

CAPÍTULO 6

Modificación de estructuras macromoleculares

Pablo J. Peruzzo

Introducción

En la ciencia moderna de los polímeros se conocen una variedad de métodos de polimerización para la síntesis directa de los mismos, algunos de los cuales han sido presentados en este texto. El grado de conocimiento actual permite que, a partir de la selección del método adecuado (mecanismo y técnica de polimerización) y las variables de síntesis apropiadas (monómeros de partida, composición de la mezcla, tipo y concentración del iniciador, etc.) sea posible obtener moléculas con diversas características, tanto en lo que se refiere a su peso molecular, como a composición y arquitectura. En adición, existe una variedad importante de polímeros provenientes de la biomasa: la posibilidad de acceder a diferentes fuentes naturales permite aislar un gran número de macromoléculas de diversa naturaleza, donde se destacan las proteínas, los polisacáridos y los poli(hidroxicanoatos), por mencionar algunos ejemplos. La capacidad de ajustar las propiedades de diferentes polímeros a través del conocimiento de los métodos de síntesis, así como el conocimiento de los materiales que pueden obtenerse de la naturaleza, ha permitido su empleo en diversas aplicaciones tecnológicas, lo que condujo a que los productos preparados en base a polímeros sean ampliamente utilizados en la vida cotidiana.

No obstante, en muchas ocasiones, estos polímeros también presentan algunas propiedades que limitan su empleo o compatibilidad con otros productos. Por citar un par de ejemplos, la quitina es un polímero de origen natural (el segundo en abundancia luego de la celulosa), que presenta una serie de propiedades muy interesantes como su capacidad antibacteriana pero es insoluble en agua y en solventes orgánicos, mientras que el poli(isopreno) natural (también conocido como látex) es un elastómero que llega a alcanzar altos porcentajes de elongación pero cuya resistencia mecánica es demasiado baja. Por otra parte, todavía existe una amplia gama de funcionalidades de cadena lateral que no pueden introducirse mediante polimerización directa con las técnicas de polimerización actualmente disponibles. Esto es debido a que los grupos funcionales del monómero pueden inhibir por completo la polimerización o provocar reacciones secundarias, como sucede con el poli(alcohol vinílico) (PVA) que no puede obtenerse por polimerización directa del alcohol vinílico. Para todos estos polímeros se han desarrollado estrategias para mejorar sus propiedades o permitir su obtención. Al someter a la quitina una deacetilación se obtiene un polímero conocido como quitosano, el cual es soluble en medio ácido

al dejar expuestos grupos aminos en su estructura, mientras que cuando el látex es combinado con azufre se produce el entrecruzamiento de sus cadenas convirtiéndose en un material polimérico más resistente sin perder su capacidad elastomérica. En el caso del PVA, éste ha logrado producirse por hidrólisis de los grupos ésteres del poli(acetato de vinilo) sintetizado a partir de la polimerización del acetato de vinilo. Así, un simple cambio en la composición química o en la estructura del polímero puede cambiar drásticamente propiedades tales como la resistencia mecánica y elasticidad, cristalinidad, comportamiento térmico, y la solubilidad, entre otras, además de permitir el acceso a nuevas estructuras que no pueden producirse mediante síntesis directa.

En ese sentido, existe un abanico de métodos (químicos o físicos) con el propósito de modificar las propiedades de los polímeros, que abren un horizonte de oportunidades hacia la obtención de nuevas macromoléculas, ofreciendo así la oportunidad de acceder a nuevas aplicaciones y prestaciones. La mayoría de las vías para cambiar la estructura de los polímeros giran en torno a unir las cadenas poliméricas, ramificarlas, aumentar o disminuir su peso molecular, o modificar grupos funcionales presentes en las mismas, como se presenta esquemáticamente en la Figura 6.1.

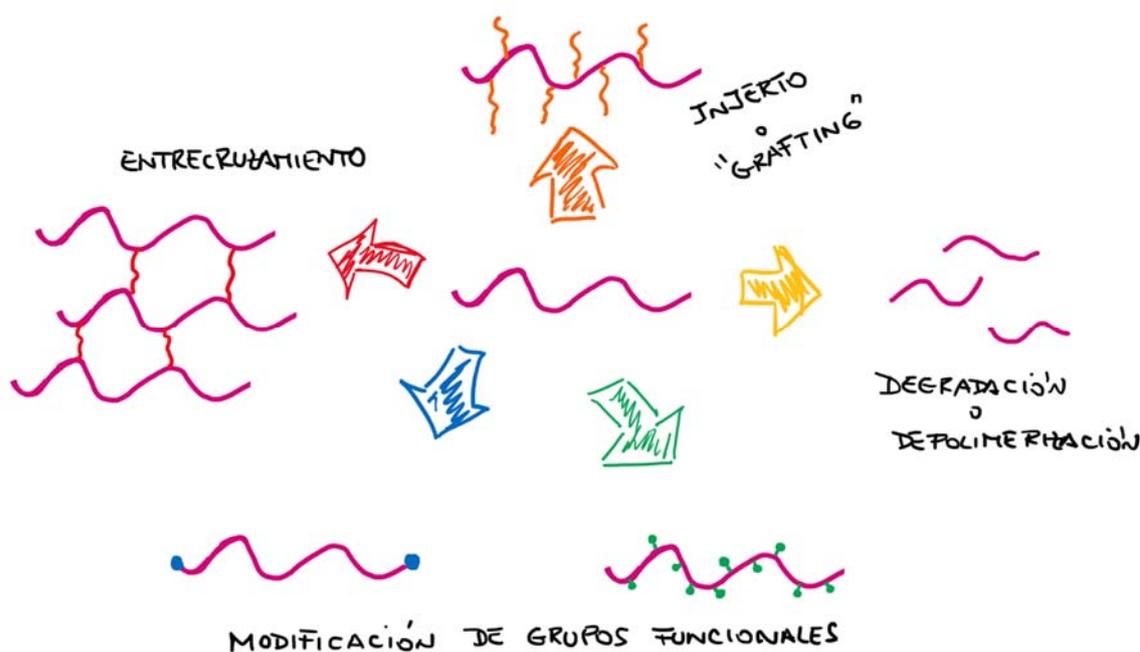


Figura 6.1: Estrategias de modificación de estructuras macromoleculares.

Para la mayor parte de estas estrategias es posible inspirarse en el amplio conocimiento acumulado durante décadas en la química orgánica aplicada a moléculas pequeñas, donde se han sentado las bases de las condiciones necesarias para la transformación de una gran cantidad de grupos funcionales. Sin embargo, este pasaje de la química orgánica de moléculas pequeñas a la modificación de polímeros no es directo. Las reacciones macromoleculares suelen ser más lentas que las reacciones de moléculas pequeñas comparables, debido principalmente a consideraciones estéricas. Además, diversos factores relacionados con la química

macromolecular, como por ejemplo el grado de cristalinidad y conformación de la cadena del polímero, cambios en la solubilidad durante la reacción, efecto de grupos vecinos, entre otros, afectan a los rendimientos de las reacciones. Esto puede convertirse en un inconveniente debido a la dificultad asociada a la purificación y eliminación de productos secundarios (purificación de polímero a polímero cuando se da una distribución de productos). Por esto debe ponerse particular atención en lograr selectividad y rendimientos cuantitativos, pudiendo lograrse esto último explotando el uso en exceso de reactivos de bajo peso molecular los cuales en general pueden separarse fácilmente de los polímeros aprovechando las diferencias de tamaño y propiedades (por ejemplo, empleando técnicas de cromatografía por exclusión molecular, precipitación selectiva o diálisis).

En este capítulo se presentan una serie de ejemplos representativos con el fin de introducir esta temática de gran importancia en la química moderna de las macromoléculas.

Modificación análoga

Cuando se realiza una modificación posterior a la polimerización y la misma conduce a un polímero derivado con igual o similar grado de polimerización que el polímero precursor, se refiere a la misma como una modificación análoga o reacción de polímero análogo. Es importante destacar que para que esto se cumpla la reacción empleada para realizar la modificación no debe degradar a la cadena polimérica. En el caso de polímeros naturales, este enfoque permite la conversión de los grupos funcionales nativos en nuevos grupos funcionales, como se mostró para algunos ejemplos en el Capítulo 5 de este libro. En el caso de los polímeros sintéticos, la estrategia se basa en la polimerización de monómeros con grupos funcionales que son inertes frente a las condiciones de polimerización, pero permiten una conversión cuantitativa en un paso de reacción posterior produciendo así una amplia gama de otros grupos funcionales. Por lo tanto, se pueden generar fácilmente diversas bibliotecas de polímeros funcionales con grados de polimerización medios idénticos pero con funcionalidad de cadena lateral (o grupo final) variable.

Reacciones sobre grupos funcionales preexistentes en la cadena

Existen diferentes reacciones que pueden emplearse para la modificación química de la cadena principal o de las cadenas laterales de las macromoléculas dependiendo del grupo funcional que posea la misma. La estrategia general consiste en emplear un monómero que porte un grupo funcional el cual, por polimerización, genere un polímero precursor que soporte dicho grupo funcional y que pueda ser posteriormente modificado, como se presenta en la Figura 6.2. Esta modificación puede ser realizada para liberar un nuevo grupo funcional a través de una desprotección, o convertirlo en uno nuevo por reacción con un reactivo monofuncional o

bifuncional. De ser posible, es de interés que estas reacciones se puedan realizar en un solo paso de reacción, con un alto rendimiento, ser quimioselectiva (es decir, que la reacción proceda con preferencia particular con uno de entre dos o más grupos funcionales diferentes pero de reactividad química similar presentes en una molécula), y amigable con el medio ambiente (Gautier, 2009).

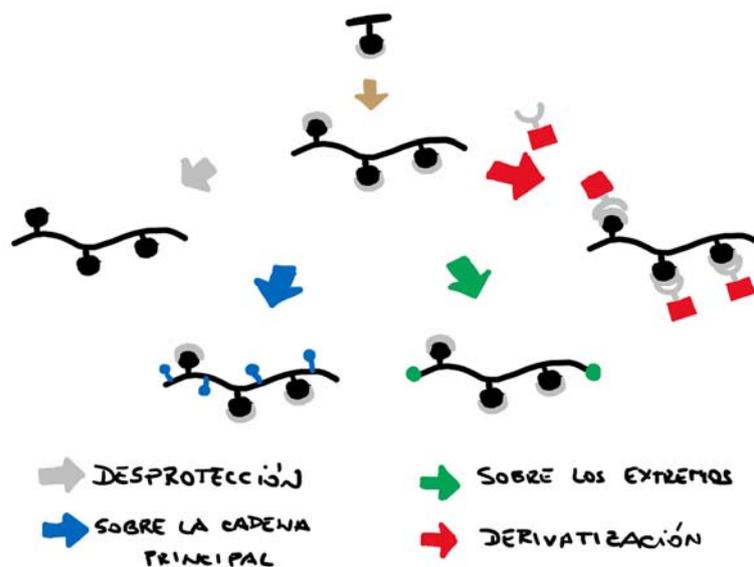


Figura 6.2: Estrategias de modificación de estructuras macromoleculares.

En este enfoque pueden utilizarse diferentes reacciones de uso común en la química orgánica, como por ejemplo la hidrólisis de derivados de ácidos, sustituciones electrofílicas aromáticas (SEA), o sustituciones nucleofílicas aromáticas (SNA), aunque también puede recurrirse a otras tales como cicloadiciones ("*click chemistry*"), adiciones de Michel, entre otras.

Por mencionar algunos ejemplos, podemos retomar la obtención del PVA citada en la introducción a este capítulo. El método más sencillo para su obtención sería polimerizar alcohol vinílico; no obstante, el alcohol vinílico es una sustancia química que se presenta en un equilibrio tautomérico con acetaldehído (tautomerismo ceto-enólico), siendo esta última la estructura más estable. Debido a esto, se deben aplicar otros métodos para producir PVA, donde el más utilizado es la hidrólisis del poli(acetato vinilo) (PVAc) en PVA. Dado que esta modificación química a menudo no es completa, el nombre PVA también puede ser la abreviatura del copolímero de acetato de vinilo y alcohol vinílico, P(VAc-co-VA), como se representa en la Figura 6.3.

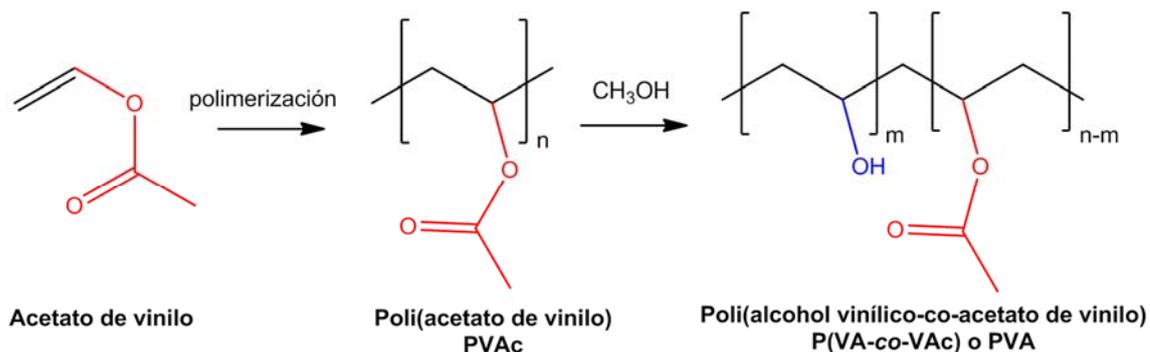


Figura 6.3: Representación esquemática de la síntesis de PVA.

La forma convencional de hidrolizar el PVAc es por metanólisis, que consiste en disolver el PVAc en metanol y luego agregar a la solución un catalizador básico o ácido para hidrolizar los grupos acetato en grupos hidroxilo. Ajustando el tiempo, la temperatura y el pH de la metanólisis se pueden obtener diferentes grados de hidrólisis, lo que conlleva a la obtención de PVA con diferentes propiedades.

La sulfonación de los anillos aromáticos del poli(estireno) (PS), u otros polímeros que contienen anillo aromáticos, es ampliamente utilizada con el fin de introducir grupos aniónicos en la estructura del polímero para la preparación de polielectrolitos que pueden emplearse como resinas de intercambio iónico o surfactantes. En la Figura 6.4 se representa de manera esquemática la sulfonación del poliestireno en la que los agentes de sulfonación habitualmente utilizados son el trióxido de azufre (SO₃), el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y el óleum (SO₃ en H₂SO₄), o complejos de los agentes mencionados como H₂SO₄-anhídrido acético, la cual se produce mediante un mecanismo de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA).

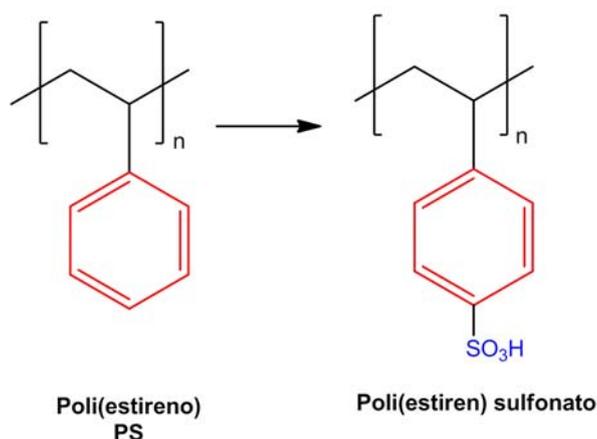


Figura 6.4: Sulfonación de PS mediante SEA.

La amplia variedad de polímeros que contienen estireno permite también mostrar otros casos de interés, como puede ser las modificaciones que pueden llevarse adelante sobre la resina de Merrifield. La resina de Merrifield es un material obtenido por la polimerización de los monómeros

estireno (S), un porcentaje de 4-clorometil-vinilbenceno, y el agregado de divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante. Como se muestra en la Figura 6.5, la combinación de estos reactivos permite obtener un sistema entrecruzado en el cual alguno de los anillos aromáticos portan un grupo clorometileno (haluro de alquilo). El halógeno presente en el grupo unido al anillo puede ser sustituido mediante una reacción de Sustitución Nucleofílica Bimolecular (S_N2), lo que permite su empleo en los métodos de síntesis en fase sólida como lo es el método de Merrifield para la síntesis de polipéptidos, o la producción de resinas catiónicas mediante la preparación de sales de amonio cuaternarias por reacción con aminas terciarias.

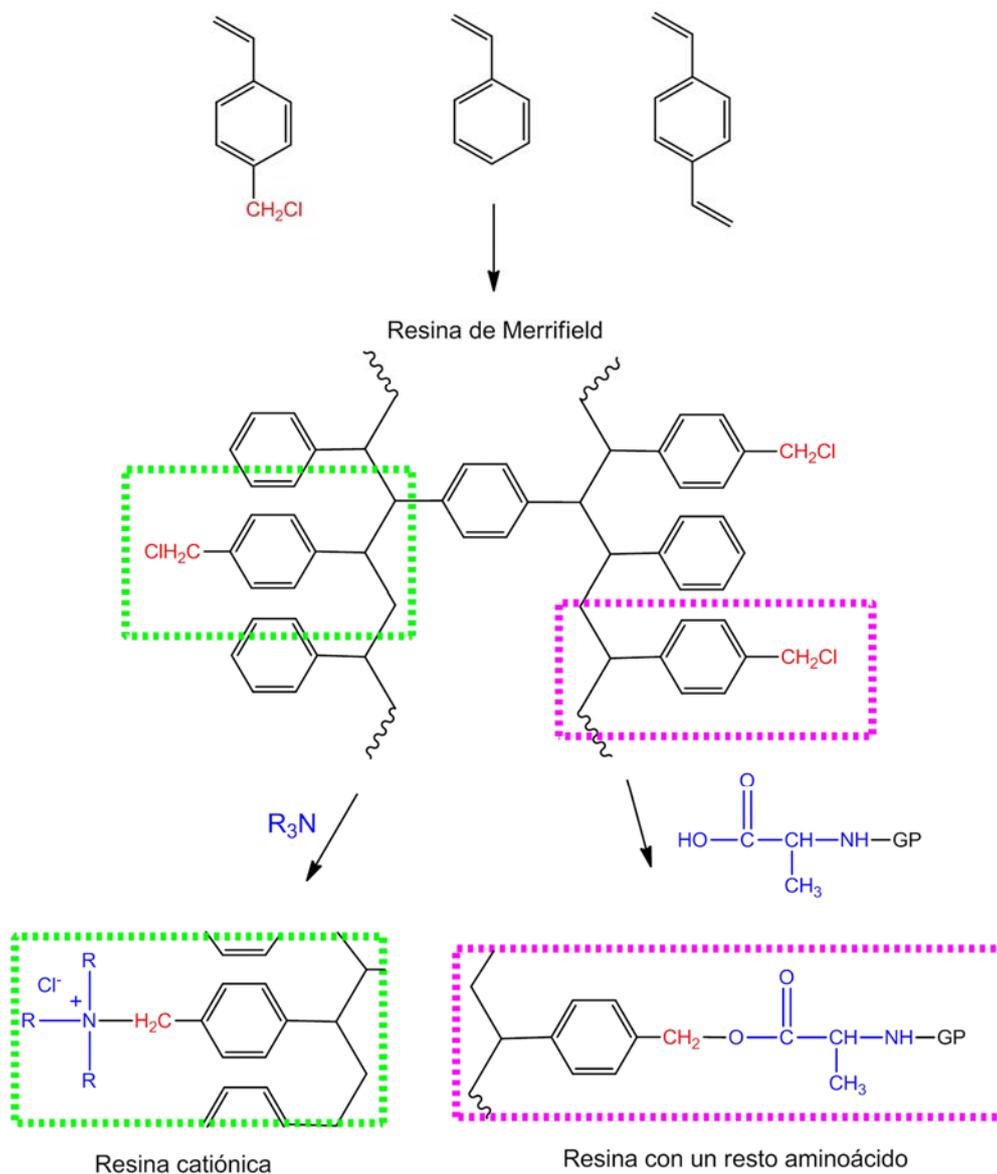


Figura 6.5: Reacciones de modificación de grupos clorometileno mediante S_N2 en resinas basadas en poliestireno.

Otro sistema de interés son los copolímeros estireno-co-butadieno, conocidos como SBR o SBS dependiendo si los mismos son estadísticos o bloque, respectivamente. Estos polímeros, además de los anillos aromáticos pertenecientes al estireno, también poseen dobles enlaces en

la cadena principal aportados por las unidades de butadieno sobre los cuales también pueden llevarse adelante modificaciones químicas. Un ejemplo interesante para mostrar el potencial de las reacciones análogas es la sulfonación selectiva de polímeros bloque poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS), donde se ha reportado que el empleo de reactivos como trióxido de azufre en presencia de dioxano llevan a la sulfonación selectiva del bloque de butadieno (Vargantwar, 2013), mientras que cuando se utiliza ácido clorosulfónico la reacción se produce principalmente sobre los bloques de estireno (Balderrama, 2013) (ver Figura 6.6).

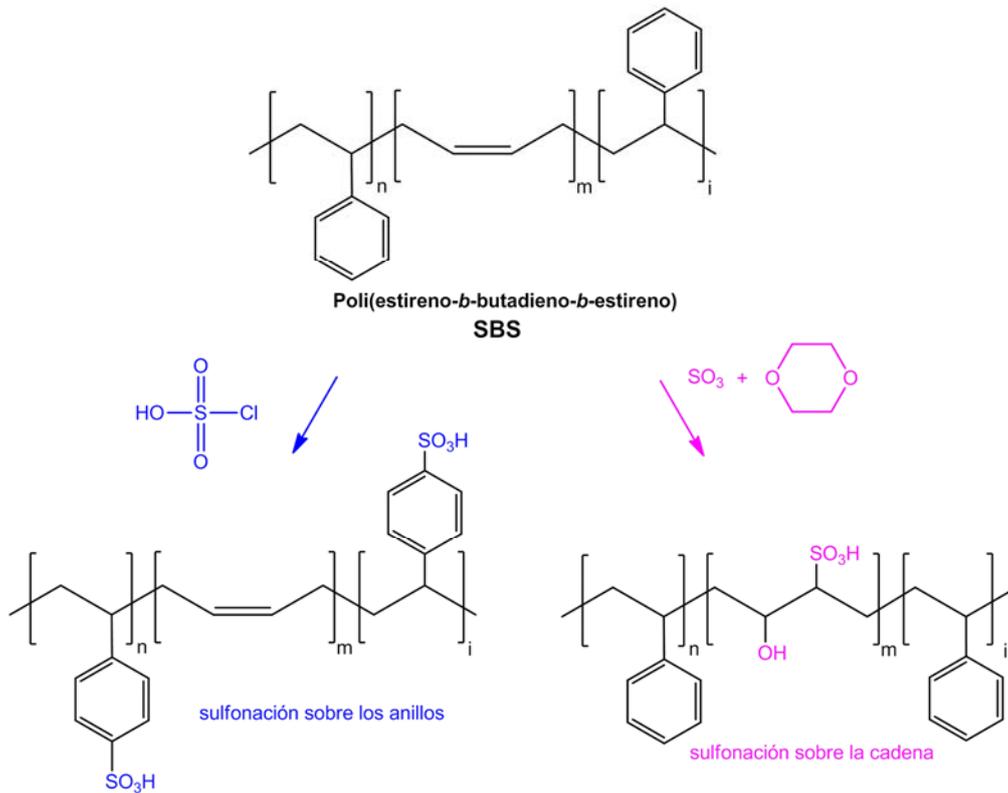


Figura 6.6: Sulfonación selectiva de los bloques de poliestireno o de polibutadieno en polímeros SBS.

Por otra parte, los dobles enlaces del bloque de butadieno en el SBS pueden hidrogenarse parcial o totalmente, dando lugar a un polímero conocido como SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno) que se muestra en la Figura 6.7, el cual sigue siendo un termoplástico como el SBS pero con las ventajas que le confiere la ausencia de las insaturaciones tales como una mayor flexibilidad, mayor resistencia a la temperatura y a la radiación UV.

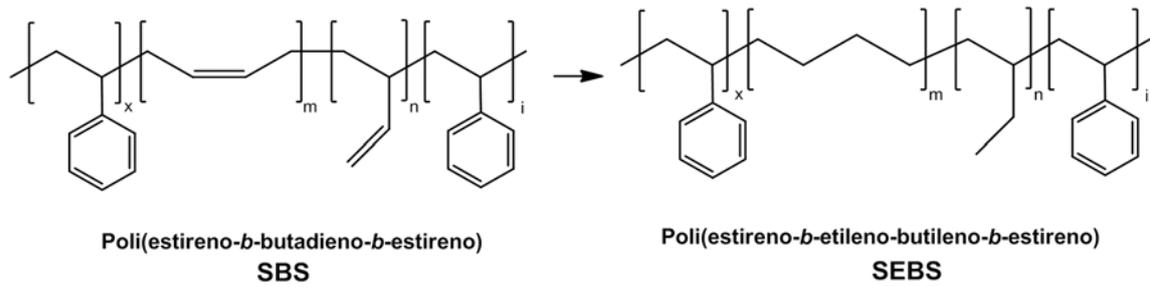


Figura 6.7: Hidrogenación de insaturaciones en termoplásticos SBS para producir polímeros SEBS.

La halogenación de los polímeros es otra reacción ampliamente utilizada en la industria. Dependiendo del sistema sobre el cual debe aplicarse, se puede recurrir a reacciones del tipo Adición Electrofílica (AE) o radicalarias. El polietileno clorado lineal (CPE) se elabora mediante una simple sustitución química del cloro en la cadena principal del polietileno como se muestra en la Figura 6.8. Un método tradicional para esto es exponer directamente el polímero a cloro gaseoso en solución o finamente dividido, y en presencia de luz ultravioleta o un iniciador para que la reacción suceda a una velocidad adecuada dado que la misma procede a través de un mecanismo radicalario. Los polímeros ofrecidos comercialmente están entre 30 y 45 por ciento en peso de cloro e incluyen resinas amorfas y semicristalinas, siendo materiales más suaves, más elastoméricos y más solubles que un polietileno no modificado (contenidos mayores producen polímeros con mayor grado de cristalinidad y dureza) (Simonazzi, 1989). De una manera similar se puede obtener el poli (cloruro de vinilo) clorado (CPVC) a partir del poli (cloruro de vinilo) (PVC). Así, se introduce una cantidad variable de cloro en el polímero lo que permite ajustar las propiedades finales, aunque la mayoría de las resinas comerciales tienen un contenido de cloro de 63% a 69%. A medida que aumenta el contenido de cloro en CPVC, su Tg aumenta significativamente. Por otra parte, el CPVC puede resistir el agua corrosiva a temperaturas mayores que el PVC además de ser más dúctil con una mayor resistencia a la flexión y al aplastamiento. Por esto, se lo utiliza ampliamente como material para sistemas de tuberías de agua en la construcción residencial y comercial.

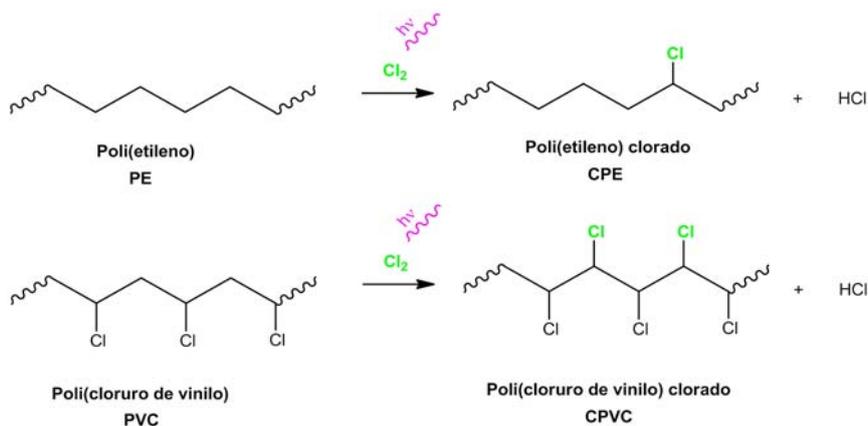


Figura 6.8: Cloración de PE y PVC para la obtención de sus análogos clorados CPE y CPVC.

Reacciones sobre grupos funcionales terminales preexistentes

Mientras que las modificaciones de los polímeros llevada a cabo mediante reacciones que afecten grupos funcionales preexistente en la cadena principal o de la cadena lateral a la misma producen cambios importantes en sus propiedades, la modificación del extremo de la cadena es un enfoque efectivo para introducir una funcionalidad adicional mientras se mantienen las propiedades básicas del polímero precursor. A través de la modificación de los extremos se pueden introducir nuevos grupos funcionales que, además de poder influir levemente sobre alguna de las características de los polímeros, también pueden habilitar a estos para participar de nuevas reacciones tales como las reacciones de entrecruzamiento, de injerto o las técnicas de polimerización radical controlada. A continuación, se presentan algunos ejemplos representativos de este enfoque.

Un material con propiedades muy interesantes son los híbridos acrílico-poliuretano, dado que combinan las características de los poliuretanos (flexibilidad, resistencia UV, alto brillo en los recubrimientos) con las de los poliacrílicos (menor costo, transparencia). Existen diferentes formas de poder sintetizar estos sistemas, pero una de las estrategias más extendida es la polimerización radicalaria de los monómeros acrílicos en presencia de un poliuretano conteniendo dobles enlaces terminales (Peruzzo, 2009). Para producir este último (Figura 6.9), las cadenas de poliuretano obtenidas como resultado de emplear un exceso de isocianato en la mezcla de reacción se hacen reaccionar con una molécula bifuncional como el acrilato de 2-hidroxiétilo (HEMA). Así, se puede producir un poliuretano con dobles enlaces terminales capaz de participar en una reacción de polimerización radicalaria con otros monómeros vinílicos o acrílicos.

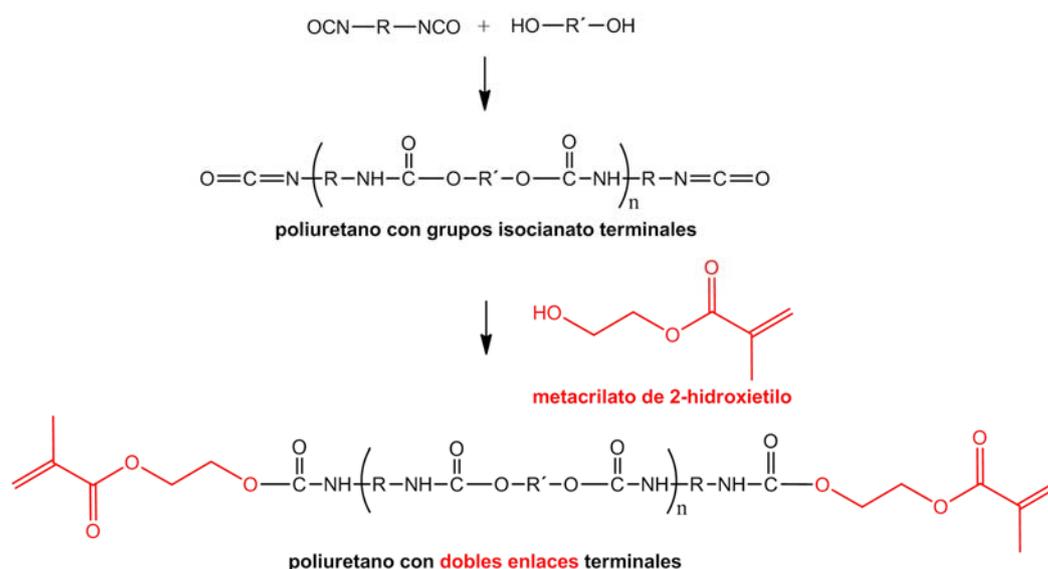


Figura 6.9: Obtención de poliuretanos con grupos vinílicos terminales capaces de poder participar en reacciones de polimerización radicalaria.

Un tipo de polímeros muy importantes son los polímeros en bloque, aquellos que tienen la característica de poseer sectores de la cadena polimérica con diferentes propiedades dado que están constituidos por diferentes unidades monoméricas. Una forma de producir esta arquitectura macromolecular es mediante las técnicas de polimerización "living", aunque una área que ha ganado cada vez más atención es la producción de este tipo de polímeros empleando técnicas de polimerización radical controlada, como la Polimerización radical controlada por transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (RAFT), la Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP) o la Polimerización mediada por nitróxidos (NMP). Uno de los polímeros más empleados en estos casos para la fabricación de uno de los bloques es el polietilenglicol (PEG), tanto en su forma diol como mono-ol, PEG y MPEG, respectivamente. Su elección se basa en que es una molécula que presenta características hidrofílicas, además de poseer excelente biocompatibilidad. En general, en estos casos se recurre a la modificación del extremo del polímero PEG o MPEG con el fin de introducir un grupo funcional que sea activo para el mecanismo de polimerización a emplear para el crecimiento del segundo bloque. Como se muestra en la Figura 6.10, el grupo hidroxilo puede ser convertido en un grupo xantato con el fin de obtener un agente de transferencia de cadena macromolecular (macro-CTA) que es capaz de participar de una reacción de polimerización RAFT que da como resultado el crecimiento de una cadena a partir de este bloque preformado.

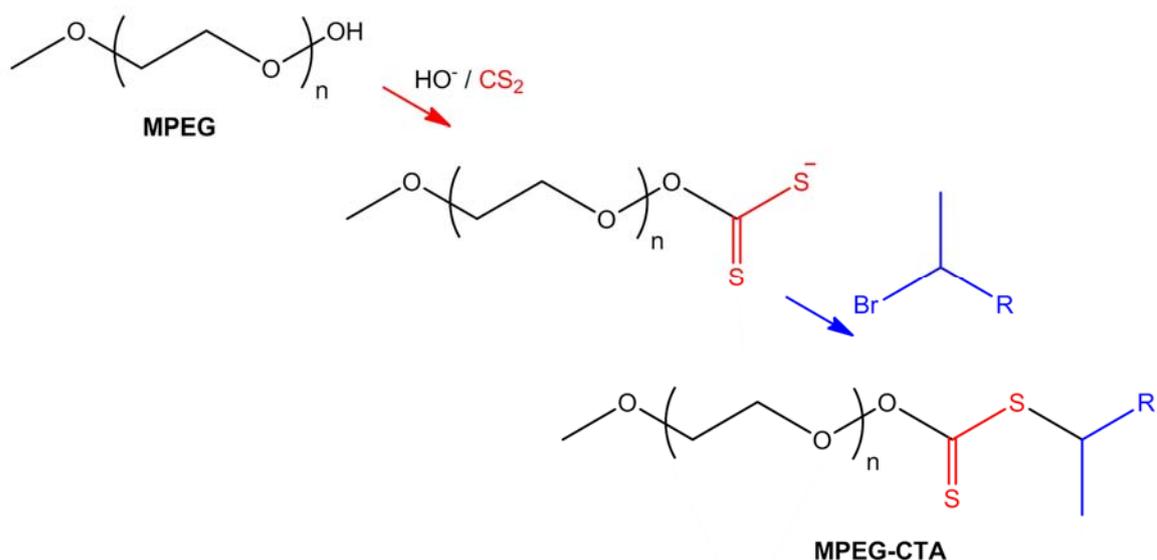


Figura 6.10: Síntesis de un macro-CTA basado en metoxipolietilenglicol. El producto final, conteniendo un grupo xantato, es una molécula apta para actuar como agente de transferencia de cadena en una polimerización RAFT que permitirá el crecimiento de un bloque de un polímero a partir de ese extremo.

Con el avance del conocimiento de las técnicas de polimerización controlada, las modificaciones post-polimerización sobre polímeros generados por estas metodologías han tenido un gran avance. Dado que en estas reacciones se emplea un grupo funcional activo que

Reacciones de entrecruzamiento

Las cadenas poliméricas pueden ser entrecruzadas mediante métodos químicos (aquellos que forman enlaces covalentes) o físicos (aquellos que utilizan interacciones distintas del enlace covalente, como el enlace de hidrógeno o la interacción iónica) con el fin de obtener estructuras reticuladas.

Mientras que los métodos físicos suelen aplicarse sobre las cadenas preformadas, los métodos químicos pueden clasificarse entre aquellos que se realizan durante la polimerización o aquellos que se practican después de dicho proceso, es decir, sobre cadenas poliméricas.

La generación del entrecruzamiento durante la polimerización, tanto para los mecanismos de crecimiento de cadena como de crecimiento en etapas, puede lograrse por la adecuada combinación de los reactivos, donde además de los monómeros necesarios para llevar adelante el crecimiento de las cadenas poliméricas, se debe agregar una sustancia que pueda actuar como entrecruzante. Ejemplos de estos sistemas han sido ilustrados para las resinas de poliestireno donde se utiliza el divinilbenceno como agente entrecruzante (Figura 6.5), o las espumas de poliuretano donde se utilizan monómeros polifuncionales como los polioles y poliisocianatos (ver capítulo 2).

En los métodos post-polimerización, a los que prestaremos más atención en este capítulo, la reticulación se lleva a cabo normalmente mediante la reacción entre grupos reactivos presentes en las cadenas poliméricas ya formadas, o como consecuencia de la reacción entre grupos reactivos presentes en la cadena y un reactivo entrecruzante que tiene dos o más grupos reactivos. Las reacciones de entrecruzamiento generalmente se promueven por acción del calor o de la luz, aunque también se usa el agregado de catalizadores o la incidencia de radiaciones ionizantes. A continuación, se presentan algunos ejemplos representativos de esta estrategia de modificación de macromoléculas

Reacción de curado ("*curing*")

Un caso interesante es el proceso denominado curado ("*curing*") que se utiliza en la formación de diferentes resinas termoestables. En el área de los polímeros, el curado es un término que se refiere al endurecimiento de un material polimérico mediante la reticulación de sus cadenas, provocado por haces de electrones, calor o aditivos químicos. Uno de los ejemplos más representativos es la reacción de curado por poliadición que se da en las resinas epoxídicas. Los prepolímeros epoxi son compuestos que tienen dos o más grupos epóxido u oxirano (Figura 6.12 (a)) que pueden participar de reacciones de adición cuando se combinan con aminas primarias o secundarias que actúan como agentes de curado, lo que conduce a la obtención de un polímero termoestable, las resinas epoxi, por formación de una red entrecruzada como se muestra en la Figura 6.12 (b).

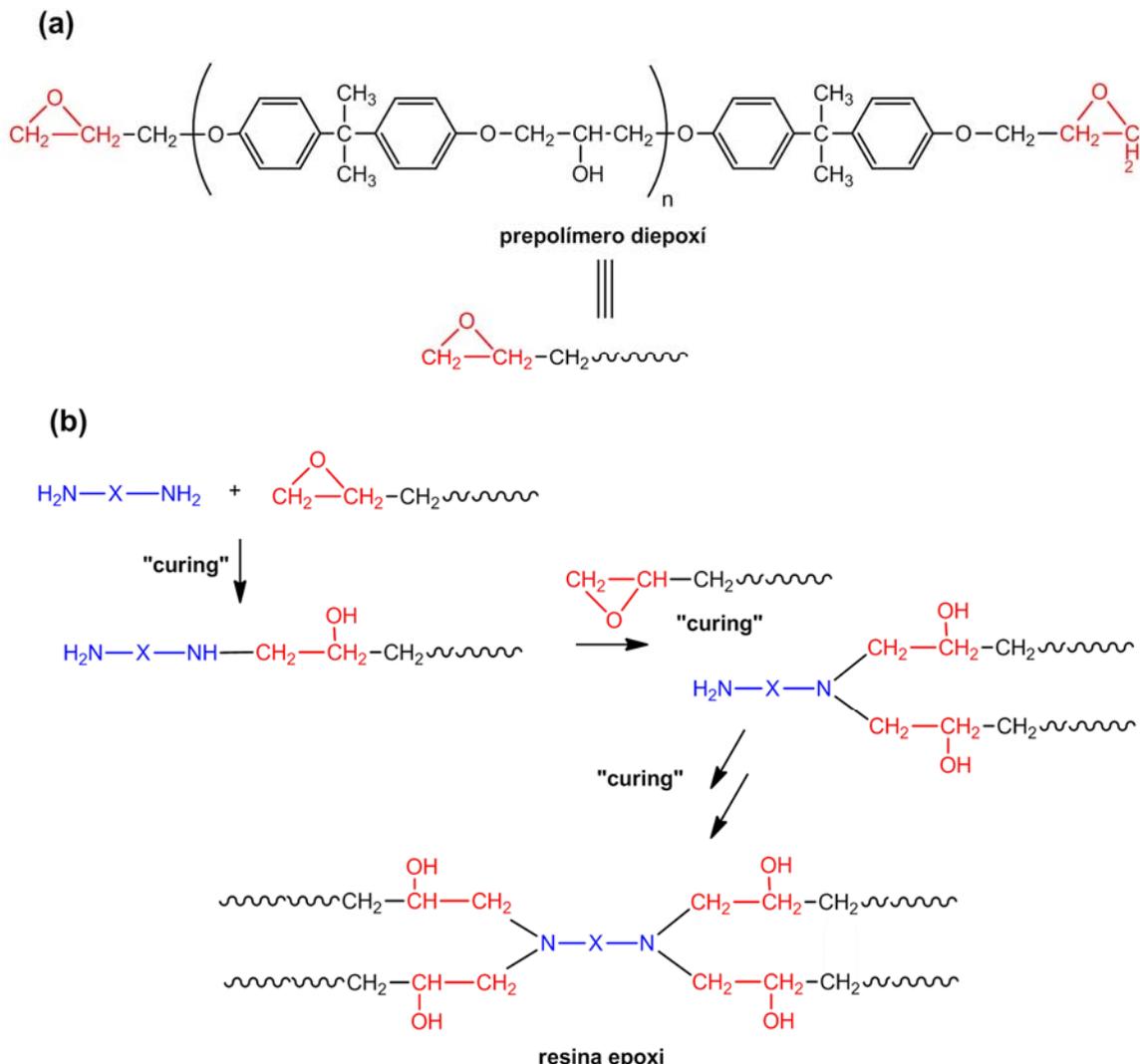


Figura 6.12: (a) *Prepolímero diepoxi obtenido por reacción de bisfenol A con epíclorhidrina.* (b) *Reacción de curado de una resina epoxi empleando una diamina como agente de curado.*

Entrecruzamiento por reacciones radicalarias

Las reacciones de polimerización también se pueden usar para generar reticulación entre cadenas de polímeros. En la reacción de curado de resinas de poliéster insaturadas, se utiliza como reacción de reticulación la copolimerización por radicales entre los dobles enlaces presentes en la cadena del polímero (preparado por policondensación de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con un glicol) y un monómero vinílico (p. ej., estireno) como se muestra en la (Figura 6.13). Este tipo de reacción de entrecruzamiento favorece la formación de una estructura de red más homogénea y con un mayor control del grado de entrecruzamiento que el caso en el que sólo se emplea un monómero vinílico con un entrecruzante difuncional, tendiendo este último caso a formar una estructura de red no homogénea debido a la velocidad de polimerización muy rápida y la diferencia de reactividad entre el monómero y el agente de reticulación.

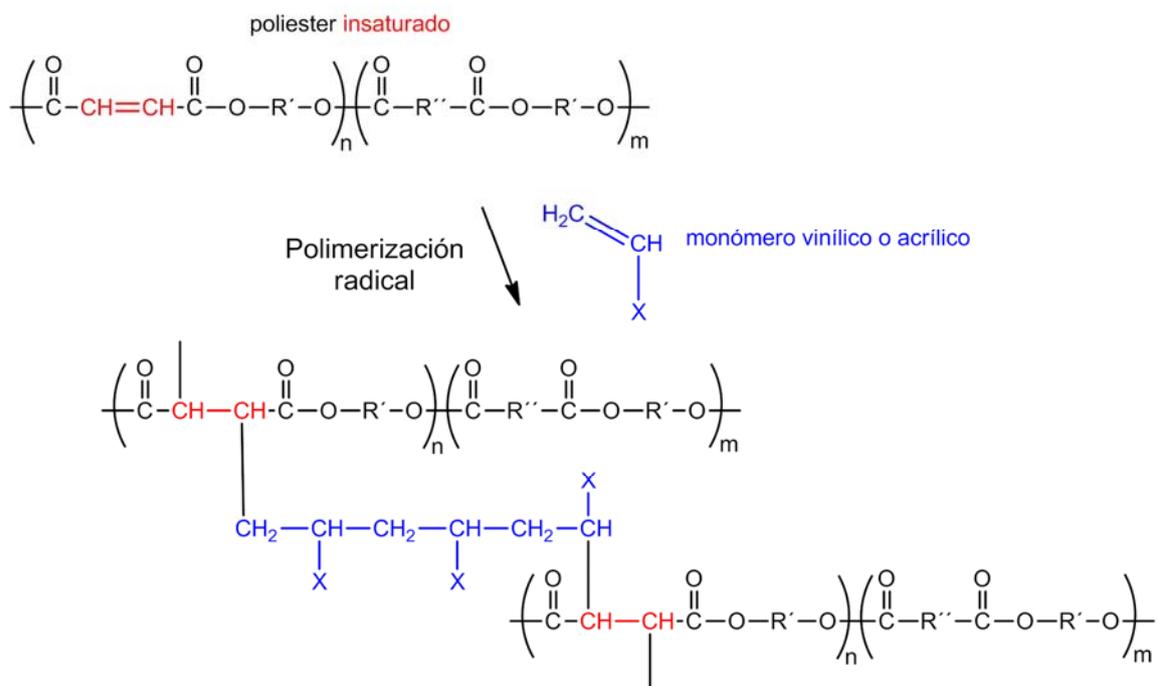


Figura 6.13: Reacción de entrecruzamiento de poliésteres insaturados empleando polimerización radicalaria.

Vulcanización

La vulcanización reúne a una variedad de procesos para reticular y endurecer cauchos, tanto naturales (como el poliisopreno aislado del látex de la *hevea brasiliensis*) como sintéticos (copolímeros estireno-co-butadieno, entre otros). El término originalmente se refería exclusivamente al tratamiento del caucho natural con azufre (entrecruzante), un proceso que Charles Goodyear patentó en 1844 y que continúa siendo uno de los más utilizados en la actualidad. El proceso químico implica la formación de enlaces polisulfuro entre las cadenas del polímero, lo que da como resultado una mayor rigidez y durabilidad así como otros cambios en las propiedades mecánicas y eléctricas del material. El mismo se presenta de manera esquemática en la Figura 6.14.

Es importante destacar que, además del entrecruzamiento con azufre, existen otras tecnologías como los sistemas basados en peróxido. En general, junto al polímero y el agente de curado se utilizan además aceleradores, activadores como óxido de zinc y ácido esteárico y antidegradantes.

El término vulcanización se ha ampliado en la actualidad para incluir al endurecimiento de otros cauchos (sintéticos) a través de diversos métodos. Los ejemplos incluyen caucho de silicona mediante vulcanización a temperatura ambiente y caucho de cloropreno (neopreno) utilizando óxidos metálicos.

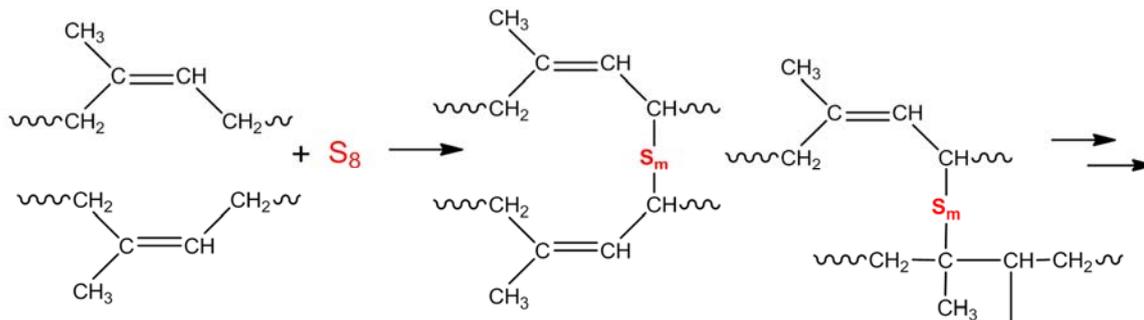


Figura 6.14: Representación esquemática de las estructuras obtenidas por vulcanización del caucho.

Entrecruzamiento físico

Como se mencionó anteriormente, el entrecruzamiento físico es la formación de un enlace entre cadenas poliméricas a través de interacciones débiles, siendo las interacciones iónicas o por puente de hidrógeno las que habitualmente se observan. En comparación al entrecruzamiento químico, los sistemas obtenidos por entrecruzamiento físico tienden a presentar una transición sol-gel (entre sistemas dispersos y sistemas entrecruzados) que generalmente es reversible, además de exhibir propiedades mecánicas inferiores en comparación a los sistemas entrecruzados por enlaces covalentes.

Un ejemplo clásico ya mencionado en este libro son los geles obtenidos por combinación entre alginato (descrito previamente en el Capítulo 5) y cationes polivalentes, que da como resultado la formación de un sistema reticulado a través de la formación de interacciones entre los grupos carboxilatos de diferentes cadenas del polímero natural sobre el catión que actúan como puentes. La estructura de los geles que se obtienen al combinar el alginato con iones calcio se presenta en la Figura 6.15 para el modelo de la estructura formada conocido como "caja de huevos" ("*egg-box model*"), donde la gelificación tiene lugar al producirse una zona de unión entre un bloque-G de una molécula de alginato que se enlaza físicamente a otro bloque-G contenido en otra molécula a través del ion calcio, donde éstos últimos encajan en el vacío estructural de los bloques-G enfrentados de diferentes cadenas del polímero natural, como huevos en una caja de huevos. Este enlace tipo quelato forma así una red intermolecular de tipo matricial. Los bloques-M y bloques-MG no participarán en las zonas de unión, sino que forman los llamados segmentos elásticos en la red del gel. Se ha observado que estas zonas de unión se expanden cuando aumenta la concentración de calcio y/o el contenido de bloques-G en el alginato, lo que se ha explicado en base a la unión de más de dos bloques-G en las zonas de unión laterales, lo que implica una modificación del modelo original de "caja de huevos" hacia la aparición de zonas de unión multicapa (Trond, 2010).

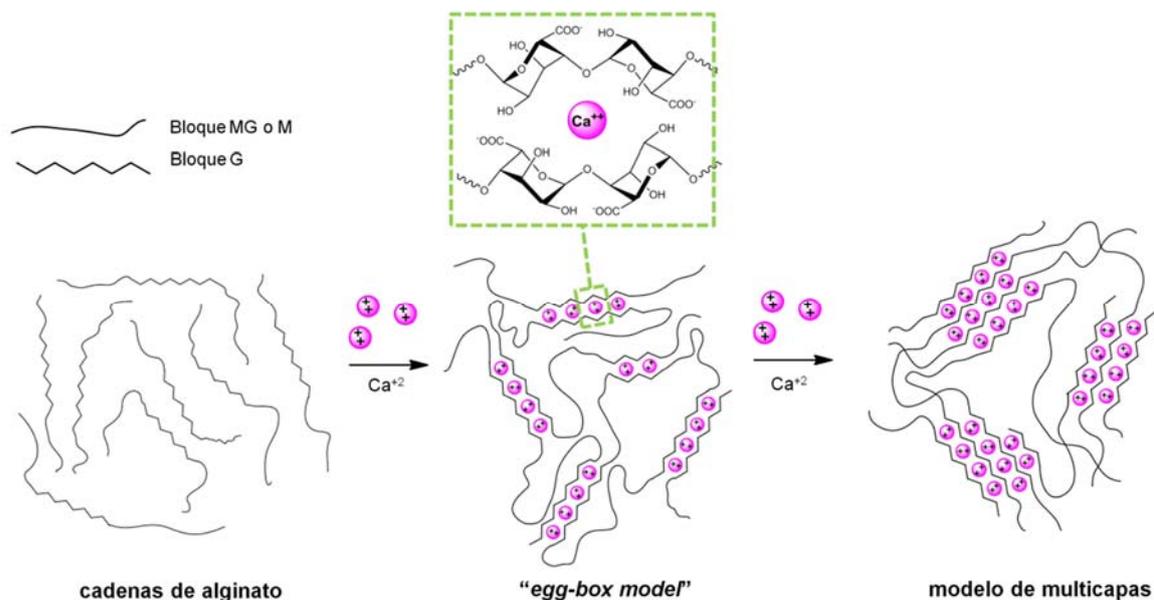


Figura 6.15: Modelo de la estructuras de geles obtenidos por combinación de alginato con iones calcio.

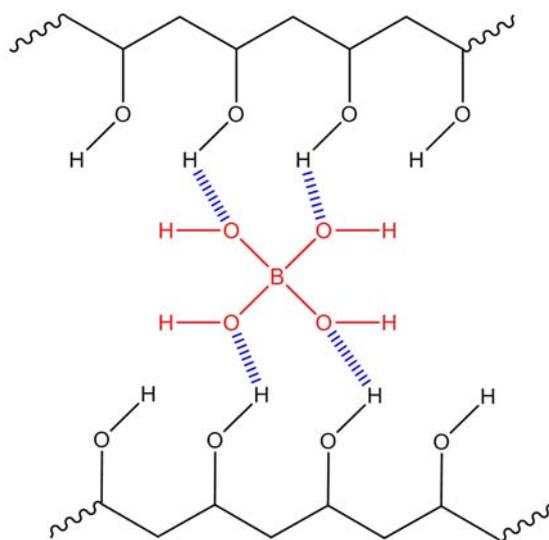


Figura 6.16: Estructura de geles obtenidos mediante la combinación de PVA y bórax.

Mientras que se pueden encontrar numerosos geles basados en polímeros de origen natural entrecruzados mediante el empleo de interacciones físicas, no son tan abundantes los casos entre los polímeros sintéticos. Uno de los ejemplos más clásicos es la adición de bórax (borato de sodio) al PVA, en el que se forman enlaces por puente de hidrógenos entre el tetrahidroxiboruro y los grupos hidroxilos del polímero como se representa esquemáticamente en la Figura 6.16.

Reacciones de injerto o "grafting"

Las reacciones de injerto o "grafting" agrupan a aquellos procedimientos que permiten obtener un tipo particular de estructura macromolecular ramificada conocidas como polímeros de injerto o "graft polymers". Estos polímeros de injerto son copolímeros segmentados en el cual sobre una cadena lineal principal de un tipo de polímero se disponen distribuidos al azar injertos o ramas de otro, como se representa en la Figura 6.17.

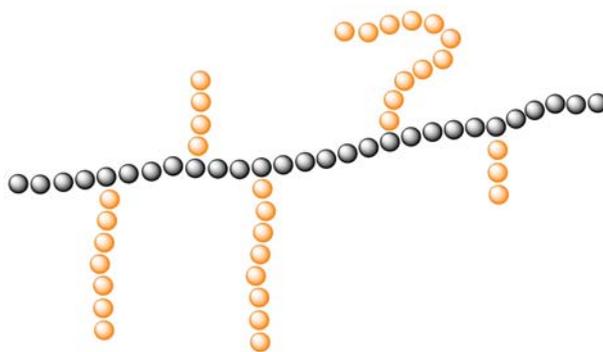


Figura 6.17: Representación esquemática de la arquitectura macromolecular de un polímero de injerto.

Existen diferentes enfoques con el fin de lograr esta arquitectura como se representa esquemáticamente en la Figura 6.18. Un abordaje es generarla durante la reacción de polimerización de la cadena principal (método conocido como "injerto a través de" "grafting trough"), en la que se utilizan macromonómeros que tienen la capacidad de participar de la reacción de formación de la cadena principal del polímero y que portan la ramificación. Por otra parte, también es posible arribar a estos productos por ramificación posterior de una cadena polimérica preformada, a través de las estrategias: a) "injerto en" o "grafting to", que implica la unión de cadenas preformadas al polímero de la cadena principal; b) "injerto desde" o "grafting from" donde la columna vertebral de un polímero funcionalizado con sitios de iniciación para la polimerización actúa como un macroiniciador desde los cuales crecen las ramificaciones. Los polímeros de injerto pueden ser muy útiles ya que pueden adaptarse a los requisitos de aplicaciones particulares mediante la selección adecuada de la cadena principal, los monómeros que se van a injertar y el método de síntesis a emplear.

Dado que el presente capítulo aborda las modificaciones realizadas sobre cadenas poliméricas, a continuación se presentan algunos ejemplos de las últimas dos estrategias.

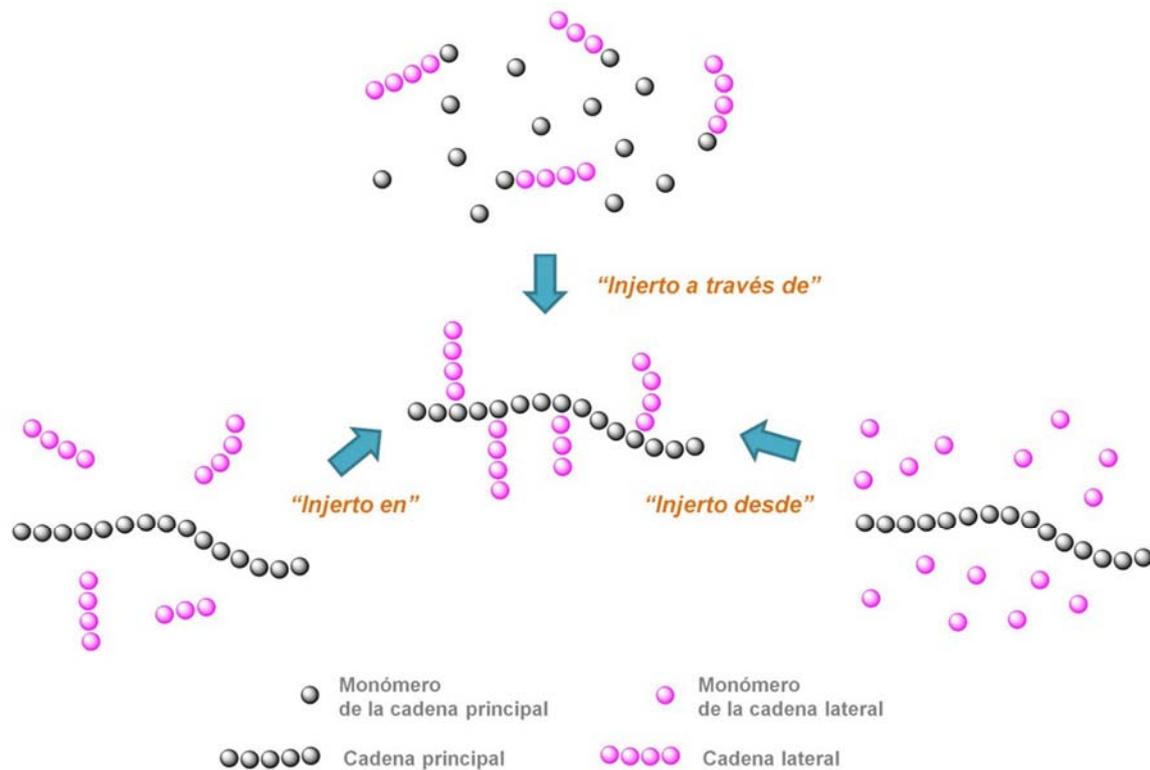


Figura 6.18: Estrategias para la producción de polímeros de injerto.

En los métodos *"grafting to"*, en general se emplea una cadena principal con grupos funcionales que se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la misma. La formación del copolímero de injerto se logra por la reacción de estos grupos con grupos funcionales terminales de las ramas a acoplar a la cadena principal. Es el caso de la reacción entre los anillos oxirano presentes en la cadena del poli (metacrilato de glicidilo) (PGMA) y cadenas de poliestireno (PS) obtenidas por polimerización aniónica como se muestra en la Figura 6.19. El ataque de este último sobre los anillos epoxídicos da como resultado una reacción de adición que conduce a la obtención de un polímero ramificado el cual posee cadenas de PS injertadas sobre una cadena de PGMA (es decir, un polímero PGMA-g-PS) (Zhang, 1998).

En la síntesis de este tipo de arquitecturas, también son interesantes los sistemas en los que se aplica el concepto de *"click chemistry"*, donde se recurre a las reacciones de cicloadición con el fin de incorporar cadenas poliméricas laterales a una cadena principal. Una de las reacciones más empleadas es la denominada reacción "clic" de cicloadición de azida-alquino catalizada por cobre (I) (CuAAC) (Liang, 2011). En esta estrategia, a un polímero conteniendo grupos azida se le injertan cadenas poliméricas de otro polímero funcionalizado con un grupo alquino terminal. La reacción de cicloadición que se produce entre estos dos grupos da como resultado la formación de un anillo de triazol, permitiendo así la unión de ambos polímeros. Empleando este método se han preparado diversos polímeros de injerto, como polipropileno-g-PCL que se muestra en la Figura 6.20 (Acik, 2018).

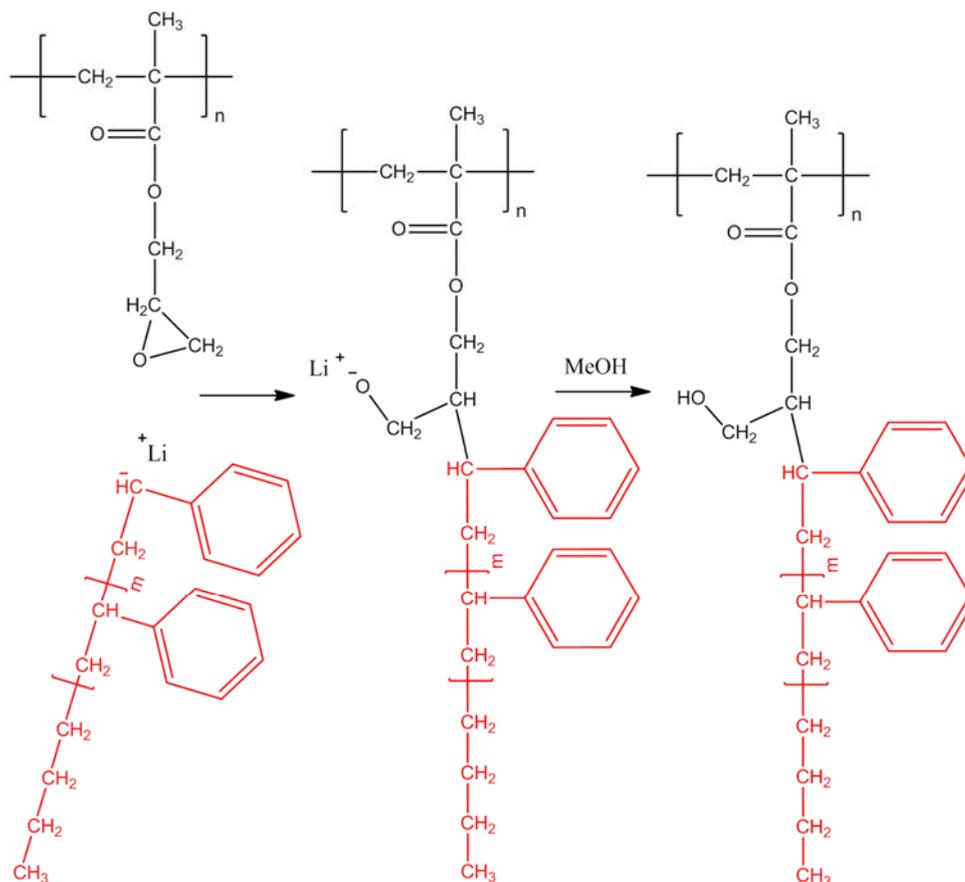


Figura 6.19. Esquema de la síntesis de un copolímero de injerto poli(glicidilmetacrilato-g-poliestireno) mediante la estrategia "grafting to".

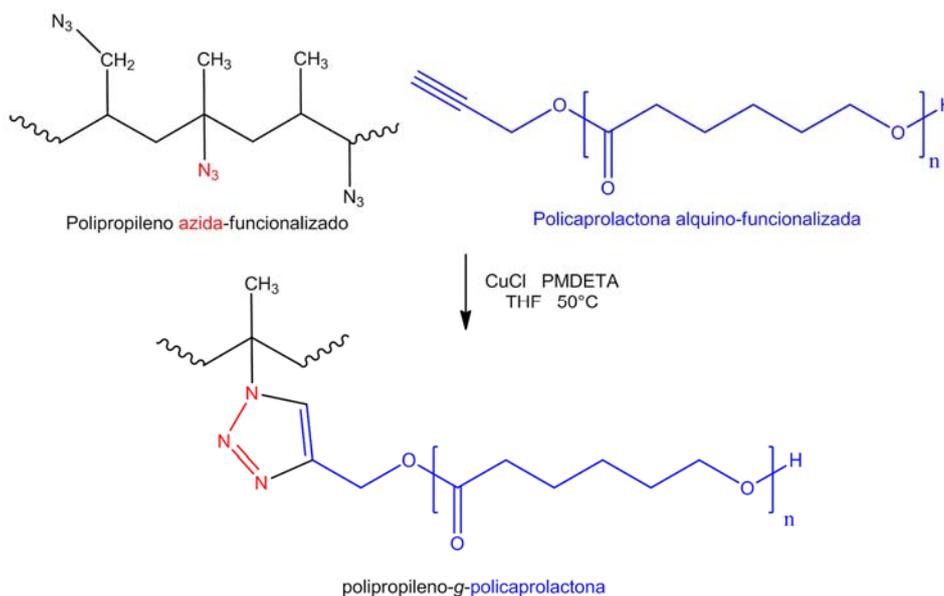


Figura 6.20: Obtención de un polímero de injerto polipropileno-g-policaprolactona a través de la estrategia "grafting to" empleando "click chemistry".

Por otro lado, el "grafting from" se logra tratando un polímero con algún método para generar sitios de iniciación para una reacción de polimerización sobre la cadena principal, a continuación, se realiza el crecimiento de las ramificaciones por polimerización. Uno de los ejemplos más conocidos de un polímero de injerto obtenido de esta manera es el poliestireno de alto impacto (HIPS), el cual se logra por polimerización radical de estireno en presencia de polibutadieno, dando como resultado un polímero ramificado como se muestra en la Figura 6.21.

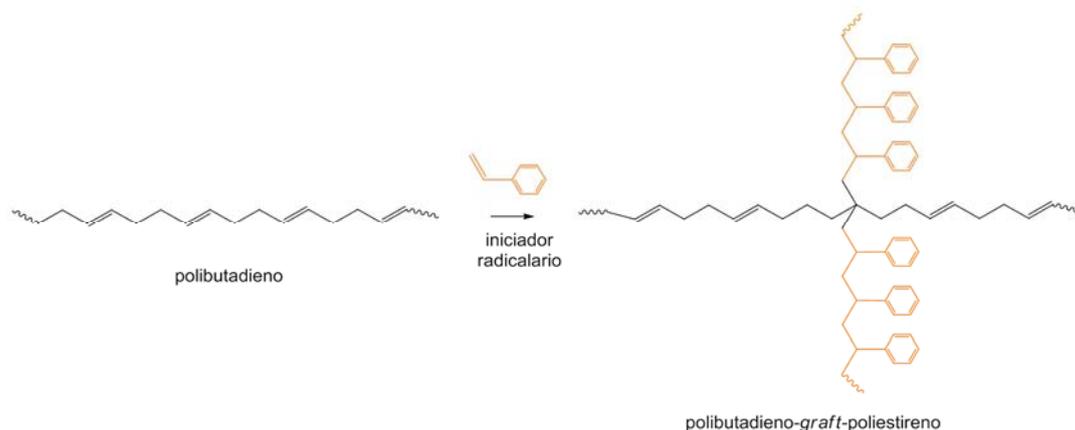


Figura 6.21: Representación esquemática de la síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS).

Con el desarrollo que han tenido las técnicas de polimerización radical controlada en el último tiempo, también estos métodos han sido utilizados en la preparación de polímeros de injerto. En estos casos, es común la incorporación del grupo funcional adecuado a la cadena polimérica, el cual actuará posteriormente como iniciador de la formación de las cadenas laterales utilizando el método de polimerización adecuado. En la Figura 6.22 se presenta como ejemplo la obtención de un copolímero de injerto desde celulosa, en el cual se utilizó la técnica de ATRP para el crecimiento de las cadenas injertadas de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) desde la cadena principal del polisacárido (Meng, 2008).

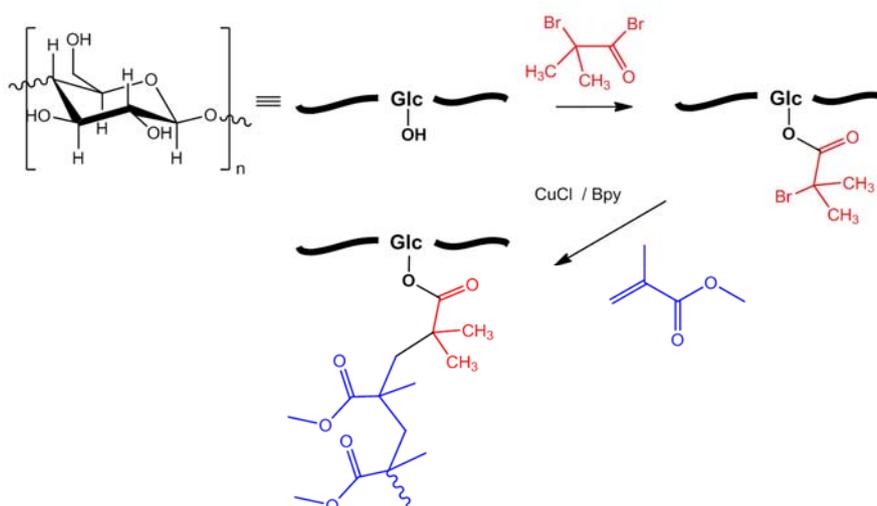


Figura 6.22. Obtención de un polímero de injerto celulosa-g-PMMA empleando la técnica de ATRP.

Reacciones de degradación

La degradación de un polímero es un cambio en las propiedades del mismo bajo la influencia de uno o más factores ambientales, como el calor, la luz, los productos químicos o cualquier fuerza aplicada. El cambio en las propiedades se debe a menudo a un cambio en la estructura física y/o química de la cadena del polímero, lo que a su vez conduce a una disminución de su peso molecular. Los procesos por los cuales los polímeros pueden sufrir degradación son térmicos, mecánicos, hidrolíticos, químicos, biológicos, fotolíticos, ultrasonidos, contaminación por contacto, radiolíticos y activación por lodos. La susceptibilidad de un polímero a la degradación depende del tipo de polímero, morfología, tamaño molecular y las condiciones a las que es sometido. A su vez, estos procesos pueden ser no deseados, o bien pueden ser llevados adelante de manera intencional o controlada.

Hoy en día, varios materiales poliméricos están disponibles comercialmente y se utilizan en muchas aplicaciones como recubrimientos protectores, materiales de ingeniería civil, compuestos aeroespaciales, en la industria automotriz y marina, entre otros campos, donde la durabilidad de los materiales es un factor clave. En estas aplicaciones, los cambios en las propiedades de los polímeros (degradación) es no deseado, como aquellos que se dan durante su procesamiento para la creación de productos, o durante el empleo de estos productos en servicio y que afectan su correcto desempeño. Un ejemplo son los procesos de termo-oxidación que se dan en las poliolefinas durante los procesos de inyección o extrusión, en los que se somete al polímero a condiciones de alta temperatura y presión con el fin de lograr una viscosidad del material adecuada para su procesamiento. Una de las reacciones involucradas en estos es la escisión aleatoria de las cadenas por efecto mecánico, la cual reduce el peso molecular de los polímeros. Además, por efecto de la temperatura, se producen radicales libres que también pueden dar inicio a la degradación oxidativa al entrar en contacto con oxígeno (Rychlý, 2016; Singh, 2008). Una representación simplificada para el caso del polietileno se representa en la Figura 6.23 (Gardette, 2013). Por esto, en la industria del plástico las resinas comerciales siempre se reciben con antioxidantes incorporados previamente con el fin de inhibir este proceso. Por otro lado, uno de los factores ambientales que más afecta a los polímeros es la radiación solar dado que provoca fenómenos de fotodegradación debido a la formación de radicales libres en su superficie por acción de la radiación UV, los cuáles son extremadamente activos atacando las estructuras poliméricas. Para que sea eficaz, la luz debe ser absorbida por el sustrato (polímero). Así, la existencia de grupos cromóforos en las macromoléculas es un requisito previo para el inicio de cualquier reacción fotoquímica que conduzca a la fotodegradación, la que puede ocurrir en ausencia de oxígeno (rotura de cadena o entrecruzamiento) o en presencia del mismo (fotooxidación). Así, moléculas con anillos aromáticos o enlaces químicos capaces de absorber luz UV son propensas a ser fotodegradadas (Yousif, 2013; Nikafshar, 2017).

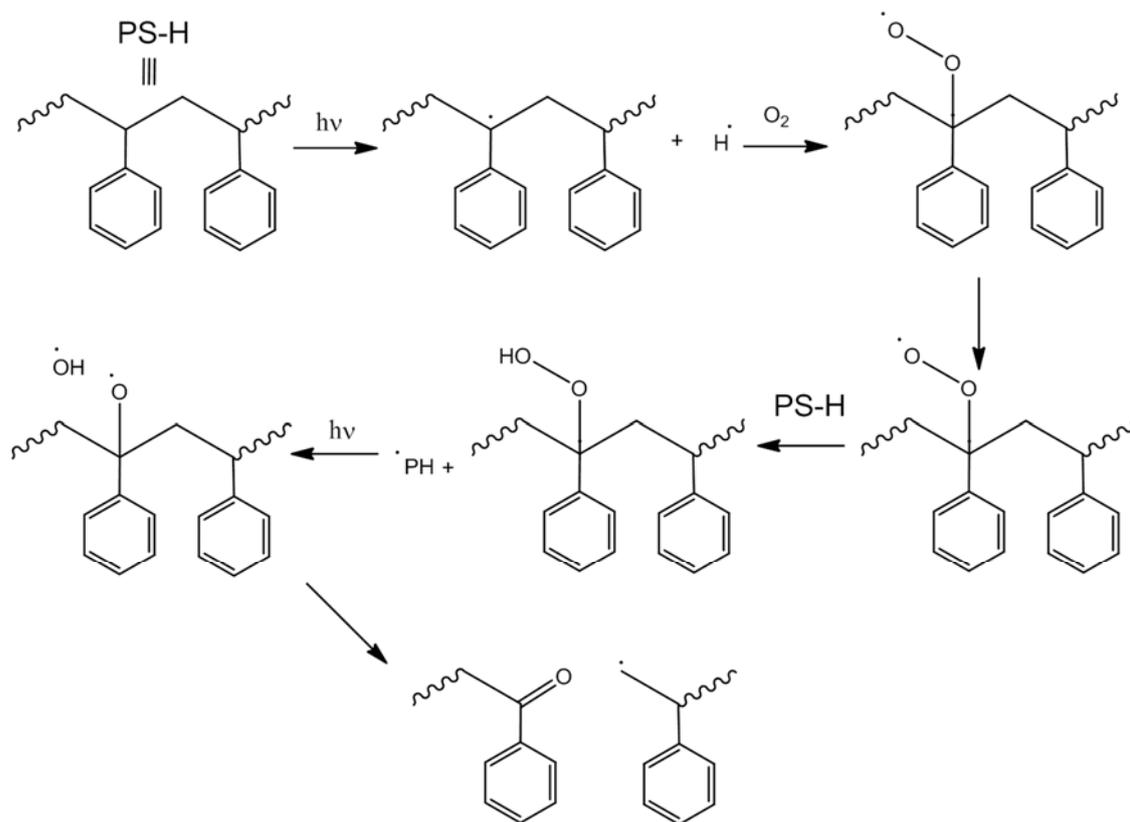


Figura 6.24. Mecanismo de degradación foto-oxidativas de poliestireno. PS-H representa al poliestireno, mientras que PS• representa a un polímero radical luego de la abstracción de un radical H del polímero.

En muchas ocasiones, el proceso de degradación es buscado intencionalmente, como son los casos de los materiales biodegradables, o la reducción deliberada del peso molecular de un polímero en el reciclaje terciario de los mismos. La PCL, ya tratada en este libro, es un polímero ampliamente utilizado en la fabricación de biomateriales degradables y en desarrollos de envases sustentables debido a sus propiedades de biodegradabilidad. Los polímeros que contienen grupos éster, como PCL, son susceptibles de degradación por hidrólisis. Esto puede proceder a través de vías químicas o enzimáticas, con una cinética variable para cada mecanismo que ocurre bajo diferentes condiciones. Los pasos de la biodegradación de la PCL en un sistema "in vivo" se presentan de forma general en la Figura 6.25. La escisión de cadena aleatoria no enzimática se ha descrito como un impulsor dominante de la degradación de este polímero, y puede proceder a través de la hidrólisis de éster catalizada tanto por ácido como por base. No obstante, aunque el mecanismo de hidrólisis no enzimática sea el predominante, una amplia variedad de enzimas, como esterasas y lipasas, también pueden participar en la degradación mediante hidrólisis enzimática. Todas las vías anteriores contribuyen a la disminución gradual del peso molecular del polímero y, una vez que este ha disminuido a menos de 10 kDa, se continúa con la degradación intracelular a través de la fragmentación completa del polímero en los fagosomas de los macrófagos y las células gigantes, donde el único metabolito

que se produce es el ácido 6-hidroxil caproico, que a su vez entra en el ciclo del ácido cítrico y se elimina del organismo (Yamamoto, 2001). Por lo tanto, las tasas de degradación "in vivo" parecen estar gobernadas en gran medida por las vías hidrolíticas más lentas antes mencionadas, y la degradación intracelular proporciona una eliminación rápida de los fragmentos de polímeros residuales (Bartnikowski, 2019).

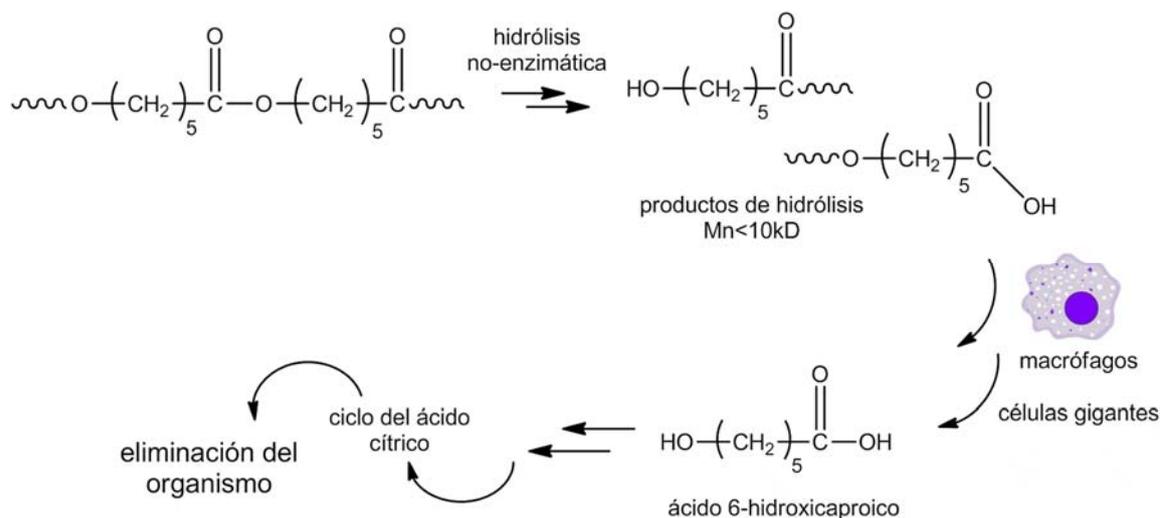


Figura 6.25: Esquema simplificado del mecanismo de biodegradación "in vivo" de la PCL.

Los desechos generados por el uso de materiales poliméricos son un desafío para toda la sociedad. En la actualidad, el método de eliminación de los desechos plásticos se centra principalmente en su almacenamiento y disposición final o incineración, no utilizando la energía o materiales contenidos en ellos. En este contexto, crece cada vez más la exigencia social sobre la implementación de una economía circular de plásticos, que tiene como a uno de sus ejes principales el empleo de procesos de reciclaje. Dentro de estos procesos, los métodos químicos (reciclado químico o terciario) pueden permitir la recuperación de productos químicos puros, útiles para la producción de polímeros reciclados de calidad virgen, así como nuevos productos químicos. El reciclado químico se puede realizar por descomposición térmica o por depolimerización, dentro de los cuales existen diferentes variantes a llevar adelante (Fuentes, 2020).

Las poliolefinas en general son tratadas mediante uno de los procesos de descomposición térmica denominado pirólisis o craqueo térmico, en el que los polímeros se descomponen en hidrocarburos básicos mediante calentamiento en ausencia de oxígeno a temperaturas superiores de 800°C. Posteriormente, al ser sometidos a un proceso de destilación, pueden separarse en productos que van desde cera pesada y aceites, hasta aceites livianos y gases. Los rendimientos de la pirólisis se pueden mejorar con el agregado de catalizadores adecuados que promuevan la reacción de craqueo (pirólisis catalítica), que permite bajar la temperatura y el tiempo de reacción. Los componentes más importantes que se obtienen de este proceso son tres fracciones: sólida (carbono o coque), líquida (alquitrán, aceites) y una fracción gaseosa. La proporción en la que se obtienen cada una de las posibles fracciones (sólida, líquida y gaseosa)

depende de una serie de variables como la temperatura, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, el tamaño de partícula del sólido a degradar, entre otros. Por otra parte, los procesos de depolimerización han ganado una particular atención en los últimos años. La depolimerización es una categoría especial de degradación, en la cual se convierte el polímero en un monómero, en una mezcla de monómeros u oligómeros, que por lo general se logra con alta temperatura (térmica) o agentes hidrolíticos (química). Un caso muy destacado es la depolimerización del PET, el cual al ser un poliéster lineal es vulnerable a la escisión de la cadena por solvólisis involucrando la ruptura del enlace C-O de la cadena principal. Esto puede lograrse por degradación hidrolítica en condiciones ácidas o básicas, por metanólisis (reacción con metanol líquido o gaseoso para dar dimetiltereftalato), o por glicólisis. En la Figura 6.26 se representa la glicólisis del PET, proceso que consiste en el calentamiento (alrededor de 190-240°C) del polímero en presencia de un exceso de etilenglicol, que da mayoritariamente bis-hidroxiethyltereftalato (BHET) como producto, con algunos restos de oligómeros de bajo peso molecular.

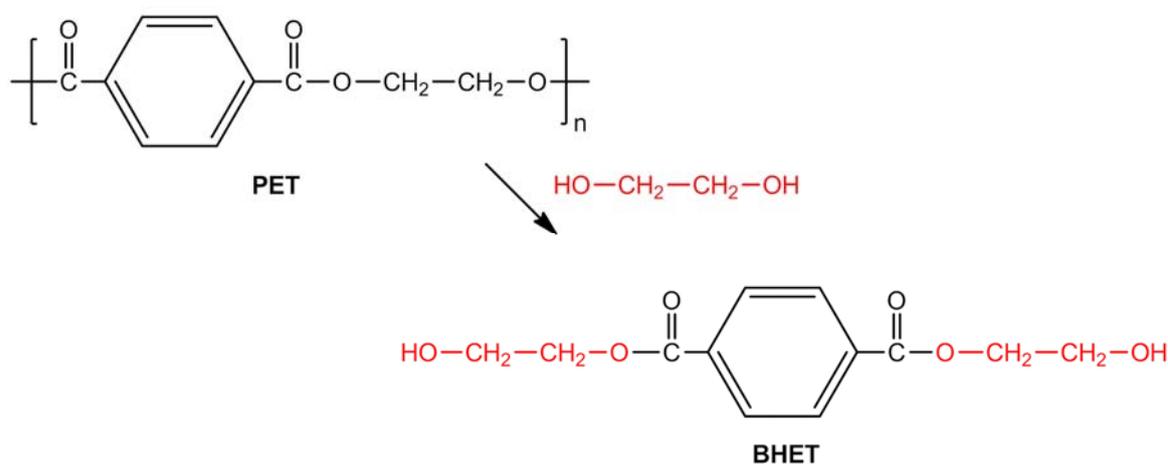


Figura 6.26: *Reacción de glicólisis del PET.*

Los ejemplos presentados muestran que tanto el desarrollo de polímeros biodegradables como los procesos de reciclaje terciario de polímeros son un conjunto de tecnologías en continuo desarrollo en la actualidad, ya que otorgan la posibilidad de reducir de manera segura y efectiva una parte de los desechos plásticos al evitar los procesos de disposición final o convertirlos en productos que pueden ser ampliamente utilizados en diversas industrias.

Referencias

- Acik, G., Sey, E., & Tasdelen, M. A. (2018). Polypropylene-based graft copolymers via CuAAC click chemistry.. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.12, No.5, 418–428
- Balderrama, C. I. P. (2013). Funcionalización Mediante Grupos Sulfónicos de Copolímeros en Bloque y Radiales de Poli (estireno-butadieno-estireno) SBS".

- Bartnikowski, M., Dargaville, T. R., Ivanovski, S., & Hutmacher, D. W. (2019). Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment. *Progress in Polymer Science*, 96, 1-20.
- Fuentes, C. A. (2020). *Reciclado terciario de residuos plásticos: craqueo catalítico y glicólisis* (Tesis Doctoral en SEDICI).
- Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J. L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S. (2013). Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2383-2390.
- Gauthier, M. A., Gibson, M. I., & Klok, H. A. (2009). Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1), 48-58.
- Liang, L., & Astruc, D. (2011). The copper (I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(23-24), 2933-2945.
- Lunn, D. J., Discekici, E. H., Read de Alaniz, J., Gutekunst, W. R., & Hawker, C. J. (2017). Established and emerging strategies for polymer chain-end modification. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(18), 2903-2914.
- Meng, T., Gao, X., Zhang, J., Yuan, J., Zhang, Y., & He, J. (2009). Graft copolymers prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cellulose. *Polymer*, 50(2), 447-454.
- Nikafshar, S., Zabihi, O., Ahmadi, M., Mirmohseni, A., Taseidifar, M., & Naebe, M. (2017). The effects of UV light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic UV absorber. *Materials*, 10(2), 180.
- Peruzzo, P. J. (2009). *Síntesis, caracterización y aplicaciones de híbridos acrílico-poliuretánicos y nanocompuestos poliméricos coloidales* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de La Plata).
- Rychlý, J., & Rychlá, L. (2016). Polyolefins: From Thermal and Oxidative Degradation to Ignition and Burning. In *Polyolefin Compounds and Materials* (pp. 285-314). Springer, Cham.
- Singh, B., & Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer degradation and stability*, 93(3), 561-584.
- Vargantwar, P. H., Brannock, M. C., Tauer, K., & Spontak, R. J. (2013). Midblock-sulfonated triblock ionomers derived from a long-chain poly [styrene-b-butadiene-b-styrene] triblock copolymer. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(10), 3430-3439.
- Simonazzi, T., De Nicola, A., Aglietto, M., Ruggeri, G. Chapter 7 - Functionalized Polyalkenes, en *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Editores: Geoffrey Allen, John C. Bevington, , Pergamon, (1989), Pages 133-158, ISBN 9780080967011,
- Helgerud, T., Gåserød, O., Fjæreide, T., Andersen, P.O., Larsen, C.K. Chapter 4: Alginates, 50-69, en *Food stabilizers, thickeners and gelling agents*. Editor: Imeson, A. (2010) United Kingdom: Wiley-Blackwell.
- Yamamoto, M., Ikada, Y., & Tabata, Y. (2001). Controlled release of growth factors based on biodegradation of gelatin hydrogel. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 12(1), 77-88.

Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. *SpringerPlus*, 2(1), 1-32.

Zhang, H., & Ruckenstein, E. (1998). Graft, block- graft and star-shaped copolymers by an in situ coupling reaction. *Macromolecules*, 31(15), 4753-4759.