



Síntesis y polimerización de bismacromonómeros de polietilenglicol

Jesús Contreras*, Dimas Medina y Francisco López-Carrasquero

Grupo de Polímeros ULA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

(*) jeco@ula.ve

Recibido: 06/08/2014

Revisado: 13/10/2014

Aceptado: 28/10/2014

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis de un bismacromonómero de polietilenglicol (PEG) mediante la reacción de esterificación de polietilenglicoldiol (PEG diol) con cloruro de acrililo. La eficacia de la incorporación de los grupos acrililo como extremos de cadena polimerizables, se evaluó mediante las espectroscopias FTIR y de RMN-¹H. Posteriormente, se realizó la síntesis de redes homopoliméricas y además el bismacromonómero fue copolimerizado con acrilamida (AAm) y ácido acrílico (AAc). La estabilidad térmica, el grado de hinchamiento y las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas de las redes poliméricas obtenidas fueron analizadas. La estabilidad térmica de la red de PEG fue más alta que la del PEG diol y la del bismacromonómero; y el índice de hinchamiento de la red dependió de la polaridad del solvente utilizado. La red de PEG hinchó considerablemente en solventes polares como el agua y ligeramente polares como el cloroformo y la dimetilformamida y no hinchó en solventes apolares.

Palabras clave: Bismacromonómeros; polietilenglicol; redes poliméricas.

Abstract

Polyethylene glycol bismacromonomer was obtained by the esterification reaction of polyethylene glycol diol with acryloyl chloride. The effective incorporation of the polymerizable end acryloyl groups was assessed by FT-IR and ¹H-NMR. Subsequently, it was performed the synthesis of homopolymeric networks and furthermore the bismacromonomer was copolymerized with acrylamide (AAm) and acrylic acid (AAc). The thermal stability, the degree of swelling and the network hydrophilic and hydrophobic interactions were evaluated. The thermal stability of the network of PEG was higher than that of PEG diol and the bismacromonomer; and the swelling ratio of the network depended on the solvent polarity used. The polyethylene glycol networks swelled considerably in polar solvents as water and slightly polar solvents as chloroform and dimethylformamide and not swelled in apolar solvents.

Keywords: Bismacromonomers; poly(ethylene glycol); polymeric networks

Introducción

Los macromonómeros son macromoléculas lineales u oligómeros que poseen grupos funcionales polimerizables en sus extremos de cadena¹. Los sitios reactivos presentes en estas estructuras permiten el uso de estos compuestos para obtener copolímeros (en bloque, tipo estrella y de injerto) y redes entrecruzadas²⁻⁵. Esta tecnología es un método probado para combinar componentes hidrofóbicos e hidrofílicos⁶.

El PEG es un poliéter con una estructura química relativamente sencilla y con propiedades particulares que pueden ser aprovechadas en diferentes campos de la ciencia de los materiales. Este polímero es soluble tanto en solventes polares como no polares⁷; es un poliéter neutro y el mismo ha llamado mucho el interés en las áreas biomédicas y biotecnológicas por ser un transportador de

proteínas, por no presentar inmunogenicidad y no ser antigénico; además, este polímero forma complejos estables con diferentes metales con mucha facilidad⁸. Por lo general, el PEG presenta dos grupos oxidrilos terminales de cadena a partir de los cuales se pueden introducir otros grupos funcionales^{7,9}.

Recientemente ha aumentado el interés y el estudio de hidrogeles basados en PEG, ya que estos materiales presentan una amplia aplicabilidad en el campo biomédico. En algunos casos el mayor interés se presenta sobre las redes macromoleculares degradables, además, el diseño de redes anfífilas presenta una gran potencialidad en el área de liberación de principios activos⁹⁻¹¹. En este sentido, Geetha y colaboradores sintetizaron un macromonómero hidrosoluble, constituido por α -metoxi- ω -acrilato de PEG, analizaron su solubilidad en diferentes solventes polares y procedieron a la síntesis de copolímeros de injerto¹¹.

Por otro lado, Najafi y colaboradores sintetizaron y caracterizaron una red copolimérica basada en ácido vinilfosfónico y en PEG como macro entrecruzador, este material entrecruzado presentó buena capacidad de absorción de alcoholes y a medida que aumentaba la cantidad del ácido vinilfosfónico disminuía la temperatura de descomposición¹². Otros investigadores reportaron la síntesis de un macromonomero, el cual fue usado para preparar un microgel termosensible y biodegradable¹³. La parte central del macromonomero estaba constituida por un polímero plurónico (copolímero tribloque poli(óxido de etileno)-*b*-poli(óxido de propileno)-*b*-poli(óxido de etileno)) (POE-*b*-POP-*b*-POE). Este polímero plurónico fue copolimerizado con oligo(hidroxiácidos): oligo(ácido láctico) y oligo(ϵ -caprolactona). El producto de reacción dihidroxi terminado, fue modificado por la introducción de dobles enlaces polimerizables y, seguidamente, los microgeles fueron obtenidos mediante la polimerización en suspensión usando un iniciador REDOX.

En este trabajo se describe el uso de bis-macromonomeros de PEG para la síntesis de redes poliméricas (figura 1). Además el PEG macromonomero fue copolimerizado con acrilamida (AAM) y ácido acrílico (AAc) con la finalidad de analizar el efecto de la estructura del comonomero en la capacidad de absorción de agua del sistema. Las redes entrecruzadas obtenidas se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), índice de hinchamiento y capacidad máxima de hinchamiento en solventes con polaridad diferente.

Parte experimental

Materiales

El cloruro de acilo (Merck) se purificó mediante destilación fraccionada, justo antes de usarlo. El PEG-diol con un peso molecular de 6000 g/mol (Merck), azo-bis-

isobutironitrilo (AIBN, BDH chemicals), acrilamida (AAM) (AldrichChemical, grado analítico), ácido acrílico (AAc) (Sigma-aldrich, grado analítico). Todos los demás reactivos y solventes; fueron usados sin purificación previa.

Síntesis de bismacromonomeros

El procedimiento para la obtención del bismacromonomero se muestra en la figura 1. Los grupo hidroxilo terminales del PEG diol fueron cambiados a grupos acrilato con la finalidad de obtener un macromonomero polimerizable. Para ello en un tubo de ensayo de 50 ml fueron disueltos 3 g de PEG diol en 5 mL de diclorometano, y luego se le agregó 0,1 mL de trietilamina y 0,08 mL de cloruro de acilo, después de purgar el sistema de reacción con N₂ durante dos minutos, se procedió a introducir el tubo de reacción en un baño de aceite a 30 °C durante 16 horas. Transcurrido el tiempo de reacción establecido, se realizó una extracción ácido-base con soluciones de ácido clorhídrico y bicarbonato de sodio 1 molar, luego la fase orgánica se agitó con sulfato de sodio anhidro y silica gel, posteriormente se filtró y se dejó secar el solvente¹¹.

Síntesis de redes poliméricas

La homopolimerización de los bismacromonomeros se llevó a cabo en un reactor de vidrio. 0,2 g del bis-macromonomero obtenido fue disuelto en 2 mL de DMSO y se adicionó 8 mg de AIBN (4 % en peso). La mezcla de reacción se purgó con argón durante dos minutos y posteriormente se introdujo en un baño de aceite calibrado a 60 °C durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se procedió a dializar el material obtenido con agua destilada durante varios días. El procedimiento para las copolimerizaciones fue similar al descrito anteriormente; empleando 0,025 g del bismacromonomero, 0,5 g de AAM o de AAc y 21 mg de AIBN lo que equivale un 4% en peso del iniciador.

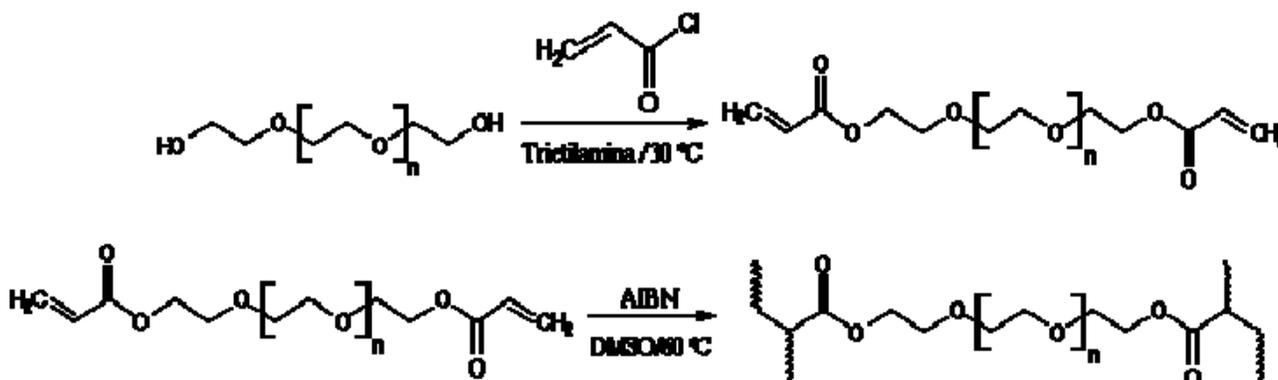


Fig. 1: Esquema de reacción para la síntesis de bismacromonomeros de PEG y su reacción de entrecruzamiento químico.

Caracterización

Espectroscopia FTIR. Los espectros de FTIR de los diferentes productos de reacción se realizaron en un equipo Perkin-Elmer modelo 2000, a partir de muestras de polímeros en forma de películas sobre ventanas de cloruro de sodio. Los espectros de las redes entrecruzadas se tomaron en pastilla de cloruro de potasio en una proporción en miligramos de 60:6 (KCl:muestra).

Espectroscopia RMN. Los espectros de RMN-¹H se registraron en un espectrómetro Bruker, modelo Avance DRX de 400 MHz, empleando benceno deuterado como solvente y TMS como referencia interna.

Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Se realizó en un equipo GPC System marca Waters, modelo 150 CV, equipado con detector de índice de refracción. El análisis de los cromatogramas obtenidos se realizó con el programa Millennium 32. Los análisis se realizaron utilizando columnas rellenas de Ultrastyrigel con un rango de permeabilidad desde 100 g/mol hasta 10⁶ g/mol. Como eluyente fue utilizado tetrahidrofurano a una temperatura de análisis de 40 °C. Previamente al análisis, el equipo es calibrado con patrones de poliestireno monodisperso de diferentes valores de masas moleculares.

Análisis termogravimétrico (TGA). Se llevaron a cabo empleando una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7, usando entre 5 y 10 mg de muestra. Los barridos se efectuaron a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura entre 25 y 550 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno con un flujo entre 30 y 50 mL/min.

Estudio del hinchamiento¹⁴. El grado de hinchamiento en diferentes solventes se determinó según la siguiente ecuación:

$$H_p = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100$$

En donde H_p es el grado de hinchamiento, m_2 la masa de la red hinchada, m_1 masa de la red seca. Por último, la capacidad máxima de hinchamiento (CMH) en solventes de diferente polaridad se realizó utilizando la ecuación:

$$CMH \text{ (mL/g)} = \frac{m_2 - m_1}{d_s * m_1}$$

En donde CMH es la capacidad máxima de hinchamiento, m_2 la masa de la red hinchada, m_1 masa de la red seca y d_s es la masa específica del solvente. Los estudios de H_p y CMH se realizaron por triplicado.

Resultados y discusión

Funcionalización de PEG

Tal como se ilustra en la figura 1, el PEG bismacromonomero fue sintetizado mediante la reacción de PEG diol con cloruro de acrililo. Una vez purificado el bismacromonomero, se pudo determinar que el rendimiento de la reacción, basado en las cantidades de ambos reactantes, fue del 96,7%.

Los espectros FTIR del PEG diol y del bismacromonomero son mostrados en la figura 2. Se puede observar en el espectro del PEG-diacrilato (figura 2B) la aparición de una banda de absorción a 1724 cm⁻¹ y otra banda a 1635 cm⁻¹; asignadas a las vibraciones de tensión del grupo carbonilo y del doble enlace, respectivamente. Estas bandas de absorción no son observadas en el espectro del PEG diol usado como polímero precursor (figura 2A). Este resultado indica la incorporación de los grupos acrilato como función polimerizable en los extremos de cadena del PEG.

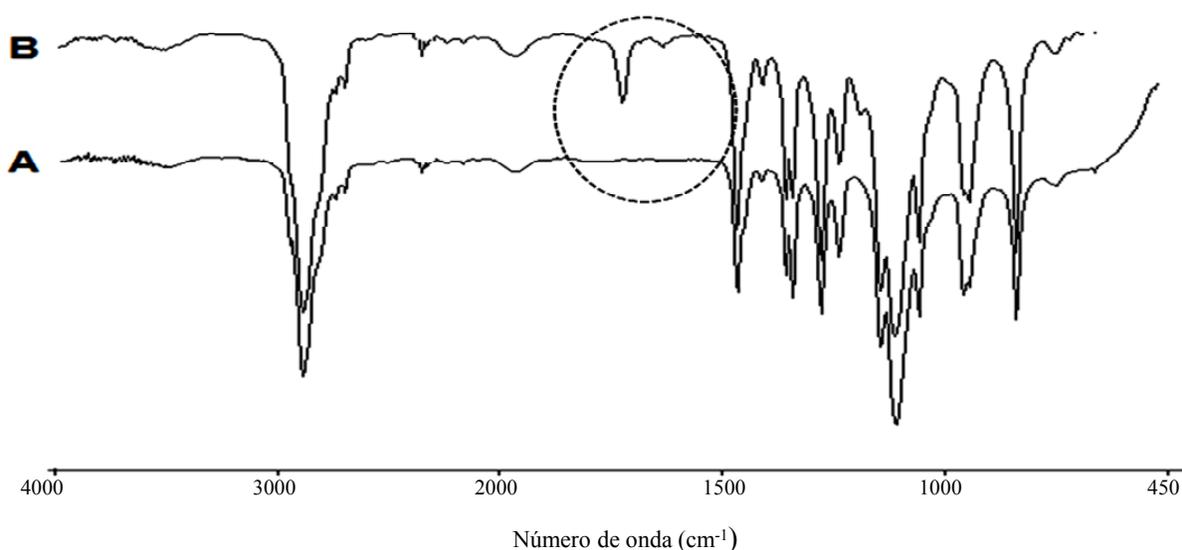
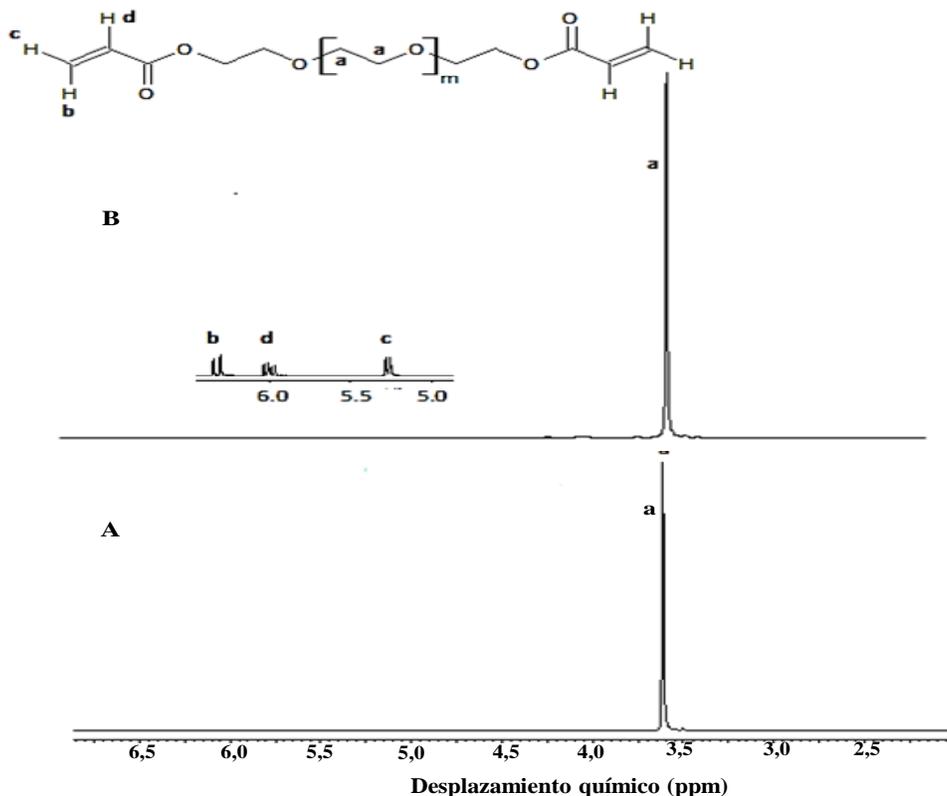


Fig. 2: Espectros FTIR: (A) polietilenglicol y (B) α,ω -diacrilato-polietilenglicol.

Tabla 1: Caracterización por SEC del PEG diol precursor.

Polímero	Masa molecular comercial ^a (g/mol)	Mn ^b (g/mol)	Mw ^b (g/mol)	Polidispersidad ^b
PEG-6000	6.000	10.420	11.300	1,08

^a Masa molecular suministrado por la casa comercial, ^b determinado por SEC

**Fig. 3:** Espectros de ¹H-RMN de PEG (A) y PEG funcionalizado (B).

Los espectros de RMN-¹H del PEG y del bismacromonómero de PEG son mostrados en la figura 3. Ambos espectros muestran la señal correspondiente a los grupos metileno de la unidad repetitiva constitucional del PEG ($\delta=3,6$ ppm). Al ampliar la región del espectro en la que aparecen las señales correspondientes a los protones vinílicos (entre 5,0 y 7,0 ppm), solo en el espectro correspondiente al bismacromonómero (figura 3B), fue posible observar tres grupos de señales que fueron asignadas a los protones de los grupos acrilato que son insertados como grupos terminales de cadena durante la reacción (figura 1). Este resultado vendría a confirmar la modificación de polietilenglicol. Por otro lado, se determinó la masa molecular del bismacromonómero utilizando las relaciones de intensidades de la señal asignada a los protones metilénicos y la intensidad de la señal asignada a uno de los protones vinílicos del grupo acrilato introducido a las cadenas macromoleculares¹⁵, el valor es de 10.439 g/mol. Tal y como se muestra en la

tabla 1, este valor es muy cercano al obtenido mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) para el PEG diol.

Homopolimerización de los bismacromonómeros de PEG

La síntesis de la red homopolimérica de polietilenglicol se preparó disolviendo el bismacromonómero en dimetil-sulfóxido y la polimerización se realizó vía radicales libres usando AIBN como iniciador. La homopolimerización por radicales libres del bismacromonómero conduce a la formación de redes poliméricas. Este resultado puede ser atribuido a las clásicas reacciones de entrecruzamiento de grupos terminales, en donde una cadena con dos terminaciones polimerizables actúa como un agente entrecruzante a través de la interacción y/o reacciones con una entidad polimerizable adjunta a una cadena activa, esto produce un punto de ramificación que conecta diferentes terminaciones de cadena, es decir, puntos de ramificaciones interconectadas^{9,16}.

Este material se puso en contacto con solventes de diferente polaridad. En todas las pruebas el material resultó ser insoluble y el grado de hinchamiento alcanzado dependió del solvente empleado en cada caso, lo que confirmó que el material obtenido era una red covalentemente entrecruzado. La clasificación del comportamiento de hinchamiento de la red polimérica fue realizada en base a la polaridad del solvente y al grado de hinchamiento observado en cada solvente¹⁷. Los resultados son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2: Comportamiento de hinchamiento de las redes de PEG.

Solvente	W _p (%)	Comportamiento ¹⁷
Agua	97,3	Hinchamiento alto
DMS	89,2	Hinchamiento alto
DMF	91,1	Hinchamiento alto
Cloroformo	98,7	Hinchamiento alto
Tolueno	56,6	Hinchamiento medio

La red, libre de cadenas lineales no conectadas, fueron caracterizadas por FTIR, TGA, isothermas de hinchamiento y cantidad máxima de solvente retenido por unidad de masa. La figura 4 muestra el espectro FTIR de la red

polimérica sintetizada, y en él se observan las bandas características para el PEG y como era de esperar la desaparición de la banda situada a 1635 cm^{-1} , atribuida a la vibración de tensión del doble enlace carbono-carbono (figura 2B: espectro FTIR del bismacromonómero). Además, están presentes las bandas asignadas a las vibraciones características para el agua presente en la red a una frecuencia aproximada de 3650 cm^{-1} para la tensión y 1595 cm^{-1} para la flexión.

En la figura 5 se muestran las curvas de TGA del PEG precursor y de los dos materiales poliméricos sintetizados y en la tabla 2 se presentan los valores de pérdida de masa, rango de descomposición térmica y temperatura máxima donde ocurre la mayor pérdida de masa en la red homopolimérica de PEG. Los termogramas muestran una sola etapa de descomposición para los tres materiales y se puede notar que en el caso de la red homopolimérica de PEG aumenta el valor de temperatura máxima en la que ocurre la mayor descomposición de este polímero. Además, en el termograma del material entrecruzado se observa una pérdida de masa a partir de 150 °C , la cual se podría asociar a la volatilización de solvente y materiales que no fueron eliminados durante la purificación de la red¹⁶.

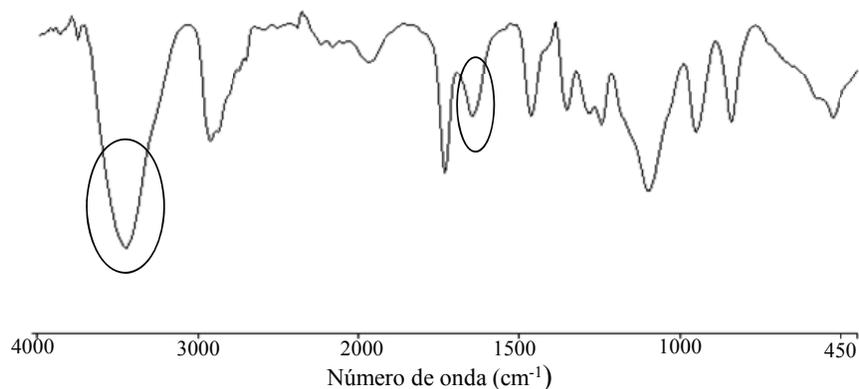


Fig. 4: Espectro FTIR de la red polimérica de PEG.

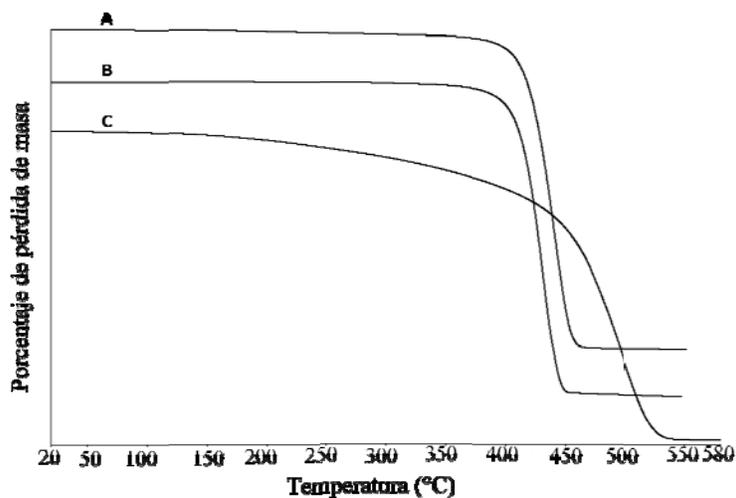


Fig. 5: Curvas de TGA para: (A) PEG, (b) PEG modificado, (C) red homopolimérica.

Tabla 3.- Datos obtenidos de las curvas de TGA para la red homopolimérica sintetizada.

Muestra	Temperatura de inicio de degradación (°C)	Temperatura de finalización de degradación (°C)	Temperatura máxima de degradación (°C)	% de pérdida de masa
PEG-6000	403	451	432	93,96
PEG-diacrilato-6000	395	463	432	85,65
Red homopolimérica	452	529	497	80,89

A la red homopolimérica de PEG, se le evaluó el índice de hinchamiento (Hp) en agua y cloroformo. En la figura 6 se muestra el comportamiento del índice de solvatación en función del tiempo de inmersión de la red en estos solventes. Cuando el solvente utilizado es agua, la red alcanza un valor de Hp de 4300 % aproximadamente en el tiempo de estudio, lo que indica que la red de PEG presenta un carácter hidrofílico. Es decir, que esta reestablece fuertes interacciones intermoleculares (puentes de hidrógeno) con las moléculas de agua¹². Además, debido a la gran flexibilidad de las cadenas macro-moleculares y a que la masa molecular del material utilizado como entrecruzante es grande, existe en la red un mayor espacio inter-macromolecular vacío que puede ser ocupado por el solvente⁹. Por otro lado, la entrada espontánea del agua dentro de la red polimérica se debe a que el solvente presenta un valor más bajo de potencial químico dentro de la red que en el solvente puro¹⁷.

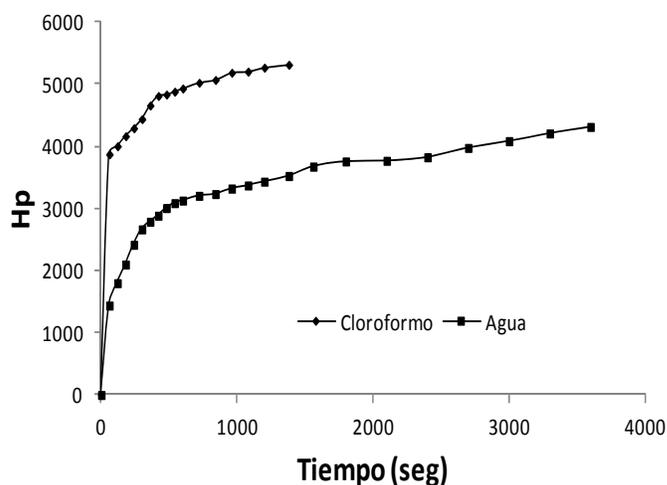
La evaluación del índice de hinchamiento de la red de PEG en cloroformo (ver figura 6), indica que en un menor tiempo de inmersión de la muestra en este solvente presenta un Hp superior al obtenido por esta misma red en agua, el Hp es de 5300 % aproximadamente, este resultado indica que las macromoléculas entrecruzadas de PEG presentan una interacción polímero-solvente mucho más fuerte y mejor con las moléculas del cloroformo que con las del agua¹⁶, es decir, la disminución del potencial químico de las moléculas de cloroformo es mucho más grande que la disminución del potencial químico de las moléculas de agua¹⁸. La red hinchada en ambos solventes presentó fraccionamiento y fractura de la masa de muestra lo que no permite poder establecer el valor real de índice de hinchamiento en el equilibrio. Esta fractura es producto de que la entrada del solvente genera una tensión de expansión que iguala a la fuerza retráctil de la red y en el momento de aplicarle una presión externa la red se fractura¹⁷.

La capacidad máxima de absorción de la red homopolimérica con solvente de diferentes índices de polaridad fue evaluada. El hinchamiento de la red en líquidos con diferentes valores de polaridad demostró que este material presenta una muy buena afinidad por el agua, los solventes polares y ligeramente polares. Estas redes no hincharon en tolueno, que es un líquido apolar. Lo anteriormente

mencionado indica que la red de polietilenglicol tienen un gran carácter hidrofílico lo que favorece las interacciones con solventes polares próticos con la formación de puentes de hidrógeno, además tiene buena interacción con solventes polares apróticos (cloroformo y DMF), desfavoreciendo las interacciones con solventes apolares¹². En la tabla 3 se puede observar el valor de CMH que las redes homopoliméricas presentan.

Caracterización del hinchamiento de redes copoliméricas

Los bismacromonómeros se pueden copolimerizar con diferentes monómeros acrílicos de bajo peso molecular, los cuales determinan las propiedades de las redes obtenidas¹⁹. La acrilamida y el ácido acrílico fueron los comonómeros seleccionados para preparar redes copoliméricas con interesantes propiedades químicas y físicas. A las diferentes

**Fig. 6:** Isoterma de hinchamiento de la red homopolimérica de polietilenglicol en agua y cloroformo (valor de $H_p \pm 0,03$).**Tabla 4:** Capacidad máxima de hinchamiento de las redes homopoliméricas en diferentes solventes.

Solvente	PEG-6000 CMH en mL/g
Agua	36 ± 1
Dimetilformamida	10,8 ± 0,2
Cloroformo	49 ± 2
Tolueno	1,50 ± 0,08

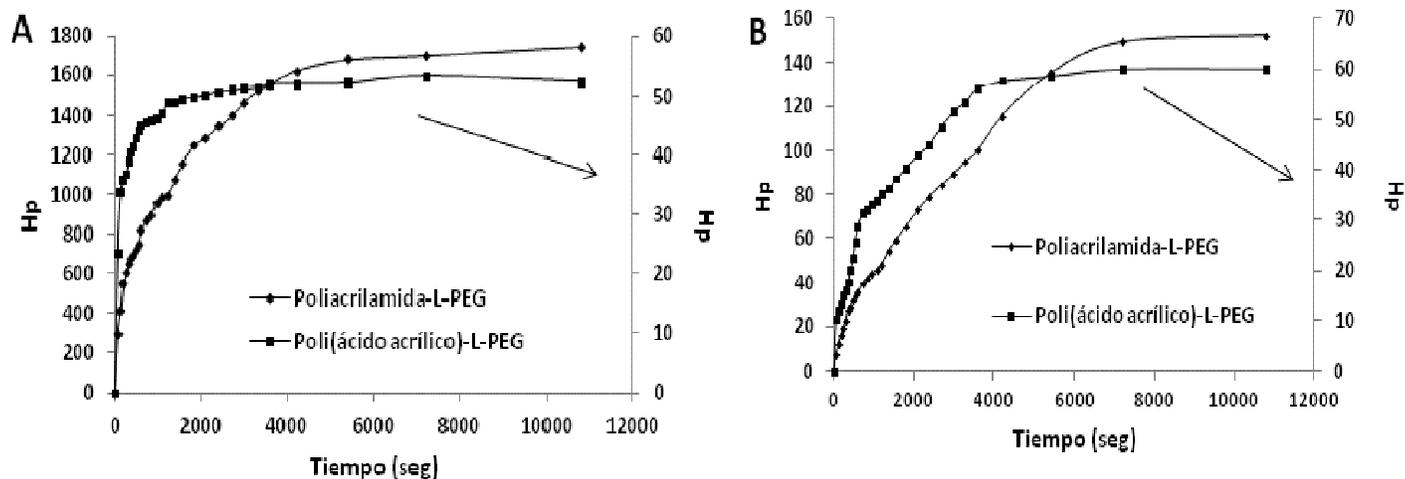


Fig. 7: Isotherma de hinchamiento de las redes copoliméricas en agua (A) y cloroformo (B) (valor de $H_p \pm 0,02$).

redes, se les evaluó el índice de hinchamiento (H_p) en agua y cloroformo, las isothermas de hinchamiento son mostradas en la figura 7. La red constituida por poliacrilamida y entrecruzada con PEG presentó un índice de hinchamiento (H_p) superior al 1000% cuando el solvente utilizado fue el agua, lo que indica que el carácter hidrofílico de la poliacrilamida y las buenas interacciones polímero-solvente, polímero-polímero predominaba en el proceso de hinchamiento con la formación de interacciones tipo puente de hidrógeno¹². Por otro lado, la red copolimérica constituida por poli(ácido acrílico) (PAAc) y entrecruzada con PEG presentó un índice de hinchamiento (H_p) muy inferior en comparación a los obtenidos en las redes de poliacrilamida entrecruzadas con el bismacromonómero, cuando el solvente de hidratación fue agua el H_p no superó el valor de 50 %, a pesar que el PAAc es un polímero hidrofílico y tiene comportamiento de polielectrolito. Este resultado podría estar relacionado con el hecho de que en la red polimérica se forman diferentes microfases no homogéneas con interacciones de incompatibilidad entre sí, lo que obstaculiza la entrada del agua al seno de la red y por ello el material polimérico hincha menos¹⁴. En ambas redes se observó que el índice de hinchamiento en cloroformo fue muy bajo y esto se debe a las malas interacciones de los polímeros hidrofílicos con un solvente hidrofóbico^{12,14}.

Conclusiones

Macromonómeros de Polietilenglicol (PEG) teniendo como grupos terminales grupos aciloilo fueron sintetizados mediante la reacción de esterificación con cloruro de aciloilo. La estructura de los macromonómeros fue confirmada mediante espectroscopia FTIR y RMN-¹H, mientras que la red se analizó por FTIR y TGA, esto último confirmó su naturaleza diferente a la del macromonómero de partida. La estabilidad térmica de la red polimérica fue más alta que la del PEG y del PEG macromonómero. Por su parte,

debido a la polaridad de las cadenas que conforman la red macromolecular, ésta mostró una mayor capacidad para la absorción de solventes polares que para solventes apolares como el tolueno. La red de polietilenglicol presentó un índice de hinchamiento superior al 4000 % cuando el solvente fue agua y un valor de aproximadamente 5300 % cuando el solvente fue cloroformo, además, con este último la red se hinchó más rápidamente que con el agua. Este comportamiento estaría indicando que cuando la red polimérica entra en contacto con estos solventes, la disminución del potencial químico de las moléculas de cloroformo es mucho más grande que en las moléculas de agua.

Con la finalidad de mejorar la capacidad de absorción de agua del sistema, el macromonómero de PEG fue copolimerizado con acrilamida (AAm) y ácido acrílico (AAc). En el caso de la red preparada por copolimerización con acrilamida el valor de H_p en el equilibrio fue superior al obtenido con la sintetizada con ácido acrílico como comonómero. Esto sugiere que el carácter hidrofílico de la poliacrilamida (PAAm) y las buenas interacciones polímero-solvente (formación de interacciones tipo puente de hidrógeno) hacen que el proceso de hinchamiento sea más eficiente en la red copolimérica PEG macromonómero-PAAm que en la red PEG macromonómero-PAAc. En el caso de la red PEG macromonómero-PAAc, la formación de diferentes microfases no homogéneas con interacciones de incompatibilidad entre sí obstaculiza la entrada del agua al seno de la red; lo que ocasiona una disminución en la capacidad de hinchamiento del material polimérico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo de Desarrollo Científico Humanístico, Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHTA-ULA) a través del proyecto C-1744-11-08-A.

Referencias

1. Y Liu, M Schulze, AC Albertsson. α -Methacryloyl- ω -Hydroxyl-Poly(ϵ -Caprolactone) Macromonomer: Synthesis, Characterization, and Copolymerization. **J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.**, **A35**, 207 (1998).
2. L Boffà, B Novak. "Link-functionalized" polymers: an unusual macromolecular architecture through bifunctional initiation. **Macromolecules**, **30**, 3494-3506 (1997).
3. R Milkovich. Synthesis of controlled polymer structures. **ACS Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.**, **21**, 40-41 (1980).
4. Y Yamashita. Synthesis and characterization of functional graft copolymers by macromonomer technique. **J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.**, **36**, 193-199 (1981).
5. HQ Xie, Y Liu. Acrylic acid polymers with uniform polystyrene side-chains and their intermolecular complexes used as a chemical valve. **Eur. Polym. J.**, **27**, 1339-1343 (1991).
6. A Cretu, R Gattin, L Brachais, D Barbier-Baudry. Synthesis and degradation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly(ϵ -caprolactone) copolymers. **Polym. Degrad. Stabil.**, **83**, 399-404 (2004).
7. M Sedláč. Recent Advances in Chemistry and Applications of Substituted Poly(ethylene glycol)s. **Collect. Czech. Chem. C.**, **70**, 269-291 (2005).
8. J Milton. Introduction to biotechnical and biomedical applications of poly(ethylene glycol) En: J. Milton Harris (Edit), Poly(ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical applications (p. 1-14). Plenum Press, Nex York (1992).
9. P Lutz. Structural properties of poly(ether) macromonomer based hydrogels. **Polym. Bull.**, **58**, 161-171 (2007).
10. K Naraghi, N Sahli, M Belbachir, E Franta, P Lutz. Structure degradable poly(ether) hydrogels based on linear bifunctional macromonomers. **Polym. Int.**, **51**, 912-922 (2002).
11. B Geetha, ABaran, TRamasami. Synthesis, Characterization, and Micelle Formation in an Aqueous Solution of Methoxy-poly(ethylene glycol) Macromonomer, Homopolymer, and Graft Copolymer. **Macromolecules**, **26**, 4083-4088 (1993).
12. V Najafi, K Kabiri, F Ziaee, H Omidian, M Zohuriaan-Mehr, H Bouhendi, H Farhadnejad. Synthesis and characterization of alcogels based on ethylene glycol methyl ether methacrylate-vinyl phosphonic acid copolymers. **J. Polym. Res.**, **19**, 9866-9872 (2012).
13. W Zhu, B Wang, Y Zhang, J Ding. Preparation of a thermo-sensitive and biodegradable microgel via polymerization of macromonomers based on diacrylated Pluronic/oligoester copolymers. **Eur. Polym. J.**, **41**, 2161-2170 (2005).
14. J Rueda, H Komber, J Cedrón, B Voit, G Shevtsova. Synthesis of new Hydrogels by copolymerization of poly(2-methyl-2-oxazoline) bis(macromonomers) and N-vinylpyrrolidone. **Macromol. Chem. Physic.**, **204**, 947-953 (2003).
15. S Kim, K Lee, H Jung, S Shim, B Lee, S Choe. Macromonomers having different molecular weights of polyethylene glycol and end group functionalities in dispersion polymerization of styrene. **Polymers**, **46**, 7974-7981 (2005).
16. M Schnabelrauch, S Vogt, Y Larcher, I Wilke. Biodegradable polymer networks based on oligolactide macromers: synthesis, properties and biomedical applications. **Biomol. Eng.**, **19**, 295-298 (2002).
17. I Katime, O Katime, D Katime. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Universidad del País Vasco. Bilbao. España. (2003).
18. K Kabiri, S Hesarian, M Zohuriaan-Mehr, A Jamshidi, H Bouhendi, M Pourheravi, S Hashemi, H Omidian, S Fatollahi. Effect of long-chain monoacrylate on the residual monomer content, swelling and thermomechanical properties of SAP hydrogels. **J. Polym. Res.**, **18**, 1863-1870 (2011).
19. J Du, Y Peng, X Ding. Synthesis and characterization of polymer networks based on two kinds of macromonomer. **Colloid. Polym. Sci.**, **281**, 90-95 (2003).