

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DEGRADACIÓN TÉRMICA DEL POLI(METACRILATO DEL ÁCIDO 4-BENZOICO)

Cervantes-Uc J.M. ⁽¹⁾ Vázquez-Torres H. ⁽²⁾ y *Cauich-Rodríguez J.V. ⁽³⁾

⁽¹⁾ Depto. de Química. ⁽²⁾ Depto. de Física. Área de Polímeros. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Apartado Postal 55-534, México, D.F.

⁽³⁾ Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Apdo. Postal 87, Mérida, Yucatán, México.
e-mail:jvcr@cicy.mx

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo es parte de un programa de investigación que tiene como objetivo sintetizar nuevos monómeros para su potencial uso en la preparación de cementos óseos. Entre otros se han sintetizado el metacrilato del ácido benzoico (MAB) y el metacrilato de dietil amino benzilo, cuyos polímeros contienen grupos ionizables.^{1,2} La reactividad de estos grupos le confieren a los polímeros un comportamiento complejo durante su degradación térmica. En este proceso, los grupos carboxílicos pueden formar anhídridos intramoleculares y entre cadenas o segmentos distintos. El poder regular el grado de ocurrencia de estas estructuras posibilita el control de las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros que los contienen. En este trabajo se presenta el estudio de la degradación térmica del poli(metacrilato del ácido benzoico) (PMAB).

PARTE EXPERIMENTAL

La preparación del MAB ha sido reportada previamente y se obtiene mediante la reacción entre el ácido 4-hidroxibenzoico y el cloruro de metacrililo.¹ El PMAB se obtuvo mediante la polimerización del monómero en 1,4-dioxano, iniciada con peróxido de benzoilo, a 75°C y en atmósfera inerte. El polímero obtenido fue transparente y soluble en acetona, dioxano y dimetil sulfóxido (DMSO) y su Tg no fue detectada. Sus espectros de infrarrojo y ¹H RMN fueron obtenidos en KBr y DMSO-d₆ en un Nicolet Protégé Magna 460 y un Bruker de 500 MHz respectivamente. Los estudios de degradación térmica se llevaron a cabo a una temperatura inicial de 50°C y temperaturas finales de 300, 390, 550 y 600°C en atmósfera de N₂. Después de estos tratamientos las muestras fueron analizadas por FTIR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

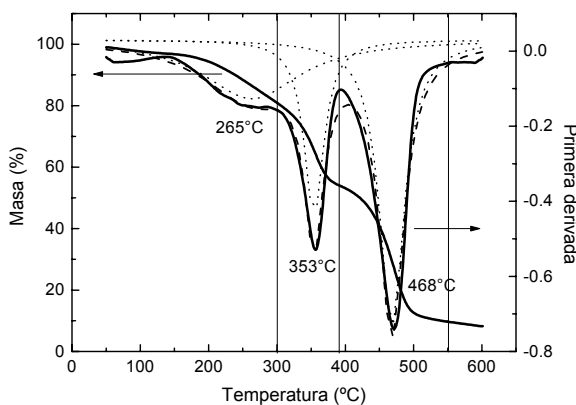


Figura 1. Termograma típico del PMAB.

Las principales bandas de absorción infrarroja en el PBAM fueron las siguientes 3426, 2658, 2525, 1751 y 1691 cm⁻¹. La primera banda fue asignada al estiramiento del O-H libre del ácido y a la presencia de humedad. Las dos siguientes corresponden también al ácido (estiramiento del O-H del dímero); la banda a 1751 cm⁻¹ se asignó al estiramiento del éster, y la última, al carbonilo del ácido. El espectro de ¹H RMN del polímero mostró señales a 12.92, 7.9 y 7.19 ppm; la primera se atribuyó a protones del grupo carboxílico y las dos últimas a protones aromáticos. Las señales a 6.3 y 5.9 ppm corresponden al monómero residual. Entre 2.8 y 3.5 ppm se observó una señal que

confirma la presencia de humedad (detectada por FTIR). Las señales de los metilenos se observaron cerca de 2.34 ppm, mientras que la de los metilos aparecieron entre 1.3 y 1.42 ppm.

En la Figura 1 se presenta un termograma típico de la degradación del PMAB. La primera pérdida de masa (a 265°C) se asignó a la eliminación de monómero residual y/o a la descomposición de oligómeros. La pérdida de masa observada a 353°C se debió a la pérdida de agua por la formación de anhídridos del PMAB a partir de los grupos carboxilo; mientras que a 468°C se observó la descomposición del anhídrido formado. La asignación se realizó de acuerdo con estudios de degradación similares en poli(ácido acrílico) (PAA) y poli(ácido metacrílico) (PMAA).^{3,4,5} Los espectros de infrarrojo del PMAB, después de haber sido calentado a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura 2. La muestra tratada a 300°C exhibió un espectro similar al obtenido a 25°C, aunque se observó una banda adicional de baja intensidad a 1802 cm⁻¹, sugiriendo el inicio de la formación de anhídridos. Cuando el PMAB fue calentado hasta 390°C, las bandas atribuidas a los ácidos (2658, 2525 y 1691 cm⁻¹) desaparecen y aparecen nuevas bandas a 1809, 1762 y 1741 cm⁻¹ confirmando la presencia de anhídridos inter y/o intramoleculares. Estos polianhídridos fueron insolubles en disolventes del PMAB. Además, la Tg de este producto fue de 160°C, similar a la obtenida en el anhídrido obtenido del PMAA, mientras que como se recordará no se detectó transición alguna por DSC en el PMAB. Finalmente, cuando el PMAB fue calentado hasta 550°C las bandas correspondientes a los anhídridos desaparecieron; pero aparecieron nuevas bandas a 3436 cm⁻¹ y a 1735 cm⁻¹, lo cual confirma la degradación del polianhídrido formado y la posible formación de compuestos con grupos fenólicos y cetónicos, tal y como se ha observado en la degradación del PMAA y del PAA.^{3,4}

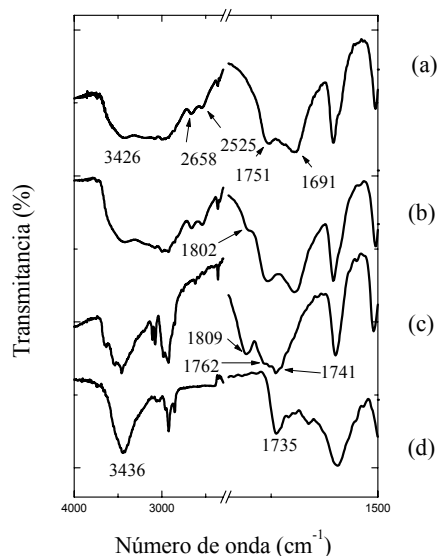


Figura 2. FTIR del PMAB sometido a (a) 25°C, (b) 300°C, (c) 390°C y (d) 550°C

CONCLUSIONES

Se sintetizó el PMAB y los cambios que experimenta durante su degradación térmica son muy semejantes a los que sufren otros polímeros que poseen grupos carboxilo en su estructura, como el PMAA y el PAA: forman primero el anhídrido, mediante la condensación de los grupos ácidos, y luego prosigue la descomposición del anhídrido formado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT (México) por el financiamiento a este proyecto (J27664U).

BIBLIOGRAFÍA

1. Cervantes M. Vázquez H. y Cauich J. 7th Pacific Polymer Conference. Oaxaca, Méx. (2001) 323.
2. Lee J.H. Lee J.W. Khang G. y Lee H.B. *Biomaterials* **18** (1997) 351-358.
3. Cárdenas G. Muñoz C. y Carbacho H. *European Polymer Journal* **36** (2000) 1091-1099.
4. Fyfe C.A. y McKinnon M.S. *Macromolecules* **19** (1986) 1909-1912.
5. McNeill I.C. Ahmed S. y Memetea L. *Polymer Degradation and Stability* **47** (1995) 423-433.