

Preparación de estrellas poliméricas sensibles a la temperatura por la técnica RAFT

M.C. Jesús Álvarez Sánchez¹, Dr. Ángel Licea Claverie¹, Dr. José Manuel Cornejo Bravo².

1. Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación, A.P.1166, 22000 Tijuana, B.C., México.

2. Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Calzada Tecnológico 14418, Mesa de Otay, 22300 Tijuana, B.C.

jesus_alvarezs2002@yahoo.com

1. Resumen

Se sintetizaron tres tipos de estrellas poliméricas con brazos de poliNIPAAm ó poli(NIPAAm-b-HA) y núcleo de EGDMA y estrellas con brazos de poliHEMA y núcleo de poli(NIPAAm-co-EGDMA), la primera se preparó en dos etapas, se sintetizó el homopolímero de NIPAAm y después se preparó el núcleo de EGDMA. La segunda se preparó en tres etapas, primero se sintetizó el homopolímero de NIPAAm, segundo se le agregó el bloque de HA y tercero se hizo la estrella. La tercera estrella se preparó en dos etapas, primero se preparó el homopolímero de HEMA y en el segundo paso se agregó el monómero de NIPAAm y EGDMA para formar el núcleo copolimérico de la estrella. Para la formación de las estrellas con número de brazos aleatorio es vital que se use el agente entrecruzante y cierta relación molar con respecto al polímero de los brazos.

2. Introducción

Por medio de la técnica RAFT se ha polimerizado la poli(*N*-isopropilacrilamida), (poliNIPAAm), polímero que tiene la propiedad de ser sensible a la temperatura, mostrando cambios drásticos de expansión a contracción en agua al aumentar la temperatura arriba de 33°C. Si se sintetizan polímeros anfifílicos en dibloques incluyendo poliNIPAAm en uno de los bloques, esto hace posible tener materiales que se autoensamblen en micelas con aplicación en: Recubrimientos, estabilización de coloides y suministro controlado de fármacos. En este trabajo reportamos la preparación de estrellas poliméricas con brazos de NIPAAm como una alternativa estable a las micelas autoensambladas. Para la preparación de estrellas con número de brazos aleatorio se adaptó la metodología reportada por Zheng y colaboradores [1]. Esta consiste en la preparación de un macro agente de transferencia conteniendo NIPAAm (macro-CTA) formado en una primera etapa vía RAFT siguiendo metodología desarrollada en nuestro centro previamente [2]. Este macro-CTA copolimeriza con un compuesto de divinilo (EGDMA). El cual forma un bloque corto. Posteriormente, los copolímeros formados reaccionan entre sí generando

un núcleo entrecruzado compacto, dando como producto final una estrella polimérica con número de brazos aleatorio (ver figura 1).

3. Condiciones Experimentales

3.1 Síntesis de estrellas de poliNIPAAm y poli(NIPAAm-*b*-HA)

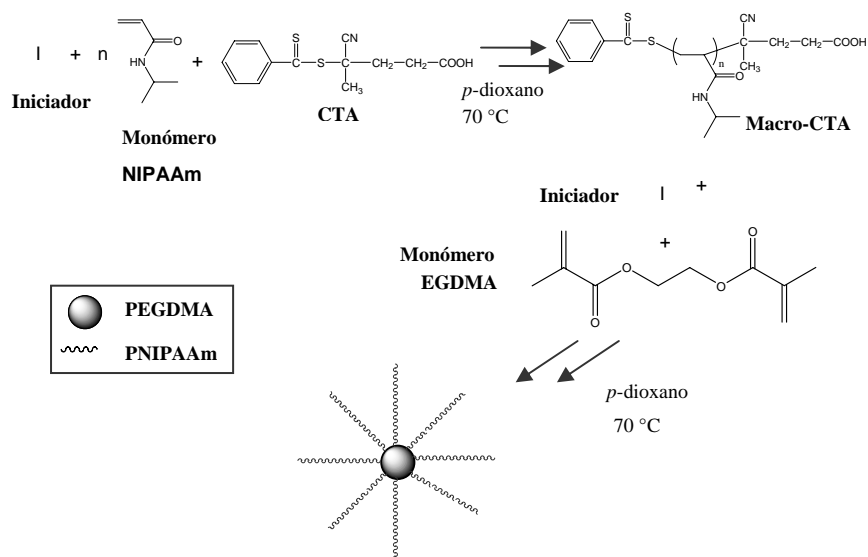


Figura 1. Ruta de preparación de estrellas con número de brazos de poliNIPAAm aleatorio

Se utilizó el método primero los brazos para la preparación de las estrellas copoliméricas, en primer lugar se tienen que preparar el homopolímero de NIPAAm, los macro-CTA's por la técnica RAFT, en el caso de los brazos de NIPAAm-*b*-HA se hace la copolimerización en bloques con HA y así quedan listos los brazos. Finalmente se procede a la preparación de la estrella con número de brazos aleatorio, como se muestra en la figura 1.

Las estrellas así formadas fueron caracterizadas mediante GPC, DLS en distintos disolventes (tabla 1) y viscosimetría.

3.2 Síntesis de estrellas con brazos de poliHEMA y núcleo de poli(NIPAAm-co-EGDMA)

Para preparar las estrellas con núcleo sensible a la temperatura (de poliNIPAAm), se tiene que preparar primero el macro-CTA de poliHEMA. Una vez contando con el macro-CTA se procedió a preparar la estrella con núcleo de NIPAAm. Copolimerizando al azar con EGDMA. Las estrellas así formadas.

4. Resultados y discusión

4.1 Estrellas con brazos de poliNIPAAm y poli(NIPAAm-b-HA)

Tabla 1. Diámetro de partícula por dispersión de luz dinámica, $[\eta]$ y LCST

Polímero	Diámetro de partícula (nm)		$[\eta]$ ml/g	LCST °C
	Agua (26 °C)	THF (25 °C)		
PNIPAAm lineal	8.4	11.2	14.45	30
Estrellas con relación EGDMA:macro-CTA 10:1	58.9	32.2	-	34
Estrellas con relación EGDMA:macro-CTA 20:1	77.5	161.6	12.59	32
Poli(NIPAAm-b-HA)	70 (micela)	5.6	-	32
Estrella de poli(NIPAAm-b-HA) EGDMA:macro-CTA 10:1	30.4	109.0	-	32

Se compara el diámetro de partícula del copolímero lineal con el diámetro de partícula de la estrella (10:1), se observa una gran diferencia de tamaño (Tabla 1) indicando que se formaron estructuras mayores al comparar la viscosidad intrínseca del polímero lineal contra la estrella se observa claramente que la estructura ramifica al disminuir la η . También se midió la LCST (figura 2) con un resultado de 32 °C. Indistintamente de la existencia del copolímero en bloque o la estructura de la estrella.

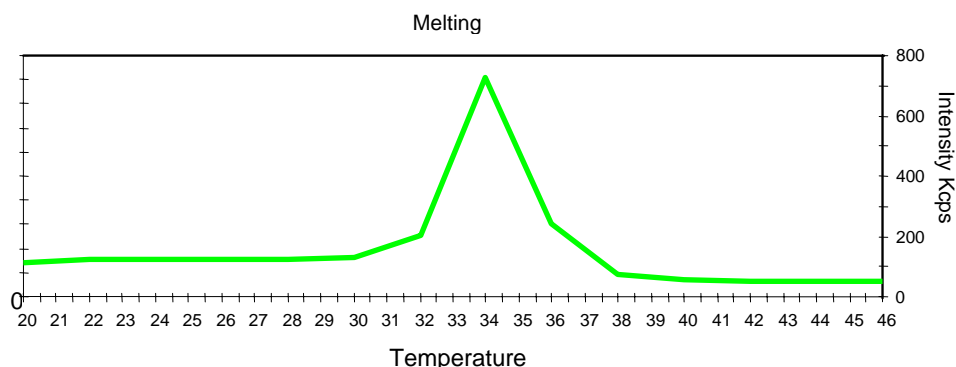


Figura 2. Temperatura crítica inferior de solución (LCST) de la estrella copolimérica aleatoria 10:1 con brazos de poli(NIPAAm-b-HA) en agua

4.2 Síntesis de estrella con brazos de poliHEMA y núcleo de poli(NIPAAm-co-EGDMA)

Se trabajó con dos macro-CTA de poliHEMA, primero de 7,000 g/mol y el segundo de 24,000 g/mol, Para comprobar que se formaron estrellas se hizo una reacción exactamente con las mismas condiciones para la formación de estrellas (Tabla 2) excepto que no se empleó agente

entrecruzante (EGDMA), y el método fue negativo con ello se enfatiza que en verdad si no se cuenta con el agente entrecruzante no se formarían las estrellas.

Tabla 2. Reacciones para la preparación de estrellas con brazos de poliHEMA y núcleo de poli(NIPAAm-co-EGDMA)

Reacción	EGDMA/PoliHEMA	EGDMA con NIPAAm (% mol)	t(h)	DP Macro-CTA (nm)		DP en DMF (nm)		Rend. (%)
				DMF 25 °C	Agua 10 °C	DMF 25 °C	Agua 10 °C	
1	2.5 ^a	10	24	4.4	3.2	13.5	8.2	54
2	2.5 ^a	5.2	24	4.4	3.2	17.0	**	48
3	5 ^a	5	24	4.4	3.2	^c	^c	
4	5 ^b	5	24	7.4	4.5	25.9	8.6	70
5	10 ^b	10	24	7.4	4.5	^c	^c	
6	0 ^a	0	24	4.4	3.2	6.2	**	63

DP = diámetro de partícula

a La reacción se hizo con un macro-CTA de 7,000 g/mol

b La reacción se hizo con un macro-CTA de 24,000 g/mol

c formó un gel

** no se ha revisado

5. Conclusiones

La técnica RAFT en combinación con EGDMA produce estrellas copoliméricas de diferentes tamaños, si la razón molar EGDMA/poliNIPAAm ó poli(NIPAAm-b-HA) es óptima.

Se pueden preparar estrellas con núcleo de NIPAAm si se encuentran la proporción óptima de EGDMA/poliHEMA, así como también la cantidad de NIPAAm para el núcleo.

6. Referencias.

1. Zheng G.; C. Pan, C. Preparation of star polymers based on polystyrene or poly(styrene-b-isopropyl acrylamide) and divinylbenzene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Polym.* **2005**, 46, 2802-2810.
2. Obeso- Vera, C.; Tesis de Maestría en Centro de Graduados del ITT, Tijuana, México 2005, 22-24.