

DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN POLÍMEROS ANFIFÍLICOS ZWITTERIÓNICOS

Zabala, Guadalupe; Peruzzo, Pablo J.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP-CONICET CCT La Plata, Diag. 113 y Calle 64, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

quaada.z@gmail.com

PALABRAS CLAVE: copolímeros zwitteriónicos, copolímeros fumáricos, recubrimientos antiincrustantes.

SYNTHESIS OF AMPHIPHILIC ZWITTERIONIC POLYMERS FOR COATING DEVELOPMENT

KEYWORDS: zwitterionic copolymers, fumaric copolymers, antifouling coatings.

La bioincrustación ("biofouling"), como la adsorción no específica de proteínas, la adhesión de microorganismos y la formación de biopelículas, es uno de los fenómenos más importantes que afecta desde biosensores, dispositivos médicos implantados, sistemas de administración de medicamentos, membranas de separación y hasta la superficie de los cascos de los barcos. El empleo de recubrimientos poliméricos que tengan la capacidad de evitar la formación de biopelículas aparece como una estrategia muy versátil para proteger a estas superficies. En este sentido, los copolímeros anfifílicos zwitteriónicos han emergido como una alternativa promisoriosa para reducir la bioadhesión a las mismas donde existe un gran campo para explorar nuevas composiciones y profundizar en la comprensión de las variables que determinan la relación entre sus propiedades y comportamiento [1,2,3]. Así, el presente trabajo presenta la obtención de nuevos copolímeros que combinan grupos zwitteriónicos con los grupos provenientes de monómeros vinílicos y fumáricos, para desarrollar un recubrimiento con altas prestaciones de potencial aplicación masiva para lograr superficies con un comportamiento antiincrustante.

Se sintetizaron copolímeros basados en metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo (DMAEMA), fumarato de di(2-octilo) (FDO) y benzoato de vinilo (VB), mediante polimerización radicalaria en solución (tolueno o THF, 70°C, AIBN o MAIB) partiendo de diferentes composiciones de los monómeros en la mezcla de reacción. Las principales características de los copolímeros obtenidos se muestran en la Tabla 1. En base a la relación relativa de las áreas de las señales ¹H-RMN (Figura 1A) características de las unidades monoméricas (4,9 ppm: metino en FDO; 4,1 ppm: metileno en DMAEMA; 7.7 ppm: anillo aromático en VB) fue posible calcular la composición de los monómeros en los polímeros (F). En la misma puede observarse que para la serie FD, independientemente de f(FDO) en la mezcla de reacción, se obtuvieron copolímeros con alto contenido de DMAEMA. La inclusión de BV en la mezcla de reacción permite un mayor ingreso del monómero FDO, disminuyendo el contenido de DMAEMA en los copolímeros producidos.

Posteriormente, algunos polímeros seleccionados en base al contenido de DMAEMA y rendimiento de la reacción (FD4 y FDB2) fueron derivatizados empleando propanosulfona (THF, 48hs, 40°C), logrando la modificación de los grupos amino terciarios de DMAEMA presente en los copolímeros, obteniéndose los copolímeros FDS4 y FDBS2 conteniendo grupos sulfobetaina pendientes a la cadena polimérica, lo cual fue confirmado por FTIR como se muestra en la Figura 1B (1646 cm⁻¹: nC-N⁺; 1190 cm⁻¹: nS=O). Se realizaron determinaciones del ángulo de contacto al agua de películas de los materiales seleccionados y sus derivados obtenidas sobre superficies de vidrio empleando la técnica "solvent casting". Se observó una disminución del ángulo de contacto (aumento de hidrofiliidad) luego de la derivatización. Los resultados obtenidos muestran que es posible obtener este tipo de estructura con contenido variable de grupos zwitteriónicos de una manera sencilla, resultando ser materiales muy prometedores para la aplicación buscada.

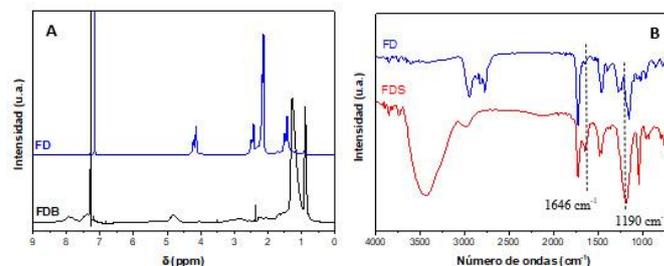


Figura 1. A: Espectros ¹H-RMN representativos de los copolímeros FD y FDB. B: Espectros FTIR representativos de los polímeros antes y después de su derivatización para introducir grupos zwitteriónicos

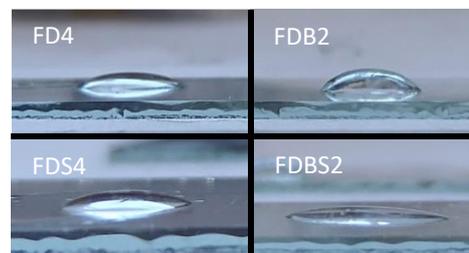


Figura 2. Ángulo de contacto al agua de las películas obtenidas por "solvent casting"

Tabla 1. Polímeros sintetizados en este trabajo

Muestra	f(FDO)	f(DMAEMA)	f(VB)	t(h)	Iniciador	Solvente	R%	F(FDO)	F(DMAEMA)	F(BV)
FD1	0.38	0.62	-	20	AIBN	Tolueno	39	0.01	0.99	-
FD2	0.25	0.75	-	20	AIBN	Tolueno	43	0.01	0.99	-
FD3	0.50	0.50	-	4	AIBN	Tolueno	27	0.03	0.97	-
FD4	0.25	0.75	-	4	AIBN	Tolueno	61	0.01	0.99	-
FDB1	0.40	0.20	0.40	4	AIBN	Tolueno	4	0.39	0.18	0.43
FDB2	0.38	0.21	0.40	20	MAIB	THF	26	0.41	0.09	0.5

[2] Bengani, P.; Kou, Y.; Asatekin, A. (2015). Zwitterionic copolymer self-assembly for fouling resistant, high flux membranes with size-based small molecule selectivity, *Journal of Membrane Science* (493), 755-765.

[3] Lin, X.; Jain, P.; Wu, K.; Hong, D.; Hung, H.C.; O'Kelly, M.B.; Jiang, S.

(2018). Ultralow fouling and functionalizable surface chemistry based on zwitterionic carboxybetaine random copolymers, *Langmuir* (35), 1544-1551.