

Materiales inteligentes

Un presente impactante, un futuro desafiante para la ciencia de los polímeros

Por **Miriam Strumia**
mcs@fcq.unc.edu.ar

Un material inteligente es aquel capaz de responder a estímulos externos cambiando alguna de sus propiedades. La creación de materiales sintéticos, capaces de responder a estímulos externos de una manera controlable y predecible, representa retos importantes tanto a nivel científico como tecnológico. Sin lugar a dudas, la madre naturaleza ofrece claros ejemplos que catalizan la inspiración hacia el diseño de nuevos materiales. Desafíos particulares se encuentran en la imitación a sistemas biológicos, donde son necesarios gradientes estructurales y de composición en varias escalas de longitud, para observar comportamientos determinados. Como ejemplos característicos, podemos citar la rotación de los girasoles en dirección al sol por un efecto "fototrópico", el cambio de color de la piel de los camaleones por reordenamiento de los cristales dentro de las células especializadas de su piel y el caso de la planta Mimosa Púdica que colapsa rápidamente cuando es tocada o la *Dionaea Muscipula*, que se cierra atrapando insectos (1).

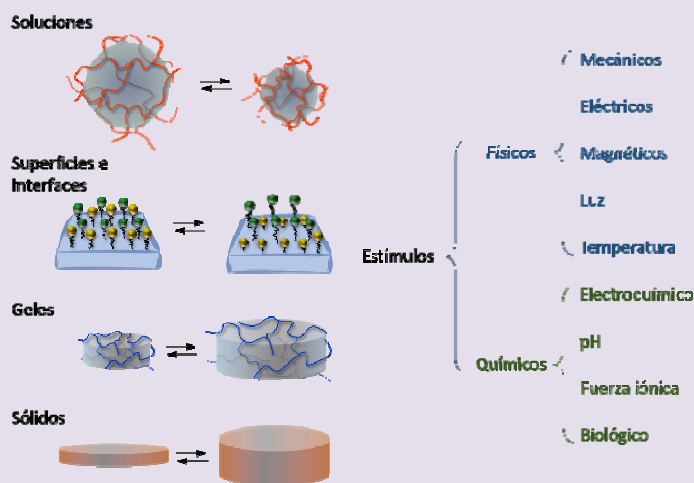


Figura 1: Representación esquemática de los cambios dimensionales de materiales poliméricos inteligentes frente a estímulos físicos o químicos.

Particularmente, los polímeros pueden dar lugar a este tipo de materiales, pudiendo responder con un cambio físico o químico a diversos estímulos de su entorno, tales como temperatura, pH, fuerza iónica, luz, campo eléctrico, magnético, entre otros. Estos materiales

pueden ser diseñados para responder a más de un estímulo a la vez, dando la posibilidad a una amplia variedad de respuestas (2-6). Estos estímulos pueden provocar cambios dimensionales o en su forma y en algunas propiedades mecánicas como rigidez/flexibilidad, opacidad, porosidad, etc. (Figura 1).

Dependiendo de la forma final en que se presentan, como gel, nanopartícula, película, soporte rígido, etc., los materiales inteligentes tienen un gran potencial de aplicaciones en un amplio rango de tecnologías modernas basadas en técnicas cromatográficas, optoelectrónica, liberación controlada de fármacos, envases, biosensores, entre otras.

Para la obtención de un material inteligente, es de crucial importancia lograr una alta eficiencia en la respuesta reversible de los polímeros usados y, de esta forma, poder trasladar rápidamente este material a una aplicación en particular. En este sentido, es de gran importancia en todos estos casos, el criterio a usar para la elección de los monómeros, el grado de entrecruzamiento, los grupos funcionales presentes y la forma final necesaria del material polimérico. Muchas veces, estos objetivos se logran con la combinación de más de un polímero o de otro tipo de material, como inorgánico o biológico, dando origen a los materiales híbridos. Es importante tener en cuenta que el incremento en la complejidad del material limita su posibilidad de comercialización. Además, aunque muchos polímeros y materiales híbridos han sido investigados con alto potencial de uso, aquellos con propiedades versátiles o manejables, que puedan proporcionar una plataforma para múltiples aplicaciones y propiedades nuevas o mejoradas, tienen un futuro aún más promisorio.

Las metodologías sintéticas más recientemente desarrolladas buscan procedimientos simples, que permitan lograr polímeros bien definidos, con una organización estructural predecible. Entre los procedimientos más usados, se puede mencionar a las polimerizaciones a radicales libres controladas (living free-radical polymerizations) como polimerización por transferencia radical atómica, ATRP, o polimerización por adición fragmentación y transferencia de cadena reversible, RAFT, reacciones de acoplamiento controladas o autoensamblado supramolecular.

Una clase de materiales inteligentes que ocupan un lugar preponderante, son los hidrogeles. Con el incremento en el conocimiento de la química orgánica, han sido desarrollados una gran variedad de hidrogeles inteligentes. En estos casos, la presencia de grupos funcionales específicos, así como el manejo de dominios hidrofóbicos/hidrofílicos, permite conferir cambios importantes en las propiedades de estos materiales, otorgándoles la capacidad de reaccionar frente a estímulos específicos como el pH, la temperatura o la fuerza iónica, entre otros. Un cambio inmediato en su hinchamiento o viscosidad u otras propiedades mecánicas, le proporciona interesantes aplicaciones y, si además, se puede modular su capacidad de contener o liberar un fármaco específico y posteriormente biodegradarse, resultan materiales ideales para ser usados como matriz de liberación controlada. Como otro ejemplo, mediante la incorporación de un hidrogel a una válvula que controle el flujo de agua, puede asociarse el equilibrio de hinchamiento del gel en contacto con el suelo. Debido a que el hidrogel estará en equilibrio con la humedad del suelo, si la humedad disminuye, el hidrogel colapsa o contrae permitiendo la apertura del flujo de agua,

mientras que, cuando la humedad sea suficientemente alta, el hidrogel se expande, cerrando e impidiendo el flujo de agua (7) (Figura 2).

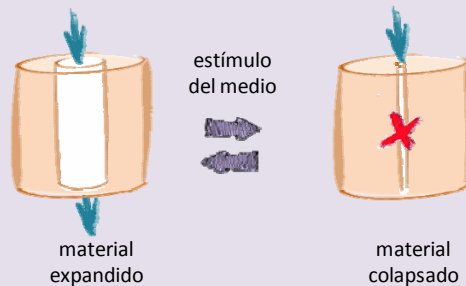


Figura 2: Material inteligente usado en una válvula, antes y después del estímulo.

Aunque hay un número importante de polímeros que responden a estímulos, uno de los polímeros más estudiado por las características termosensibles es el poli (N-isopropilacrilamida) poli (NIPAm) y sus derivados. El mismo, ha sido usado para recubrir otros materiales, dando lugar a la formación de sistemas en capas o "core-shell", los cuales han sido muy estudiados en aplicaciones analíticas y biológicas. Conociendo las características funcionales que se requieren para obtener materiales sensibles a la temperatura y el manejo de la relación entre dominios hidrofílicos/hidrofóbicos, en los últimos años se ha trabajado en la obtención de nanogeles inteligentes (Figura 3) dada la conveniencia de su aplicación en nanomedicina. Este tipo de materiales, sufren una contracción de su tamaño a temperaturas cercanas a los 37 °C, lo cual les confiere ventajas adicionales para su aplicación en el transporte de fármacos (8).

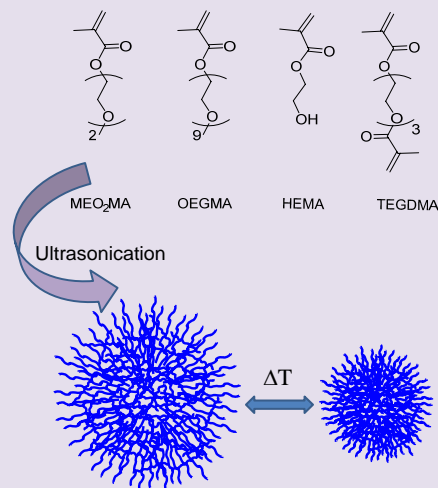


Figura 3: Nanogeles termosensibles, formados a partir de MEO₂MA: 2-(2-metoxietoxi) etilmetacrilato, OEGMA: oligo etilenglicolmetacrilato, HEMA: hidroxietilmetacrilato y TEGDMA: trietilenglicoldimetacrilato (agente entrecruzante).

La modificación de superficies con polímeros inteligentes en combinación con otras moléculas o nanopartículas, mediante diferentes metodologías, son muy importantes para el diseño de dispositivos miniaturizados y sensores implantables (9).

Manejando niveles más sofisticados de diseño y como desarrollo más novedoso, se pueden mencionar a aquellos sistemas que tienen la propiedad de "memoria de forma". Los materiales con memoria de forma (MMF), son un tipo particular de sistemas inteligentes, que tienen la habilidad de recuperar su forma original por efecto de un estímulo externo, después de haber sido deformados y fijados en otra forma de manera temporaria, tal como se muestra en la Figura 4.

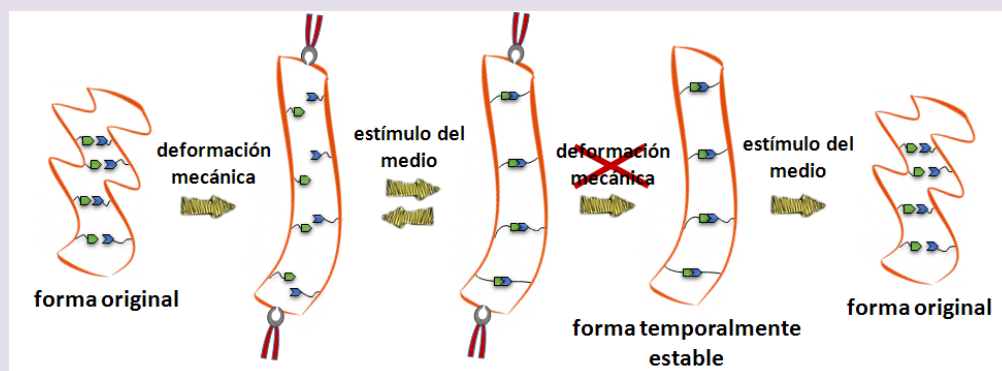


Figura 4: Un material con memoria de forma, muestra un comportamiento reversible frente a un estímulo externo.

Las propiedades de los MMF pueden ser modificadas de acuerdo a los requerimientos, utilizando materiales compuestos o modificando el proceso de síntesis. Además, existen MMF que son biodegradables, biocompatibles y tienen gran potencial para ser usados en dispositivos médicos inteligentes y biológicos (10). La composición y estructura de los MMF abarca co-polímeros en bloque, polímeros entrecruzados químicamente, polímeros interpenetrados (IPN), mezclas poliméricas, materiales compuestos y redes poliméricas supramoleculares.

Otra característica importante a tener en cuenta y, como parte de otras de las metodologías posibles a manejar para la obtención de materiales inteligentes, son su arquitectura y los procesos de dendronización. Específicamente, los polímeros dendronizados y dendrímeros juegan un rol relevante otorgado por la presencia de multiramificaciones y multifuncionalidad. El uso de este tipo de polímeros como unidades estructurales, permite obtener una nueva variedad de materiales. Su tamaño, forma y funcionalidad controlada, su habilidad para autoensamblarse, su compatibilidad con otras unidades reactivas como DNA y nanotubos, así como su capacidad de combinarse con compuestos orgánicos e inorgánicos, le confiere a los mismos un importante rol como módulos fundamentales para la síntesis a nanoescala. Es por ello, que el uso de moléculas dendríticas o dendrímeros como unidades estructurales para la rápida construcción de nanoarquitecturas controladas, abre una nueva visión en la ciencia de los materiales.

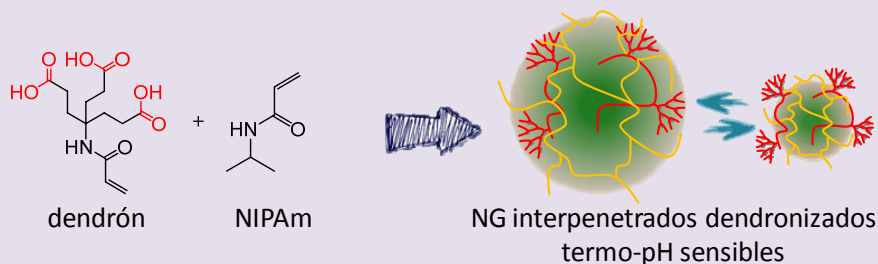


Figura 5: Nanogel dendronizado basado en poli (NIPAm)

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la síntesis de dendrímeros es dificultosa y costosa. Es por esta razón, que una buena alternativa para mantener el efecto dendrítico, pero en forma más rápida y eficiente, es la obtención de dendrones y el uso de los mismos en la modificación química de polímeros u otro tipo de sustratos.

Particularmente, los diferentes trabajos de investigación, han permitido observar, entre otras propiedades, el efecto de la dendronización sobre matrices poliméricas, demostrándose que la misma induce cambios en las propiedades del sustrato provocando un marcado cambio del volumen hidrodinámico o en la solubilidad. En aquellos casos que están presentes grupos funcionales iónicos o dominios moleculares hidrofóbicos/hidrofilicos, se pueden observar cambios morfológicos desencadenados por un cambio en el pH o temperatura del medio, respectivamente.

La incorporación de estructuras dendríticas sobre soportes poliméricos, es un medio eficaz para amplificar el número de grupos funcionales y generar nanocavidades a lo largo de la superficie polimérica, y extender el efecto dendrítico a diferentes matrices (11). Inspirados en estos principios, se han desarrollado nanogeles basados en poli(NIPAm) dendronizado, impartiendo al material final capacidad de respuesta a la temperatura, debido a la presencia de NIPAm, y al pH, como consecuencia de la presencia de grupos ionizables carboxílicos en el resto dendrítico. La Figura 5 muestra el material inteligente sintetizado (12).

Este trabajo representa una primera aproximación al desarrollo de materiales nanométricos inteligentes que combinan respuesta térmica y al pH con efecto dendrítico.

La relación estructura-propiedad de los sistemas poliméricos, brindan las bases para el desarrollo de materiales inteligentes con respuesta a estímulos múltiples. El éxito hacia la obtención de un material inteligente, requiere del criterio aplicado al diseño sintético que combina la elección de los grupos funcionales presentes en el polímero, su disposición, flexibilidad y conformación final de las cadenas en el material a usar. Sin lugar a dudas, estamos frente a desafíos importantes, que sólo podrán afrontarse con la conjunción y el sinergismo de los conocimientos en química orgánica, química de los polímeros y la ciencia de los materiales.

Bibliografía

- 1- J. Teyssier *et al.* Nature Communications 6, (2015), 6368
- 2- E. Ayano *et al.*, Colloid Surf. B 99 (2012) 67.
- 3- C. Thomas *et al.*, Biomacromolecules 13 (2012) 2781.
- 4- M.A. Nash *et al.*, ACS Nano 6 (2012) 6776.
- 5- A. Dedinaite *et al.*, Soft Matter 6 (2010) 2489.
- 6- Z. Li *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014), 24, pp 22166–22173.
- 7- M. Romero. Investigador Conicet y Docente FCQ. UNC
- 8- C. Biglione. Tesis doctoral en curso. Facultad de Ciencias Químicas. UNC
- 9- C. Contreras. Tesis doctoral en curso. Facultad de Ciencias Químicas. UNC
- 10- A. Wolfel Sanchez. Tesis doctoral en curso. Facultad de Ciencias Químicas. UNC
- 11- D. Garcia Schejtman. Tesis doctoral en curso. Facultad de Ciencias Químicas. UNC
- 12- G. Rimondino. Tesis doctoral en curso. Facultad de Ciencias Químicas. UNC

EQUIPO: La Prof. Dra. Miriam Strumia es Directora del **LaMaP (Laboratorio de Materiales Poliméricos)**; docente del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC, e integrante del Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV) de CONICET-UNC.

Otros integrantes de LaMaP son: Dra. Cecilia Álvarez; Dra. Marisa Martinelli; Dr. Cesar Gómez; Dr. Marcelo Romero; Dr. Facundo Mattea, Dra. Verónica Brunetti; Dra. Jimena Mora; Dra. Florencia Torres; Dra. Lydia Bouchet; Dr. Agustín González; Lic. Guido Rimondino; Lic. Cintia Contreras; Lic. Eliana Farías; Lic. Catalina Biglione; Lic. David García; Lic. Alexis Wolfen; Est. Anabella Rosso; Est. Franciso Figueroa; Est. Martín Juárez Data.