otra ventaja adicional de estos polímeros, es su estabilidad dimensional, lo cual los convierte en materiales ideales como soportes de columnas cromatográficas. Una de las desventajas puede ser su menor reactividad, pero sólo en algunos casos.

En conclusión, existen dos grandes diferencias entre las reacciones que se llevan a cabo con polímeros solubles e insolubles. En primer lugar, se necesitan condiciones más drásticas de reacción para alcanzar buenos rendimientos, debido a las dificultades en la accesibilidad y reactividad, observadas en geles y macroporosos . La segunda diferencia, es la purificación del producto después de la modificación, ya que los materiales solubles pueden ser purificados por precipitación, cromatografía de exclusión molecular (SEC o GPC), etcétera, mientras que los materiales insolubles, sólo deben ser lavados para la remoción del resto de los reactivos.

Es importante tener en cuenta el “criterio” en la elección del material de partida, ya que es extremadamente difícil llevar adelante una “buena química” con un “mal producto de partida”.

CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

En el caso de los polímeros solubles se pueden usar las técnicas espectroscópicas habitualmente usadas en la caracterización de moléculas pequeñas, con algunas limitaciones en la resolución, es decir, ^1H y ^{13}C - NMR, FT-IR, UV-Visible, etcétera. La caracterización de soportes sólidos es intrínsecamente un problema, porque el volumen de materia modificada, en relación al total de la masa, es extremadamente baja y por lo tanto, empleando las técnicas espectroscópicas clásicas sólo pueden observarse en algunos casos las modificaciones como trazas ó impurezas.

Por lo tanto, en los polímeros insolubles, los estudios de caracterización son limitados. Las técnicas más usadas son, entre otras, análisis elemental, estudios termogravimétricos (TGA), ATR, Raman, análisis térmico diferencial (DSC). Existen otras técnicas más específicas para el estudio de superficies que son:

- Microscopía de barrido electrónico (SEM) y de fuerza atómica (AFM): dan información sobre la microestructura física mediante imágenes de morfología y topografía.
- Ángulo de contacto: examina el ángulo de contacto formado por una gota sobre la superficie del sólido. La medida del ángulo de contacto es un balance entre tres tensiones interfaciales (ó energías de superficie) que son aire-gota, gota-membrana y membrana-aire. Por ejemplo, la superficie que contiene ácidos carboxílicos libres puede ser detectada por el decrecimiento en el ángulo de contacto a altos valores de pH; una superficie cargada es más hidrofílica, por lo tanto el ángulo de contacto es menor que el de una superficie neutra.
- Técnicas espectroscópicas: tales como la espectrometría de masas de ión secundario (SIMS): provee información sobre la composición y estructura química de fragmentos cargados eyectados de la superficie por el bombardeo de un rayo de iones.
- Espectroscopia de rayos X fotoelectrónica (XPS): por medio de esta técnica se obtienen los espectros por irradiación de muestras con una fuente de rayos X. Los electrones emitidos desde la superficie lo hacen con diferente energía cinética por lo que pueden ser correlacionadas con las energías de unión de los electrones con sus respectivos núcleos. Por lo tanto, XPS da una medida directa de los tipos de átomos y de su concentración relativa hasta un dominio de penetración de 520 capas atómicas (por ejemplo, análisis elemental de la superficie).

RUTAS SINTÉTICAS QUE CONDUCEN A LA FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS

En forma general existen dos tipos de preparación de polímeros funcionalizados:

I) Por polimerización o copolimerización de monómeros que contienen los grupos funcionales deseados.

Algunos de los monómeros clásicos más usados contienen grupos funcionales carboxilos, hidroxilos u otros grupos en adición al doble enlace. Este último, permite su posterior copolimerización.

II) Modificación química de polímeros pre-formados:

En esta vía tenemos dos posibilidades: partir de un polímero soluble inerte y proceder a su funcionalización ó partir de materiales entrecruzados y por lo tanto, insolubles. Un clásico ejemplo del primer caso de modificación,

es la que se realiza sobre polímeros inertes como el polietileno, polipropileno, y policloruro de vinilo, con el fin de introducir en su cadena hidrocarbonada, grupos funcionales reactivos. Un ejemplo del segundo caso, es la modificación química que se realiza sobre soportes poliméricos con el fin de pegar un ligando biospecífico ó un fármaco, para su uso en afinidad cromatográfica ó como carrier de liberación controlada, respectivamente.

De ambas alternativas de modificación (I ó II), la segunda es la más utilizada, ya que permite partir de un material cuyas propiedades y características ya son conocidas. Además, es ésta una técnica menos laboriosa y más simple desde el punto de vista sintético y por supuesto, más económica.

En esta publicación, haremos referencia a la ruta sintética I), presentando algunos ejemplos sobre la síntesis, caracterización y polimerización de monómeros funcionalizados realizados en nuestro grupo de investigación.

SÍNTESIS DE MONÓMEROS FUNCIONALIZADOS Y SU POLIMERIZACIÓN

A continuación, se presentan algunos antecedentes de síntesis y polimerización de monómeros funcionalizados que han sido desarrollados en nuestro grupo de trabajo. En una primera instancia se trabajó sobre la modificación de moléculas orgánicas de origen natural, por ser éstas provenientes de recursos renovables y no tóxicas, como la sacarosa y el ácido tánico. Posteriormente, con el objetivo de conocer la influencia de la arquitectura molecular sobre las propiedades finales del material, se sintetizó y se usó para polimerización, monómeros de origen dendrítico.

En esta ocasión no se mostrarán los antecedentes sobre la funcionalización de polímeros sintéticos solubles e insolubles, los cuales serán tratados en una presentación posterior.

POLÍMEROS FORMADOS A PARTIR DEL ACRILATO DE ÁCIDO TÁNICO

Es ya conocido el uso del ácido tánico y/o taninos como pigmentos anticorrosivos. Además, ellos han sido usados como precursores en la manufactura de revestimientos (Simecek 1992; Tani *et al.*, 1991; Li *et al.*, 1989), adhesivos (Millet, 1985), tintas (Iwata *et al.*, 1976; Morimi, 1984; Wang *et al.*, 1994) y en litografía (Yamashita *et al.*, 1995). Entre otras propiedades, ellos exhiben muy buenas propiedades mecánicas, excelente propiedades térmicas y resistencia química.

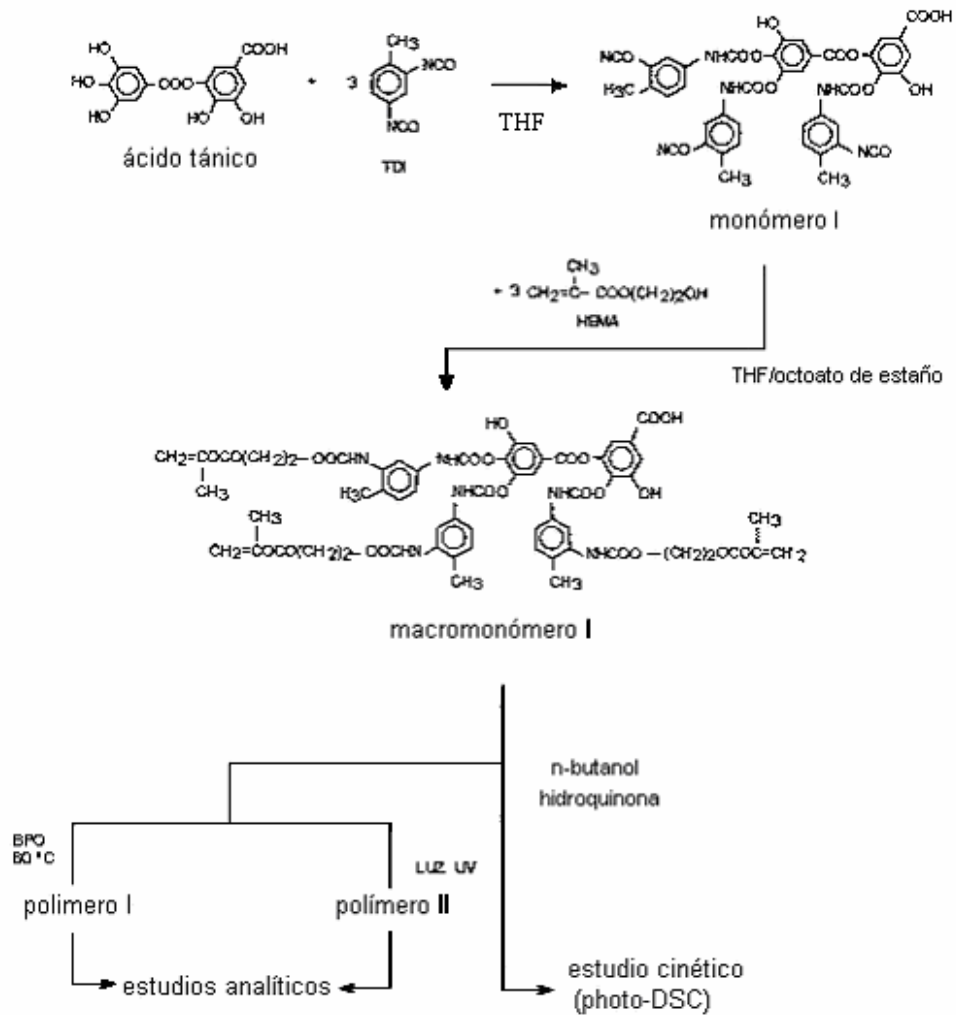


Figura 1. Síntesis de macromonómero derivado del ácido tánico.

Por otro lado, en los últimos años, y con la creación de nuevas leyes ecologistas y de preservación del medio ambiente, comenzó el desarrollo de pinturas fotocurables, que omiten el uso de disolventes orgánicos, altamente tóxicos y cancerígenos. Entre ellas, los acrilouretanos fueron las más buscadas, no sólo por su versatilidad de aplicaciones industriales, sino también por sus excelentes propiedades ópticas, alta dureza y alta resistencia a la abrasión y a bajas temperaturas. Bajo estos objetivos, en nuestro grupo de trabajo se sintetizó un nuevo macromonómero derivado del ácido tánico, modificado con grupos uretanos y vinilos (véase la Figura 1) (Grassino *et al.*, 1997, 1998, 1999).

La síntesis del macromonómero se realiza en una sola etapa de dos pasos consecutivos. En el primero, se hacen reaccionar el ácido tánico con tolueno diisocianato (TDI), en una relación 1:3, para generar el denominado Monómero I; mientras que en el segundo, se incorpora el hidroxietilmetacrilato (HEMA) al producto anterior (relación 1:3) para obtener el Macromonómero I. El producto presentó una funcionalidad promedio de tres y su estructura química fue corroborada por espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$ y FT-IR, con las cuales se pudo demostrar la presencia de 6 grupos uretanos y 4 grupos ésteres por cada unidad monomérica.. Este macromonómero pudo ser polimerizado por vía fotoquímica y por vía térmica. El curado por vía fotoquímica fue realizado sin el uso de iniciador ni catalizador, permitiendo arribar a películas o films completamente insolubles, rígidas, transparentes y brillantes, después de 20 minutos de exposición. Esta observación revela dos detalles importantes: la funcionalidad del macromonómero posee un valor lo suficientemente alto como para lograr una estructura reticulada y por ende, una elevada densidad de entrecruzamiento. Para la polimerización térmica se usó peróxido de benzoflona como iniciador. En ambos casos, los films presentaron las siguientes características: fueron térmicamente estables, ya que las mayores velocidades de degradación ocurrieron entre 300 y 420 °C; manifestaron un elevado porcentaje de gelificación después de 60 minutos de curado por luz; fueron altamente hinchables en dimetilformanida (DMF) y tetrahidrofurano (THF), mostrando un carácter hidrofóbico. Estos films, mostraron una alta selectividad frente al hierro, lo cual demostró que podrían ser películas de muy buena adherencia sobre superficies metálicas con alto contenido de este metal.

Una variedad de otros productos y propiedades de aplicación, podrían ser obtenidos por combinación de este macromonómero con otros oligómeros, como polibutadienos, poliestirenos, etcétera.

POLÍMEROS FORMADOS A PARTIR DEL ACRILATO DE SACAROSA

Los mono y disacáridos son excelentes candidatos para su uso como monómeros de polimerización, ya que los mismos presentan propiedades atractivas que pueden ser transferidas al producto final. Algunas de ellas son: hidrofilia, actividad óptica y la posibilidad de que los mismos puedan ser usados como polioles en reacciones de polimerización por condensación o adición, dando polímeros solubles en agua y polifuncionales. Los grupos hidroxilos de azúcares poseen diferencias en reactividad y selectividad, por lo tanto no es tarea sencilla lograr la

unión de un sustrato a un determinado grupo hidroxilo, ya que este tipo de reacciones dan una mezcla de productos y en ocasiones los rendimientos son pobres.

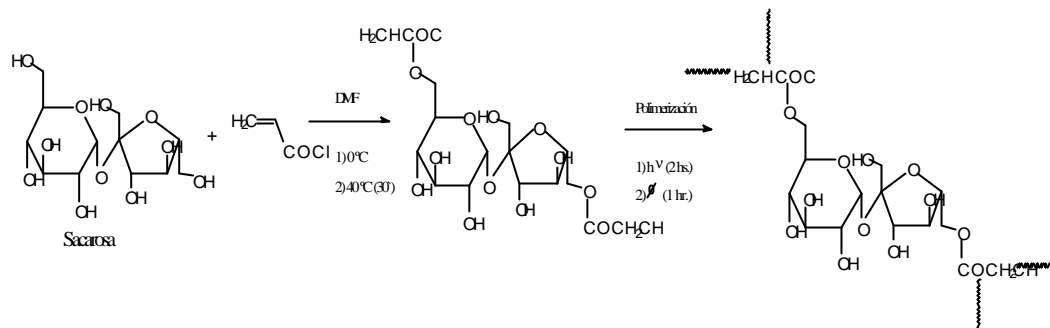
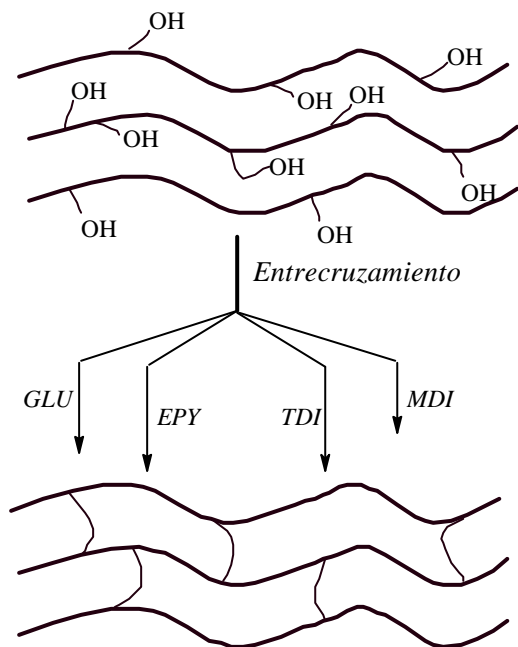


Figura 2. Obtención del poliacrilato de sacarosa.

En esta ocasión, para sintetizar el acrilato de sacarosa, se llevó a cabo la esterificación de la sacarosa con cloruro de acrilóilo, usando como disolvente DMF anhidra, piridina como catalizador y relaciones sacarosa: cloruro de acrilóilo 1:1 y 1:2 molar, ya que cuando dicha relación es superior a 1:3, se obtiene mayor porcentaje de ésteres superiores (Zamora et.al. 1996, 1997). El esquema de síntesis se muestra en la Figura 2.

En general, se obtuvo una mezcla de acrilatos de sacarosa; cuando la relación sacarosa: cloruro de acrilóilo fue 1:2, se obtuvo un 47% de monoésteres y un 34% de diésteres. Cuando la relación usada fue 1:1, en las mismas condiciones, se encontró un 45% de monoésteres y un 15% de diésteres. En ambos casos, las mezclas de reacción fueron aisladas de los reactivos por cromatografía en columna, pero las mezclas de monoésteres y diésteres fueron usadas como tal para las reacciones de polimerización. Los polímeros fueron obtenidos a través de una iniciación fotoquímica a 310 nm y completada con calor a 35 °C, siempre con eliminación de oxígeno por burbujeo constante de N₂ ó a vacío y con un 1% de peróxido de benzoílo como catalizador, usando un tiempo de reacción de dos horas. El polímero se obtuvo con un 70% de rendimiento, cuyas características fueron: transparente e incoloro, altamente hidrofílico, soluble en agua y en disolventes polares. Los estudios de caracterización realizados sobre este producto confirmaron la estructura propuesta. Si bien la concentración del compuesto divinílico fue alta, cuando se realizaron los ensayos de polimerización, esta mezcla de monómeros no presentó la reactividad necesaria como para cumplir funciones de agente entrecruzante y por dicha razón se obtuvieron polímeros solubles.

Como segunda etapa de trabajo, el poliacrilato de sacarosa (PAS) fue entrecruzado con distintos agentes entrecruzantes (glutaraldehído GLU, epíclorhidrina EPY, tolueno diisocianato TDI, y difenil metil diisocianato MDI) y en diferentes concentraciones, con el objetivo de obtener una matriz reticulada con un alto rendimiento y marcadamente hidrófila (Zammora et.al., 1996). Se llevó a cabo la determinación cuantitativa del porcentaje de fracción gel (%FG) y la determinación de los índices de hinchamiento en agua (Is) para cada producto en particular. (Figura 3). Con todos los agentes entrecruzantes utilizados, se observó la misma tendencia en la obtención de los productos finales: a medida que aumentaba el porcentaje de agente entrecruzante adicionado, aumentaba el %FG y disminuía el Is. Este es un comportamiento esperado, si se tiene en cuenta que, al aumentar el número de uniones covalentes entre las cadenas poliméricas, se obtiene un retículo polimérico más compacto y en consecuencia menos hinchable. De acuerdo a esto, el TDI y el MDI fueron los agentes entrecruzantes más efectivos, siendo el gel PAS-MDI el que mostró los mayores %FG con un mayor Is, además de haber presentado la mejor estabilidad frente a condiciones extremas de pH y salinidad. Por otro lado, es razonable adjudicar mayores Is a los geles PAS-MDI, ya que por ser el agente entrecruzante más largo, permite que las cadenas poliméricas se encuentren unidas a través de un segmento de mayor longitud, lo cual trae aparejado poros de mayor tamaño en el estado hinchado.



ENTRECRUZANTE	%FG	Is
Glutaraldehído (GLU)	68	1,8
Epíclorhidrina (EPY)	49	3,5
Tolueno diisocianato (TDI)	78	2,0
Difenil metil diisocianato (MDI)	89	3,0
	50	6,3

Figura 3. Reacción de entrecruzamiento de poliacrilato de sacarosa

Con respecto a las características de los productos finales y tipo de reacción, cuando se usó epíclorhidrina como agente entrecruzante, se observaron muy bajos rendimientos de %FG. Esto se debe a que la apertura de un grupo epoxi, necesita de una catálisis fuertemente básica (pH superior a 12), lo cual produce una hidrólisis de los enlaces que constituyen la cadena hidrocarbonada. Al tratarse de un monómero derivado de la sacarosa, es conocido que los mismos son extremadamente sensibles a pH altos.

De acuerdo a lo expuesto, los geles PAS-TDI y PAS-MDI fueron los productos elegidos para ser usados como soportes poliméricos para realizar los estudios de aplicaciones en afinidad cromatográfica. Mientras que con el gel PAS-GLUT, se realizaron estudios de aplicación de quelación de diferentes metales y en distintas condiciones de trabajo.

SÍNTESIS Y POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS DENDRÍTICOS

Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales cuyo crecimiento se lleva a cabo en forma generacional o por capas, lo cual permite planificar una estrategia de síntesis y facilita la aproximación a estructuras biosintéticas. Las moléculas dendríticas son importantes y poderosas unidades estructurales sintéticas que pueden ser usadas para la construcción de sistemas macro y supramoleculares de forma bien definida y tamaño controlado. En los últimos años, la síntesis de dendrímeros ha madurado lo suficiente como para permitir el uso de los mismos como monómeros o macromonómeros en la búsqueda de nuevos materiales poliméricos (Newkome *et al.* 1996, Tomalia *et al.* 2002, Vögtle *et al.* 2000)

La ventaja que poseen este tipo de monómeros es su baja viscosidad y alta solubilidad en relación a sus altos pesos moleculares. Lo primero puede ser explicado por el hecho de que la viscosidad intrínseca no incrementa linealmente con el peso molecular, debido principalmente a su arquitectura globular, la cual incrementa a medida que aumenta su tamaño.

En los últimos años, ha crecido vertiginosamente el número de trabajos publicados en esta área y existe, por lo tanto, una gran cantidad de diferentes aspectos que ya han sido estudiados. Si bien, en este momento, dejó de ser la síntesis un área prioritaria, haremos una breve mención a aquellos trabajos de síntesis que usan a la molécula dendrítica como macromonómero y por lo tanto, estudian su polimerización. En este sentido, Schulter *et al.* (2000,

2001), ideó una nueva metodología sintética que le permitiera introducir grupos funcionales en la superficie dendrítica, los cuales fueron usados para su posterior polimerización. Otro clase de polímeros dendríticos, incluye otro tipo de conexiones, que puede ser a través de la presencia de determinados grupos funcionales en la superficie (reacciones de condensación), por el agregado de una molécula que haga de puente entre las esferas dendríticas, (Newkome *et al.* 1996) ó por la presencia de grupos polimerizables, como acrílicos o metacrílicos (Shi *et al.* 1996).

Básicamente, los monómeros hiperramificados ó dendríticos con grupos acrílicos ó metacrílicos son prometedores para la preparación de materiales compuestos en los cuales se necesita baja viscosidad para la aceptación de cargas, rápidos tiempos de curado y baja contracción. Estos requisitos son holgadamente cumplidos por los polímeros dendríticos debido principalmente a la forma que los mismos presentan, logrando que los mismos den la posibilidad de obtener materiales muy versátiles en cuanto a sus propiedades finales. Lamentablemente, son muy pocos las moléculas dendríticas que actualmente están siendo sintetizadas a escalas superiores.

Bajo el objetivo de obtener materiales altamente funcionalizados, con un control de su arquitectura molecular y conociendo las ventajas de las moléculas dendríticas, en nuestro grupo de trabajo se fijó como objetivo la obtención de un monómero dendrítico con grupos vinílicos en su superficie y el estudio de polimerización de los mismos (Halabi *et al.* 2000, 2003). De esta manera, se sintetizaron dos tipos de monómeros dendríticos polifuncionales con terminales vinílicos en su superficie siguiendo una metodología de trabajo propuesta por Newkome *et al.* (1991); para luego proceder a estudiar su polimerización a productos reticulados por vía radicalaria. Es decir, se sintetizaron dos monómeros dendríticos multiacrílicos, uno de primera generación con cuatro grupos acrílicos terminales y otro de segunda generación con 12 grupos acrílicos terminales, que poseen en su interior funciones amida y éster. La metodología sintética desarrollada para la primera generación pudo ser eficazmente utilizada para la síntesis de la segunda generación, donde optimizando los parámetros experimentales, se logró la obtención de los productos buscados con buenos rendimientos. El esquema de síntesis para la obtención del monómero de primera y segunda generación, se muestra en la Figuras 4 y 5, respectivamente. Una vez obtenidos los monómeros se realizaron los estudios de polimerización. Estos se llevaron a cabo por vía radicalaria y se obtuvieron materiales altamente entrecruzados, insolubles y poco hinchables en disolventes poco polares, principalmente para los productos de la segunda generación del monómero (Tabla 1). Ambos monómeros dendríticos, tanto el obtenido en la primera generación, como el de segunda generación, demostraron tener propiedades aceptables para polimerizar a través de un mecanismo de adición por la formación de radicales libres.

Debido al alto grado de entrecruzamiento encontrado para los productos originados de la homopolimerización del monómero, se realizaron posteriormente, reacciones de copolimerización usando un comonómero lineal como el etilenglicoldimetacrilato (EGDMA). Estos productos, resultaron más flexibles y aunque también fueron insolubles, presentaron mayor grado de hinchamiento que la segunda generación del monómero (Tabla 2). Estos materiales, mostraron una superficie más rugosa que el homopolímero dendrítico, lo que muestra la ventaja de la incorporación de cadenas lineales como espaciadores, disminuyendo de esta forma, el impedimento estérico entre las moléculas dendríticas y aumentando, posiblemente la porosidad del material.

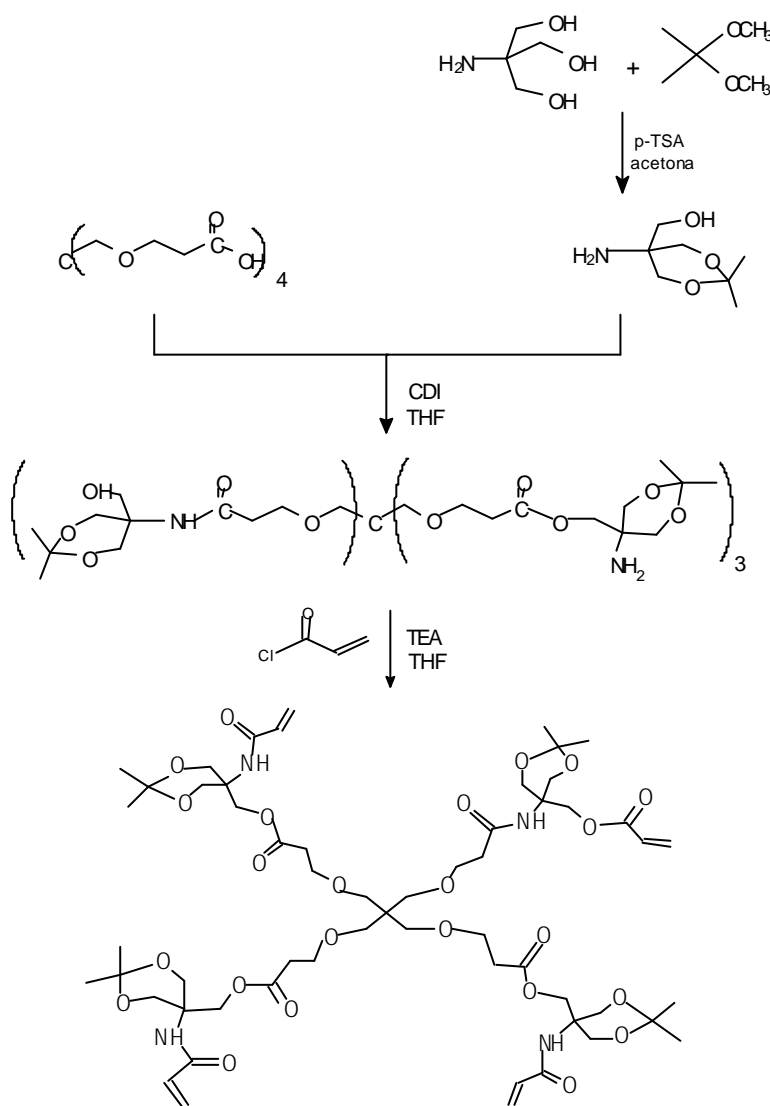


Figura 4. Síntesis del monómero de la primera generación.

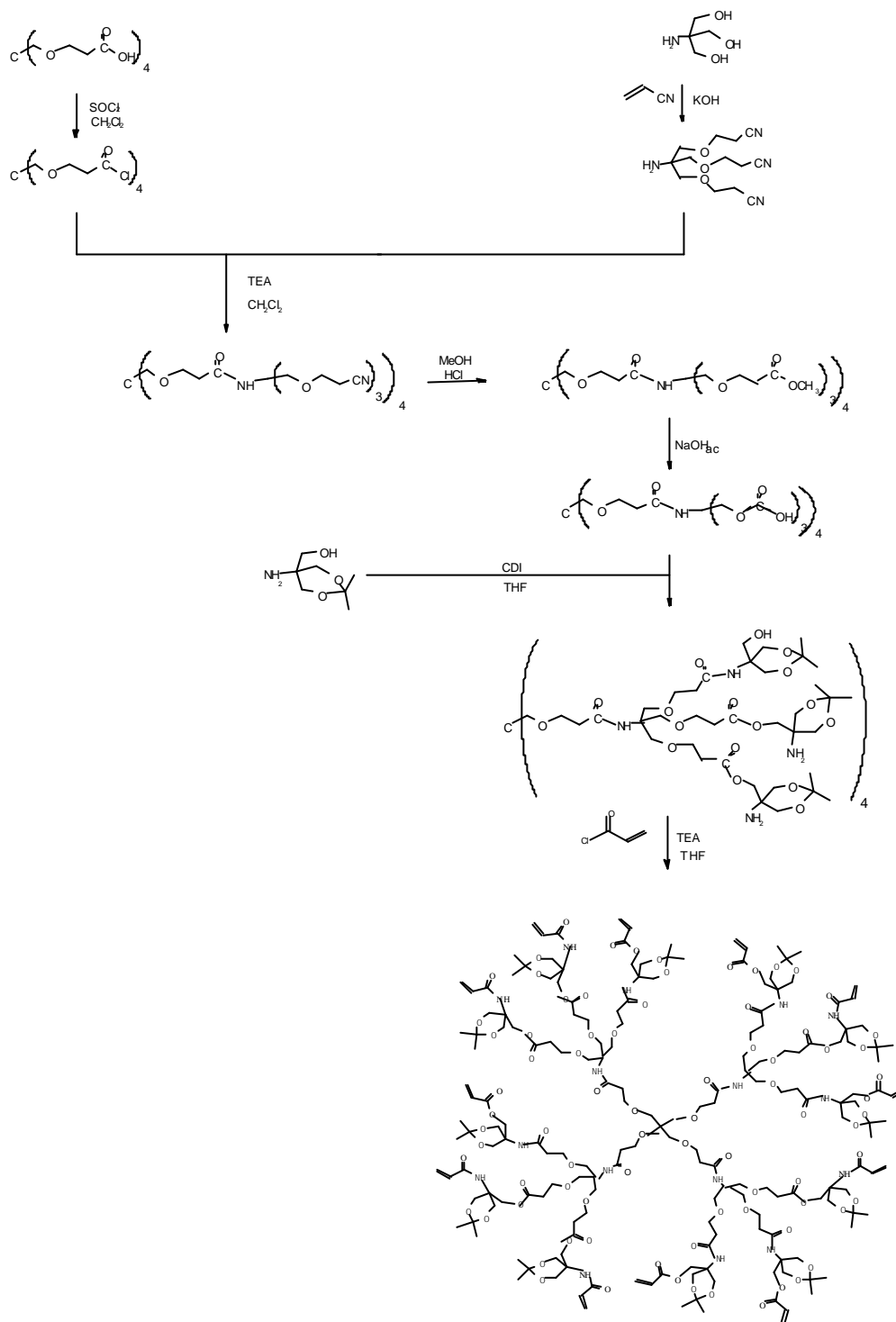


Figura 5. Síntesis del monómero de la segunda generación.

Tabla 1. Indices de hinchamiento de las matrices poliméricas.

	Agua	Metanol	Cloroformo
$Vol_{\text{hinchado}} / Vol_{\text{seco}}$			
homopolímero 1 ^a G	1,5	3,0	4,0
co-polímero 1 ^a G	1,2	3,0	4,0
homopolímero 2 ^a G	1,2	1,5	1,6
$Vol_{\text{hinchado}} / P_{\text{seco}} \text{ (mL/g)}$			
homopolímero 1 ^a G	3,5	7,0	9,0
co-polímero 1 ^a G	3,0	6,3	7,5
homopolímero 2 ^a G	3,2	4,2	4,6

Tabla 2. Polimerización térmica de los monómeros dendríticos 1 y 2.

Reacción^a	Tiempo horas	Condición	Co-monómero Eq: Eq	Fracción Gel, % P/P
Primera Generación				
1	2	Solución 0,3 M		—
2	15			—
3	1	Masa		—
4	2			10
5	4			17
6	8			32
7	8		EGDMA 1:1	43
8	15			45
9	24			43
Segunda Generación				
10	4	Masa		63
11	15			90

^a Iniciador: AIBN 1%, 60°C.

AGRADECIMIENTOS. A aquellas instituciones que por su aporte económico permitieron la realización de estos trabajos de investigación como Agencia Nacional (FONSYT), CONICET, SECyT Univ. Nacional de Córdoba, Agencia Córdoba Ciencia y CYTED. A aquellas personas que participaron activamente en el grupo de investigación y que por diferentes razones, ya no comparten su actividad profesional con nosotros.

BIBLIOGRAFÍA

- 1- Akelah A. y Sherrington D. "Application of Functionalized Polymers in Organic Synthesis". *Chem. Rev.* 81, 557 (1981).
- 2- Halabi A. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba (2000).
- 3- Halabi A. y Strumia M. "Synthesis and Characterization of a Novel Dendritic Acrylic Monomer" *J. Organic Chemistry.* 29, 9210 (2000)
- 4- Halabi A., Froimowicz P. y Strumia M. "Synthesis and Polymerization of Multiacrylic Dendritic Molecules". *Polymer Bulletin.* En prensa (2003).
- 5- Grassino S. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba (1997).
- 6- Grassino S. y Strumia M. "Novel UV-Autocurable Methacrylo-Urethane Polymeric Films Derived from m-Digallic Acid: Preparation and Characterization", *J. Applied Polym. Sci.*, **70**, 2575-2583 (1998).
- 7- Grassino S., Strumia M., Couve J. y Abadie M. "Photoactive films obtained from methacrylo-urethanes tannic acid-based usage as coating materials: analytic and kinetic studies", *Progress in Organic Coatings*, **37**, 39-48 (1999).
- 8- Horak D., Lendnickly F. y Bleha M. "Effect of inert components on the porous structure of 2-hydroxyethyl methacrylate-ethylene dimethacrylate copolymers", *Polymer*, 37, 19, 4243 (1996)
- 9- Iwata M., Terauchi A., Izu ka S. y Sasage D., JP Pat. 76 77, 435, CA, **85**, 126018k (1976).
- 10- Kucuk Y., Kuyulu A. y Okay O., "Effect of diluents on the porous structure of crosslinked poly(methyl methacrylate) beads", *Polym. Bull.*, **35**, 511 (1995)
- 11- Kuroda H. y Osawa Z. "Síntesis and characterization of macroporous polymer beads", *Eur. Polym. J.*, **31**(1), 57 (1995)
- 12- Li B. y Shi L., CN Pat. 86, 102, 853, CA, **110**, 222679g (1989).
- 13- Millet G. Pat 4, 511, 686, CA, 103, 72312w (1985).

- 14- Newkome, G.R., Moorefield, C.N. y Vogtle, F. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*; VCH: Weinheim, 1996.
- 15- Newkome, G.R. y Lin, X., *Macromolecules*, 24, 1443 (1991).
- 16- Millet G., US. Pat. 4, 511, 686, CA, **103**, 72312w (1985).
- 17- Morimi K., JP Pat. 58, 152, 071, CA, **100**, 87452d (1984).
- 18- Moszner N. y Salz U. *Prog. Polym. Sci.* 26, 535 (2001).
- 19- Schlüter D. y Rabe J. "Dendronized polymers: Synthesis, characterization, assembly at interfaces, and manipulation", *Angew. Chem. Int. Ed.* , 39, 864. (2000).
- 20- Schlüter D, Shu L., Ecker C., Severin N. y Rabe J. "Extremely long Dendronized Polymers: Synthesis, Quantification of Structure Perfection, individualization and SFM manipulation", *Angew. Chem. Int. Ed.* , 40, No. 24 (2001).
- 21- Seiner J. "Microvoids as Pigments". A Review. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 17, No.4, 1978 .
- 22- Shi, W. y Ramby, B. *J. Appl. Polym. Sci*, 59, 1937 (1996).
- 23- Shi, W. y Ramby, B. *J. Appl. Polym. Sci*, 59, 1945 (1996).
- 24- Shi, W. y Ramby, B. *J. Appl. Polym. Sci*, 59, 1951 (1996).
- 25- Simecek J., CS Pat. 271, 125, CA, **117**, 152849f (1992).
- 26- Svec F. y Frechet J. "Temperature, a Simple and Efficient Tool for the Control of Pore size Distribution in macroporous Polymers", *Macromolecules*, 28, 7580 (1995)
- 27- Tani A. y Tanshu s., JP Pat. 03 93, 153, CA, **115**, 75370x (1991).
- 28- Tomalia, D. y Frechet, J. *Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 101, 12, 3819 (2002).
- 29- Vogtle, F., Gestermann, S., Hesse, H. Schwierz, B. y Windisch, B. *Progress Polym. Sci*, 25, 987 (2000).
- 30- Wang T., Wang J. y Wang G., CN Pat. 1, 070, 271, CA, 120, 311638s (1994).
- 31- Wegner G. "Functional Polymers" *Acta Materialia*. 48, 253 (2000)
- 32- Yamashita Y., Matsubara S., Nakai H., Sasaki M., Oota K. y Kanazawa D., JP Pat. 07, 128, 843, CA, **123**, 156498n (1995).
- 33- Zamora M., Strumia M. And Bertorello H. "Preparation of new gels derived from Poly(Sucrose Acrylate) with immobilized Cibacron blue and their application in affinity chromatography", *Polymer Bull.*, 37, 483 (1996).

- 34- Zamora M., Strumia M. y Bertorello H. "A Study of the chelation behavior of heavy metal ions by the new synthetic support: PAS-G-Glut", *Eur. Polym. J.*, 32, 125 (1996).
- 35- Zamora M. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. (1997).