

Zambroni María Emilia¹, Cagnetta Gonzalo E.¹, Gallastegui Antonela², Carlos A. Chesta¹, Rodrigo E. Palacios¹ y Gomez María Lorena¹

¹Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Campus Universitario, (5800) Río Cuarto, Argentina.

²POLYMAT, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 20018 San Sebastián, España.
mlgomez@exa.unrc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos sistemas fotoiniciadores solubles en agua y amigables con el medio ambiente con aplicaciones en fotopolimerización representa un continuo desafío en el desarrollo de nuevos materiales [1]. Se desarrollaron sistemas fotoiniciadores empleando luz visible y agua como solvente. Se utilizaron silsesquioxanos funcionalizados (SSOF) como co-iniciadores y agentes de entrecruzamiento y la vitamina B2 (Riboflavina - Rf) (Figura 1) como sensibilizador para la polimerización de monómeros acrílicos.

Los sistemas fotoiniciadores desarrollados demostraron ser altamente eficientes, la eficiencia se evaluó siguiendo la cinética de conversión de C = C de monómeros frente al tiempo de irradiación (Figura 2). Además, presentaron velocidades de polimerización más elevadas respecto al sistema de referencia Rf/trietanolamina. Los espectros de absorción de especies transitoria para Rf y Rf/SSOF se obtuvieron empleando la técnica de Láser Flash Fotólisis (Figura 3), los resultados obtenidos permiten proponer un mecanismo de fotoiniciación para la polimerización de monómeros vinílicos en medio acuoso empleando los sistemas Rf/SSOF (Figura 4).

Por su parte, los hidrogeles superabsorbentes son polímeros hidrófilos reticulados, que tienen la capacidad de absorber cantidades considerables de agua o fluidos acuosos (de 10 a 1000 veces su peso o volumen original) en períodos de tiempo relativamente cortos [3]. Estos materiales son muy buscados para aplicaciones en farmacéutica y biomedicina[4].

En este trabajo se plantea la aplicación de nuevos sistemas de fotopolimerización a la síntesis de hidrogeles superabsorbentes y con capacidad de responder a estímulos como el pH y la temperatura (Figuras 5 y 6).

RESULTADOS

A) ESTRUCTURAS QUÍMICAS DEL SISTEMA FOTOINICIADOR

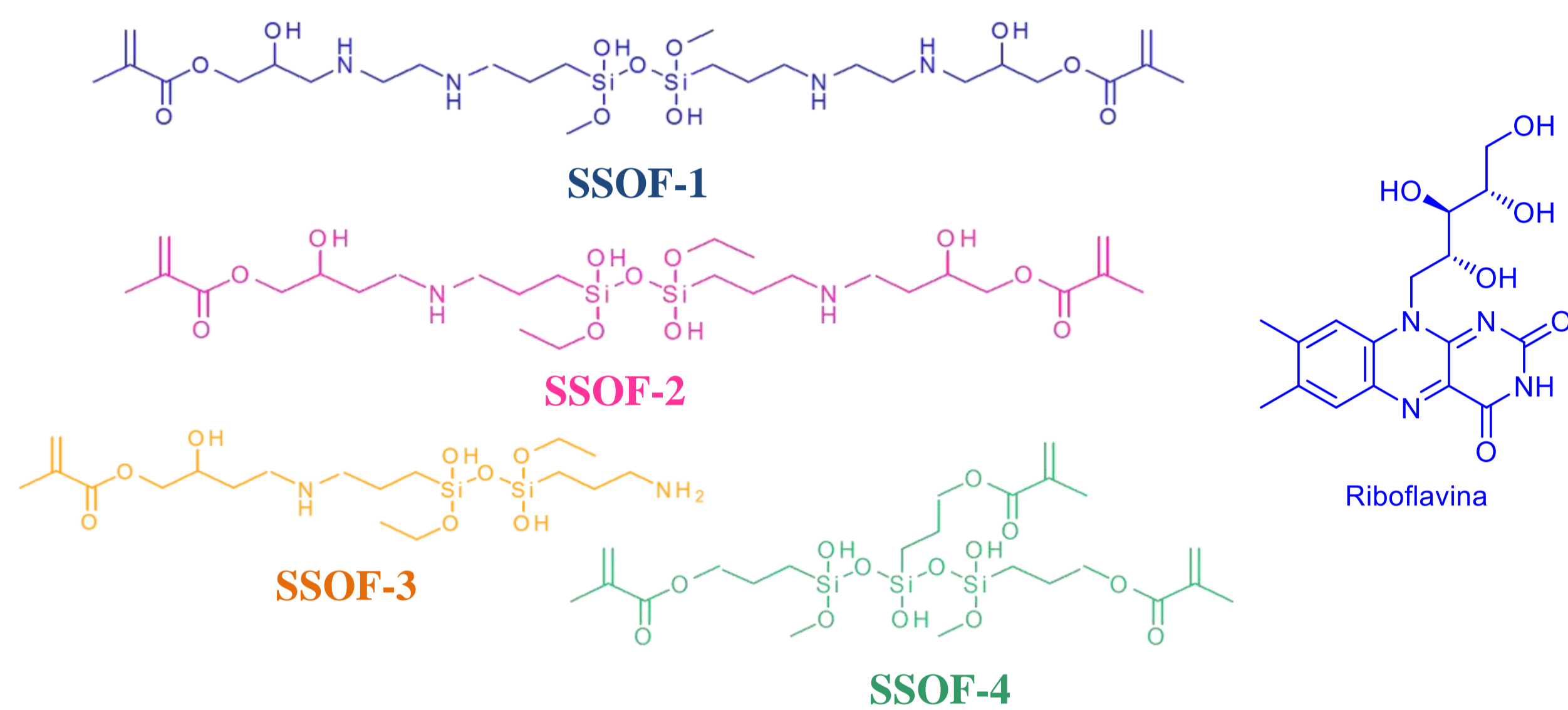


Figura 1. Estructura química de SSOF sintetizados y del sensibilizador escogido (Rf).

B) ESTUDIOS CINÉTICOS

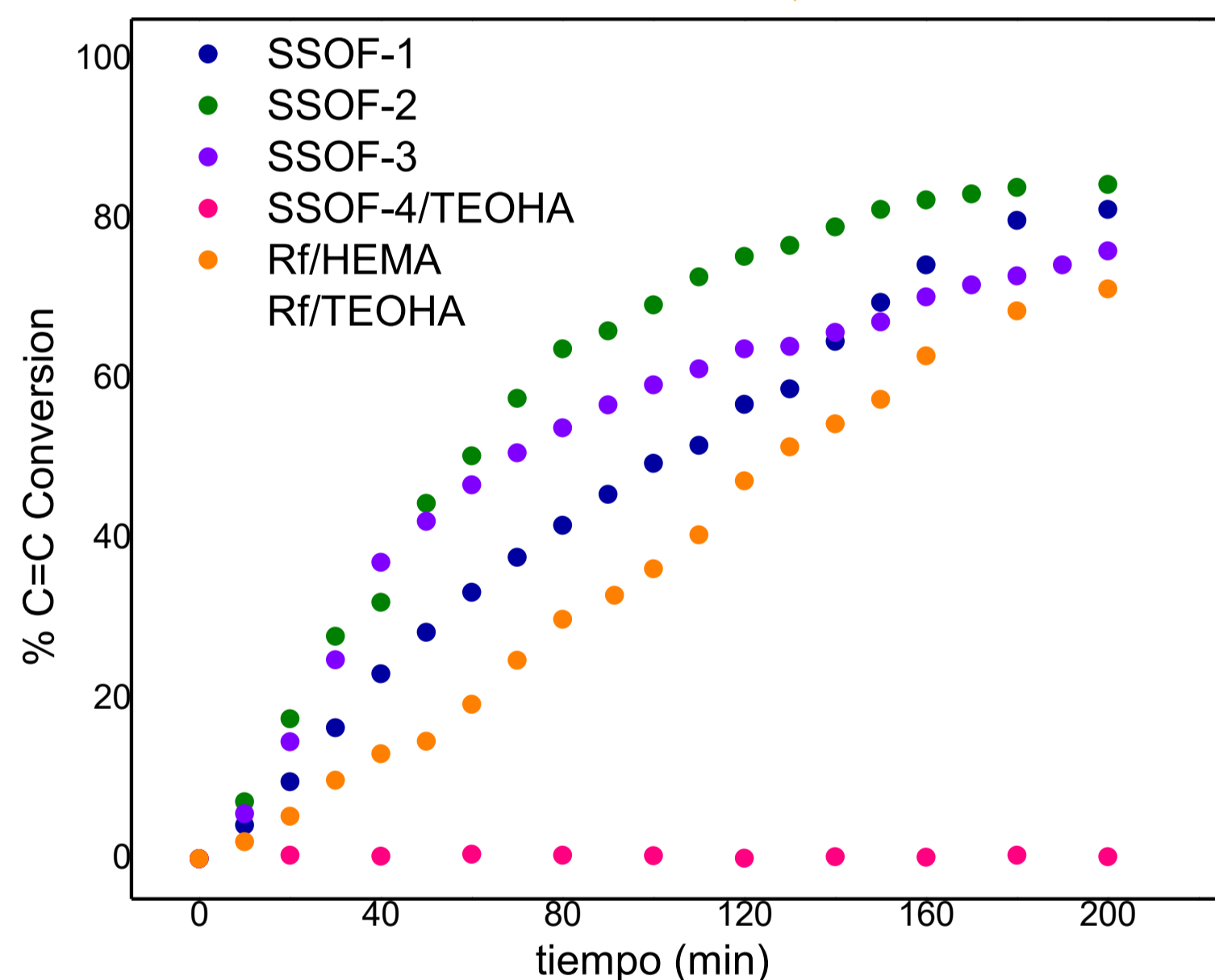


Figure 2. C=C conversión de HEMA en función del tiempo de irradiación para la polimerización iniciada por diferentes sistemas fotoiniciadores.

C) ESTUDIO MECANÍSTICO

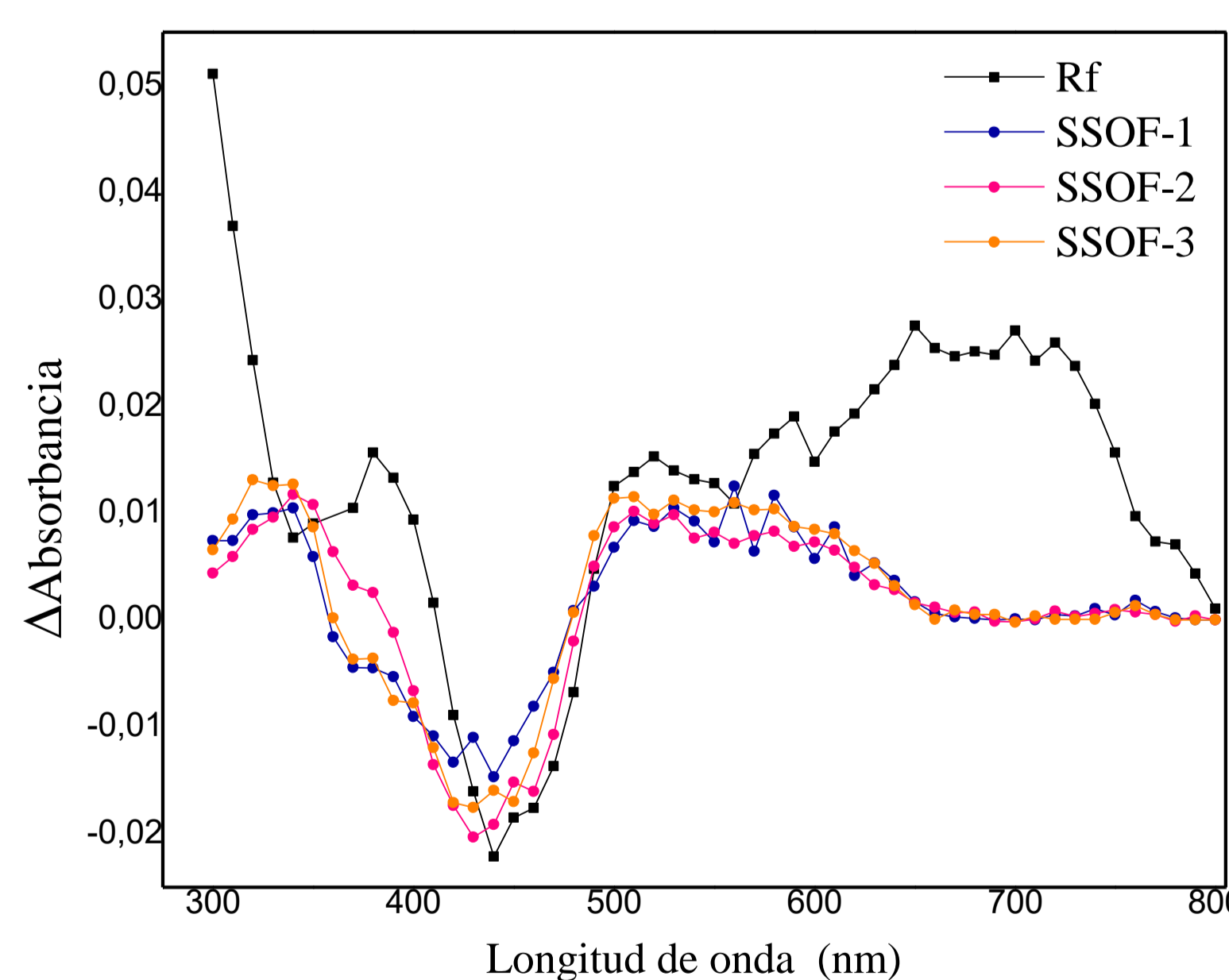


Figure 3. Espectro de absorción transitoria de Rf y Rf/SSOF obtenido 5 μs después del pulso del láser. Excitación a 355 nm.

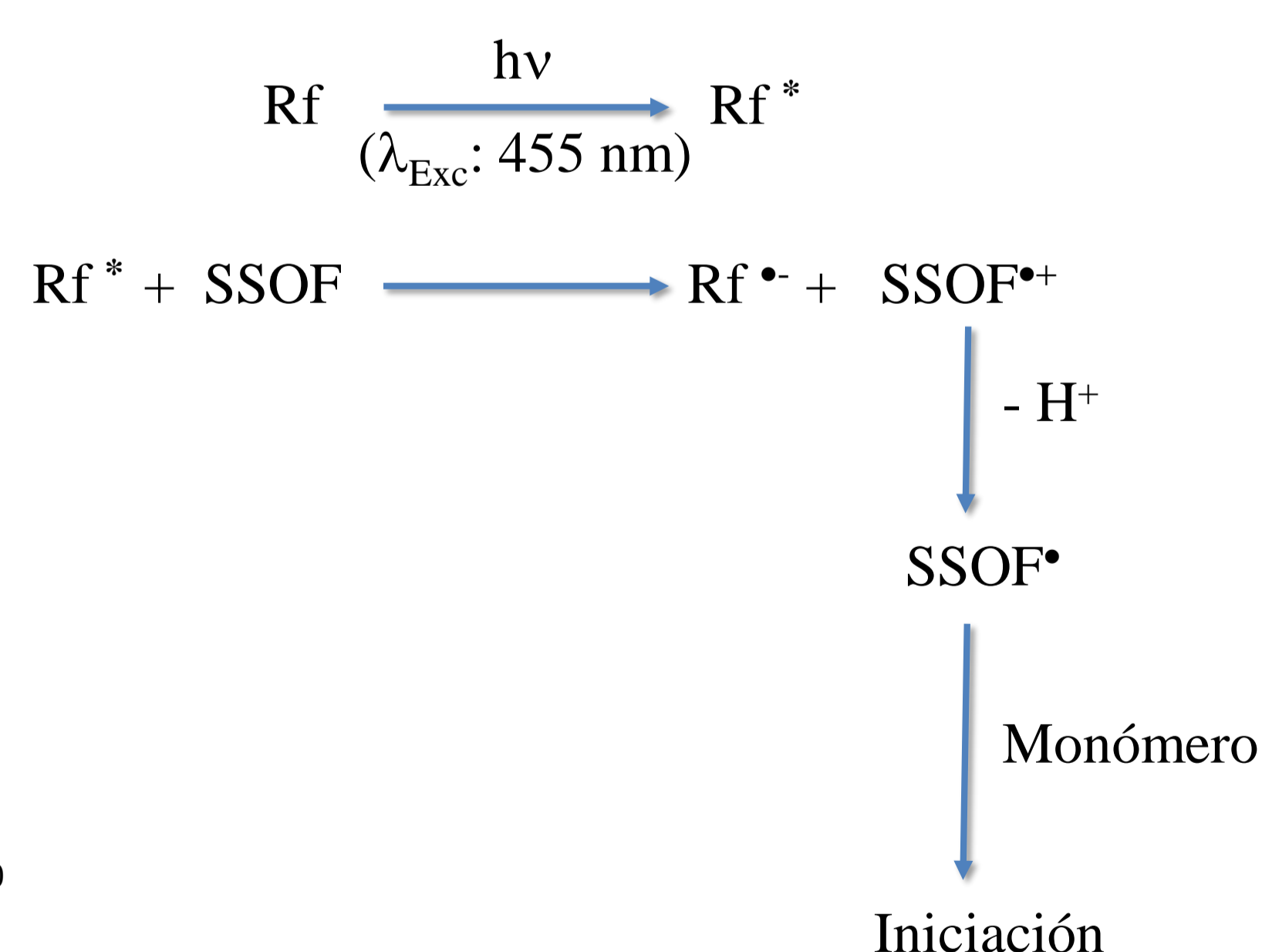
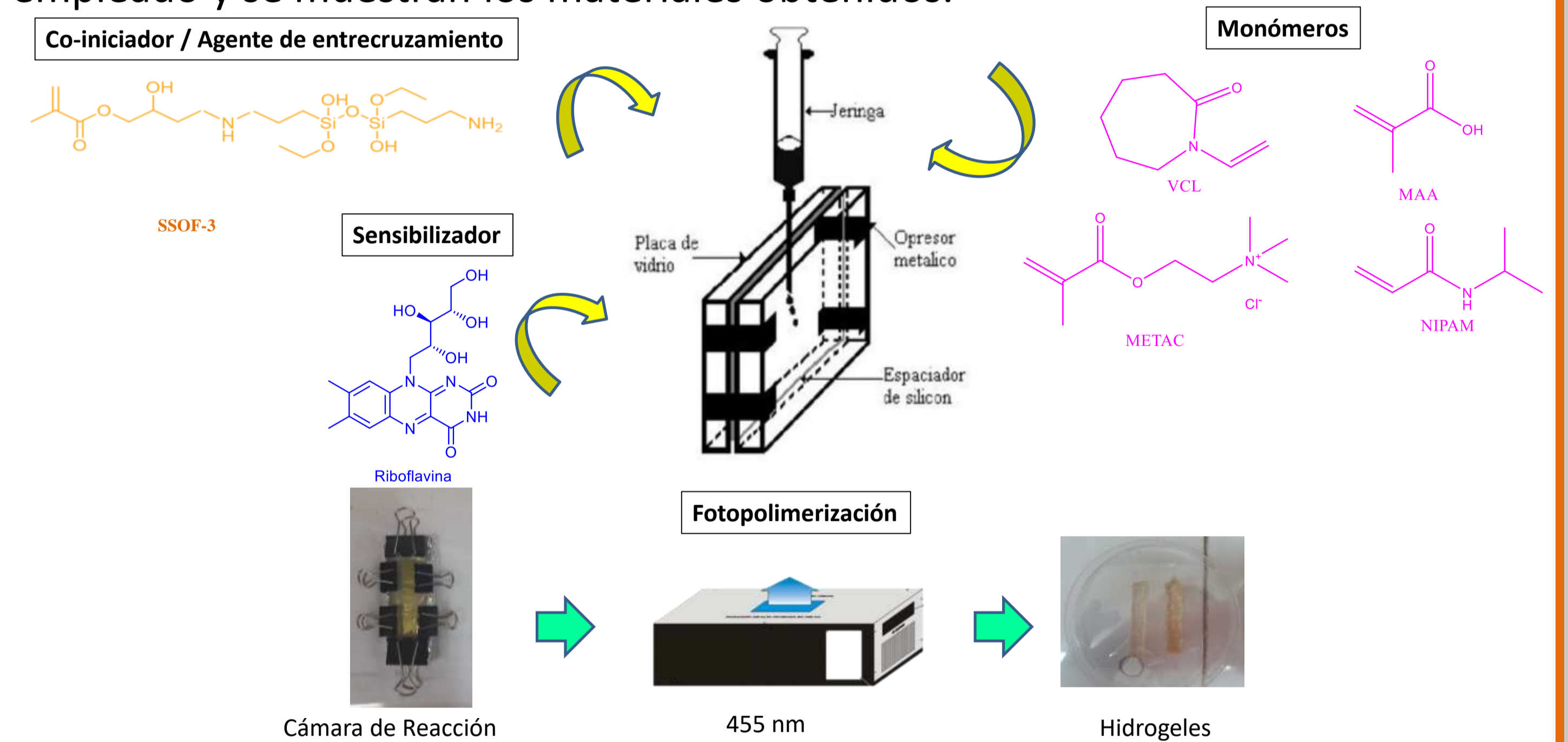


Figure 4. Mecanismo de generación de radicales activos para polimerización vinílica fotoiniciada por los sistemas Rf/SSOF.

D) SÍNTESIS DE HIDROGELES

Los sistemas fotoiniciadores desarrollados demostraron ser eficaces en la síntesis de hidrogeles superabsorbentes conteniendo [Cloruro de metacrililoiloxi] etil trimetilamonio (METAC), ácido metacrilico (MAA), N-vinilcaprolactama (VCL) y N-Isopropil acrilamida (NIPAM). El monómero iónico METAC incrementa significativamente la cantidad de agua capaz de retener la red polimérica, contribuyendo a las propiedades "superabsorbentes"; el monómero MAA confiere al material la capacidad de responder al pH, mientras que los monómeros NIPAM y VCL otorgan a los hidrogeles propiedades de termosensibilidad. En el Esquema 1 se representa el método de síntesis empleado y se muestran los materiales obtenidos.



Esquema 1. Método de Síntesis empleado en la obtención de los hidrogeles.

E) ESTUDIOS DE HINCHAMIENTO

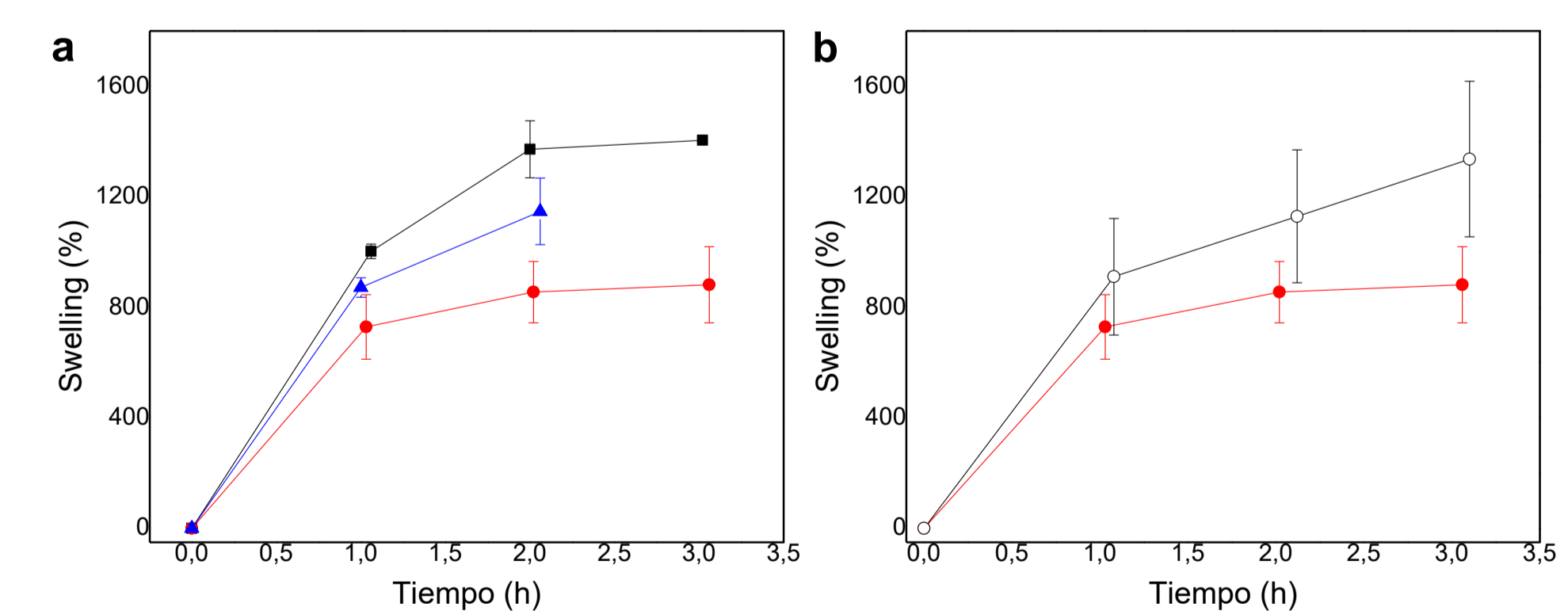


Figura 5. Cinética de absorción de agua para hidrogeles de P(MAA/VCL/METAC) sintetizados empleando el PIS Rf/SSOF-3 en función del pH (■ pH = 2, ● pH = 7, ▲ pH = 10) a 25 ° C (a) y en función de la temperatura (● 25 ° C, ○ 42 ° C) a pH = 7 (b).

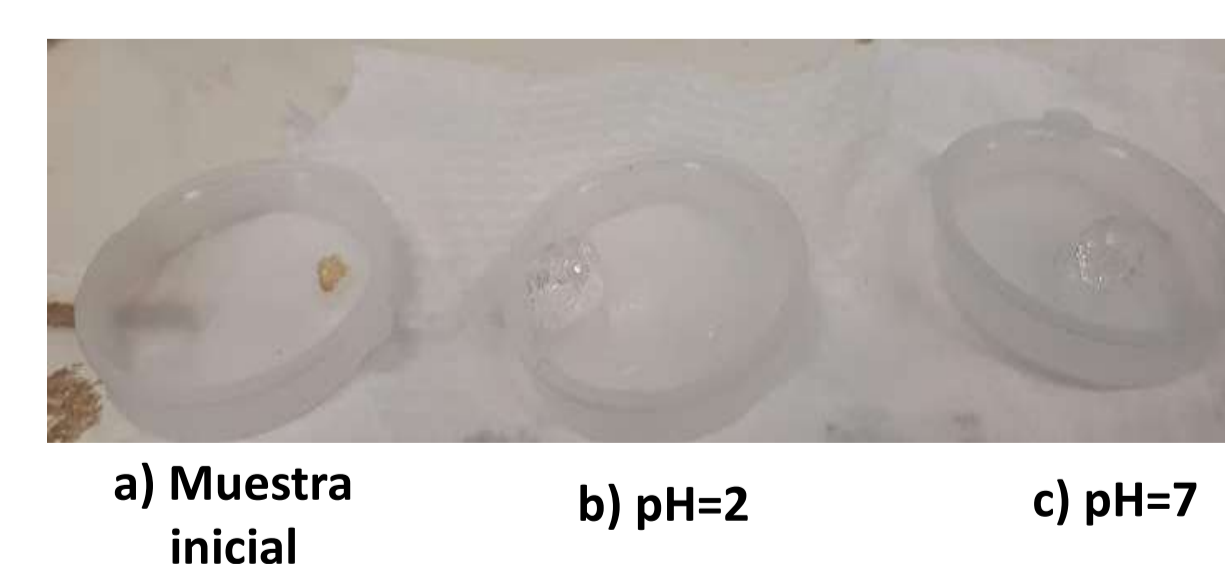


Figura 6. a) P(MAA/VCL/METAC) seco, b) P(MAA/VCL/METAC) luego de 2h en la solución buffer a pH = 2 y c) P(MAA/VCL/METAC) luego de 2h en la solución buffer a pH = 7.

CONCLUSIÓN

- * Nuevos sistemas fotoiniciadores basados en Rf/SSOF fueron caracterizados y demostraron ser altamente eficientes para su empleo en polimerización vinílica en medio acuoso.
- * Estos sistemas fotoiniciadores de polimerización fueron empleados en la síntesis de hidrogeles superabsorbentes.
- * Los materiales desarrollados además de mostrar importantes capacidades de hinchamiento, presentan respuesta a estímulos como pH y temperatura, lo que los hace versátiles para aplicaciones tales como el desarrollo de reservorios de agua para uso agrícola, parches dermatológicos, sistemas de liberación controlada, entre otras.

REFERENCIAS

- [1] Gallastegui, A. et al (2020) Macromol Rapid Commun 41, 8, 1900601.
- [2] Turakhiya Jignesh, M. et al (2013) Univ J Pharm 2,1, 47–58.
- [3] Kabiri, K., et al (2011) Polymer Composite. <https://doi.org/10.1002/pc.21046>
- [4] Gallastegui, A., et al (2021) Polymer 221, 123605-123616.