

SÍNTESIS DE COPOLIMEROS SEGMENTADOS DE POLI(ETILEN GLICOL) Y POLILACTONAS

L. G. Guerrero Ramírez¹, A. Martínez Richa², G. Luna Bárcenas³ y S. M. Nuño Donlucas^{4 *}

¹ Departamento de Química, redbull82@gmail.com, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán # 1451, C. P. 44430, Guadalajara Jalisco, México.

² Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050, México.

³ Laboratorio de Investigación en Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico (CINVESTAV), Unidad Querétaro, México.

^{4*} Departamento de Ingeniería Química, gigio@cencar.udg.mx, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, C. P. 44430, Guadalajara Jalisco, México.

Abstract- En este trabajo se presenta la síntesis de copolímeros segmentados de poli(etilenglicol) y polilactonas, tales como la poli(ϵ -caprolactona) y la poli(δ -valerolactona), por medio de un proceso de tres etapas. En la primera etapa, se aprovechó la técnica de apertura de anillo (ROP) para sintetizar un poliéster alifático de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) ó de poli(δ -valerolactona) (PVL) con grupos hidroxilo terminales. En esta etapa la reacción se llevó a cabo a 110 °C utilizando octanato estannoso (SnOct_2) y pentaeritritol (PTOL) como catalizador e iniciador, respectivamente. En la segunda etapa, el poli(etilenglicol) (PEG) se hizo reaccionar con diisocianato de tolueno (TDI) a una temperatura de 4° C durante dos horas para sintetizar un prepolímero. En la tercera etapa, el prepolímero formado se hizo reaccionar con la PCL ó la PVL (obtenidas en la primera etapa) a 60° C durante un periodo de dos horas, utilizando cloroformo como solvente. Los copolímeros segmentados PEG-PCL y PEG-PVL obtenidos fueron caracterizados por FT-IR, DSC, RMN y GPC.

Introducción

En los últimos años la homopolimerización y copolimerización de monómeros cíclicos como las lactonas (entre las que destaca la ϵ -caprolactona y la δ -valerolactona), ha recibido un creciente interés debido a sus diversas aplicaciones en farmacobiología, biomedicina, agricultura y en otras áreas mas “Chaoliang y col. (2004)”.

Aún cuando el mecanismo de las reacciones de polimerización de la ϵ -caprolactona y de la δ -valerolactona no está exento de controversia, hay suficiente evidencia experimental como para afirmar que la polimerización de dichos monómeros involucra reacciones de transesterificación. El producto de la polimerización de las lactonas es un poli(éster) alifático con grupos hidroxilo terminales. Esta arquitectura molecular puede aprovecharse para sintetizar copolímeros por reacciones que involucren a dichos grupos terminales. Recientemente “García-Gaitán y col. (2004)” presentaron evidencia experimental de la síntesis de copolímeros segmentados de polietilen glicol (PEG) y poli(tereftalato de etilo) (PET). En esta síntesis se aprovechó el diisocianato de tolueno para enlazar el PEG al PET.

En este trabajo se reporta la síntesis de copolímeros segmentados de polietilen glicol y polilactonas (poli(ϵ -caprolactona) (PCL) y poli(δ -valerolactona)(PVL)). Estos copolímeros son biopolímeros de interés actual por sus características de permeabilidad y biodegradabilidad.

Sección experimental

Los monómeros de ϵ -caprolactona (CL) y de δ -valerolactona (VL) ambos con pureza de 98%, el pentaeritritol (PTOL), el octanato estannoso (SnOct_2), el diisocianato de tolueno (TDI) y el poli(etilen glicol) de masa molar de 1000 g/mol provenían de Aldrich. El cloroformo, éter de petróleo y el diclorometano (estos solventes de grado reactivo) fueron suministrados por Fermont.

En la etapa 1 se colocaron 10 mL de monómero en un reactor de 100 mL de dos bocas sumergido en un baño de glicerol. Se añadió el PTOL y el SnOct_2 al reactor y se dejó reaccionar con agitación constante. La reacción se prolongó por 48 horas. Posteriormente, la solución se retiró del reactor y se dejó reposar por 24 horas para inducir la solidificación del polímero. La PCL y la PVL fueron purificadas por redisolución en diclorometano y precipitación con éter de petróleo. En la Tabla 1 se muestran las composiciones de las formulaciones preparadas.

En la etapa 2, 1 mmol (1 gramo) de PEG disuelto en 10 mL de cloroformo se depositó en un reactor de 2 bocas. El reactor se sumergió en un baño con agua y hielo a 4° C y se mantuvo con agitación constante bajo una atmósfera de nitrógeno. Entonces se dejó gotear una solución de TDI en cloroformo. Al final de esta adición se dió por iniciada la reacción, la cual se prolongó por dos horas. La relación molar de grupos terminales isocianato (del TDI) a hidroxilo (del PEG) fue 2 a 1. Inmediatamente después, en la tercera etapa, se colocó el reactor, con el producto de la etapa 2, en un baño con agua a 60 °C. Entonces se adicionó alguno de los homopolímeros de PCL ó PVL sintetizados en la primer etapa. La relación molar de grupos hidroxilo terminales de PCL ó PVL y PEG fue 1 a 1. La reacción se llevó a cabo otra vez durante dos horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El copolímero se purificó por precipitación de la solución del copolímero en cloroformo con éter de petróleo.

Tabla 1. Relaciones en % peso usadas para las reacciones de polimerización de la ϵ -caprolactona o de δ -valerolactona. Donde M = monómero e I = iniciador.

Muestra	[M]/[I]	[M]/[SnOct_2]	SnOct_2 (g)	I (g)
PCL1	160	500	0.02	0.0625
PCL2	180	500	0.02	0.0555
PCL3	200	500	0.02	0.0507
PCL4	140	500	0.02	0.0713
PVL1	200	500	0.02	0.0507
PVL2	180	500	0.02	0.0555
PVL3	160	500	0.02	0.0625
PVL4	140	500	0.02	0.0713

Los homopolímeros de ϵ -caprolactona y δ -valerolactona, así como los copolímeros segmentados de PEG-PCL y PEG-PVL fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo en un espectrofotómetro modelo *Spectrum One* de Perkin Elmer, calorimetría

diferencial de barrido modulada en un calorímetro *Q100* de TA-Instruments y por cromatografía de permeación en gel en un equipo modelo *1525* de Waters.

Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se listan las masas molares y la conversión final de los homopolímeros de PCL y PVL sintetizados. A mayor cantidad de iniciador el peso molecular es menor, esta tendencia se mantiene independientemente del monómero utilizado en la síntesis. Por otra parte, independientemente de la lactona homopolimerizada se alcanzan altas conversiones. En la figura 1 se muestran espectros infrarrojos del PCL, el PEG y el PEG-PCL. En la figura 2 se muestran los espectros infrarrojos del PVL, el PEG y el PEG-PVL.

Tabla 2. Masas molares y % de conversión de los homopolímeros de PCL y PVL.

Muestra	Descripción	Mw g/gmol	%de Conversión
PCL 1	Poli(ϵ -Caprolactona)	12,588	98
PCL 2	Poli(ϵ -Caprolactona)	8,330	97
PCL 3	Poli(ϵ -Caprolactona)	4,141	98
PCL 4	Poli(ϵ -Caprolactona)	2,253	99
PVL 1	Poli(δ -Valerolactona)	13,764	98
PVL 2	Poli(δ -Valerolactona)	12,728	99
PVL 3	Poli(δ -Valerolactona)	8,762	99
PVL 4	Poli(δ -Valerolactona)	7,541	98

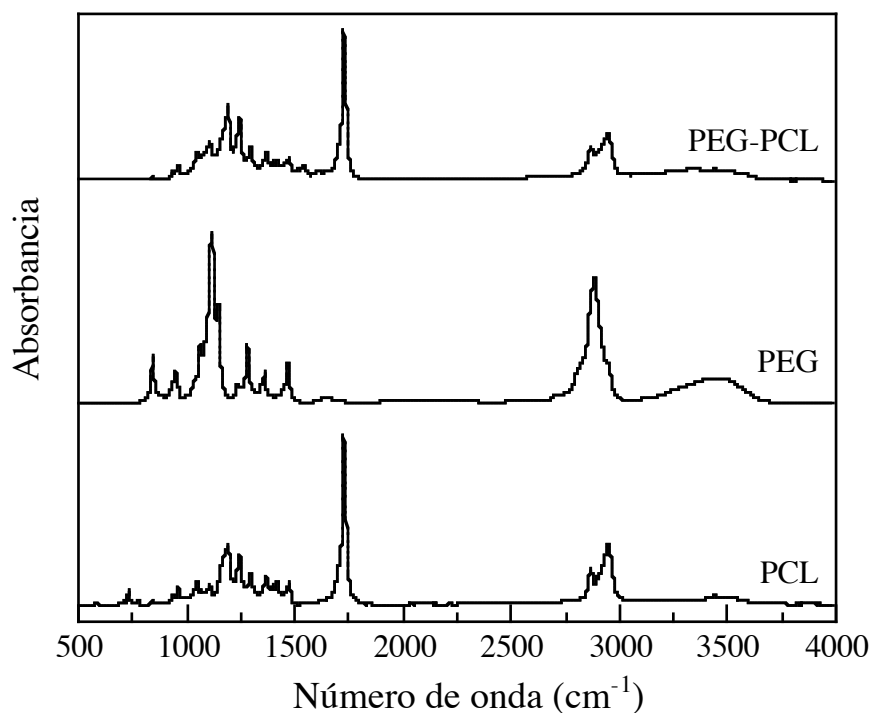


Figura 1. Espectros infrarrojos del PCL, PEG y del copolímero segmentado PEG-PCL.

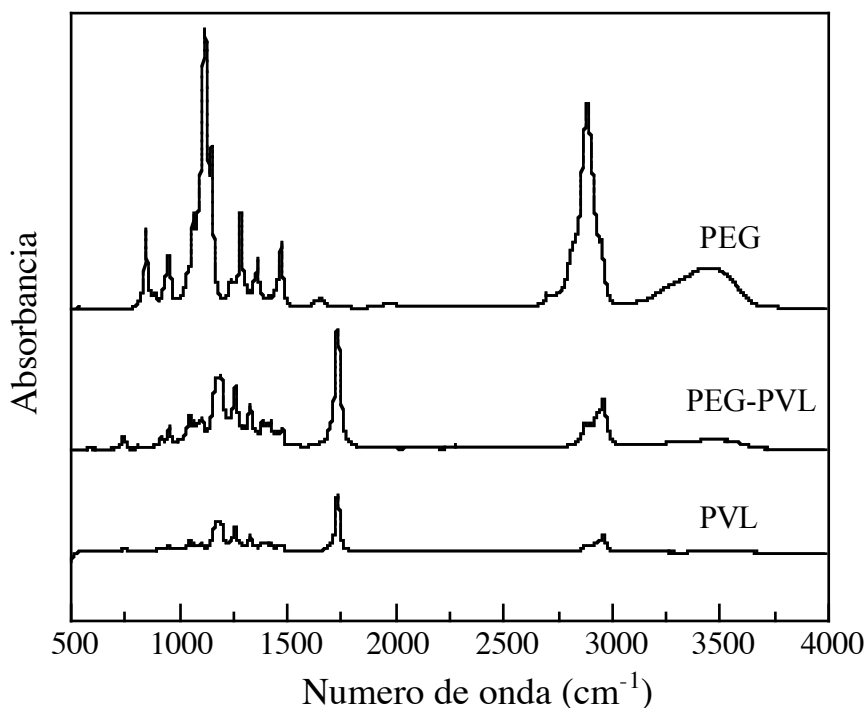


Figura 2. Espectros infrarrojos del PVL, PEG y del copolímero segmentado PEG-PVL.

Los espectros infrarrojos de PCL y PVL mostrados en las figuras 1 y 2 respectivamente corresponden a las muestras PCL3 y PVL1. Espectros similares se obtuvieron para las demás muestras de PCL y PVL. La contribución espectral mas intensa del espectro del PCL y del PVL es la del grupo carbonilo que se resuelve en 1725 cm^{-1} , a menores números de onda, en 1190 y 1243 cm^{-1} aparecen un par de bandas debidas a estiramientos asimétricos y simétricos del grupo C-O-C. Este grupo forma parte del grupo éster del PCL y del PVL. Por otra parte, a mayores números de onda, en 2866 y 2945 cm^{-1} , se resuelve un doblete debido también a vibraciones asimétricas y simétricas, ahora de los grupos metilenos del PCL y PVL. Finalmente en la región de 1300 a 1400 cm^{-1} aparece un doblete debido a vibraciones de los grupos OH terminales. El espectro del PEG muestra claras diferencias. En el espectro de este poliéter destaca por su intensidad una banda en 1116 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo éter, mientras que en 1062 cm^{-1} (más débil) se resuelve la simétrica. A mayores números de onda, en 2883 cm^{-1} se resuelve una intensa banda por el estiramiento del enlace C-H de los grupos metilenos del PEG. En los espectros de los copolímeros segmentados PEG-PCL y PEG-PVL es evidente la co-existencia de bandas del PEG así como del PCL o del PVL. Dado que los espectros del PCL-PEG y PEG-PVL se obtuvieron de una muestra purificada, no es posible que correspondan a una simple mezcla de homopolímeros.

Las masas molares promedio en peso de las muestras de PEG-PCL y de PEG-PVL, determinadas por GPC, son del orden de $25,000$ a $36,000\text{ g/mol}$. Este peso molecular sugiere que varios segmentos de PEG ($M_w = 1000\text{ g/mol}$) y de PCL ($M_w \approx 4200\text{ g/mol}$) ó PVL ($M_w = 13,000$) están unidos en el copolímero. Un análisis por DSC de muestras de PEG-PCL demostró que dicho copolímero es semicristalino. Su temperatura de fusión es de 45 °C y presenta dos temperaturas de transición vítrea a -60 °C y a -20 °C . El que el PEG-

PCL experimente dos relajaciones vítreas indica segregación de unidades PEG y PCL. Por otro lado el copolímero PEG-PVL presenta una sola temperatura de transición vítrea a -55°C y una temperatura de fusión de 40°C , esto indica que existe un alto grado de homogeneidad entre los segmentos de PEG y PVL.

A partir de los datos recogidos es posible proponer un esquema de reacción para la síntesis del PEG-PCL y del PEG-PVL el cual se presenta en la Figura 3.

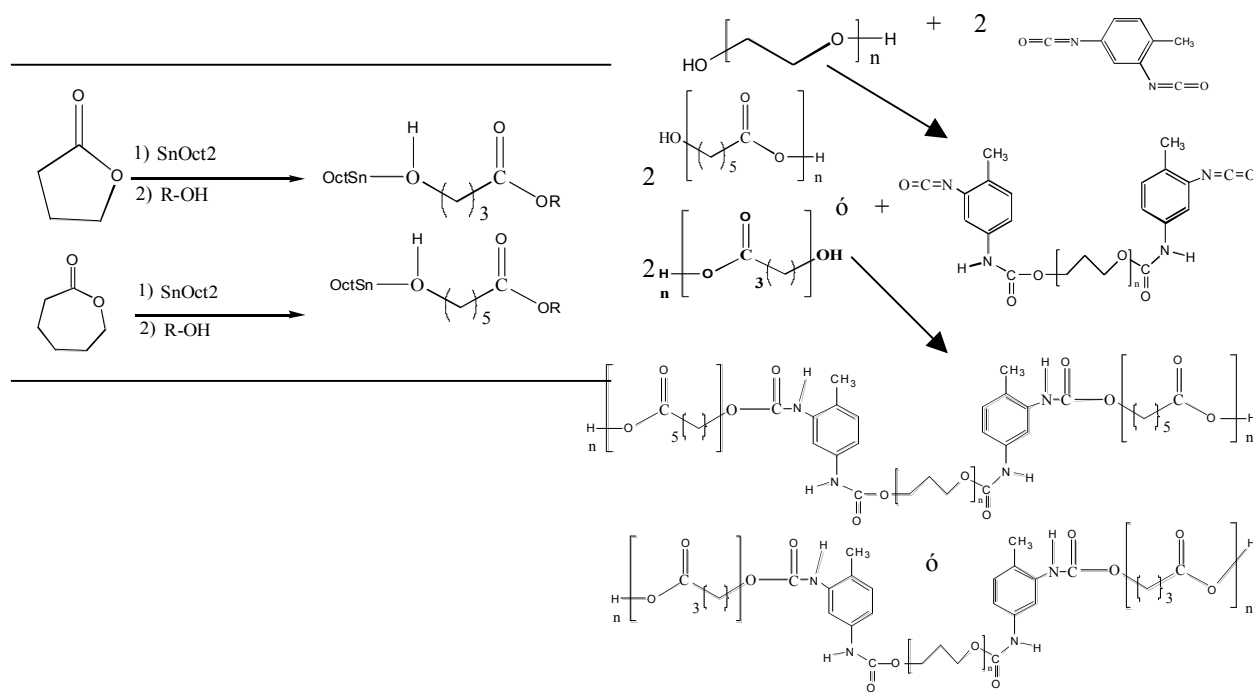


Figura 3. Esquema de reacción de la síntesis del PEG-PCL y del PEG-PVL.

Conclusiones

Por un proceso de tres etapas se sintetizaron copolímeros segmentados de PEG-PCL y de PEG-PVL. Un análisis por FTIR y GPC confirman el éxito de la síntesis. La masa molar del PEG-PCL y PEG-PVL es mayor a la de los polímeros precursores, lo que indica que varios segmentos de PEG y de PCL ó de PVL están acoplados en el esqueleto del copolímero. El PEG-PCL es un copolímero semicristalino mientras que el PEG-PVL tiene un alto grado de homogeneidad debido a que sólo se detectó una sola temperatura de transición vítrea.

Referencias

- Chaoliang H., Jingru S., Chao D., Ting Z., Mingxiao D., Xuesi Ch., Xiabin J. *Biomacromolecules*, **5**, (5), 2042-2047 (2004).
- García-Gaitán B, Perez-Gonzalez M. del P., Martínez-Richa A., Luna-Barcenas G., Nuño-Donlucas S. M. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 4448-4457 (2004).