

Síntesis y caracterización de copolímeros a partir de poli(ϵ -caprolactona) y poli(2,6 dimetil-1,4-óxido de fenileno)

A. A. Díaz Martínez^a, A. Martínez Richa^b, S. M. Nuño Donlucas^{c*}

^aDepto. de Química, Universidad de Guadalajara.

^bFacultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n, Gto., Gto.

^{c*}Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara.

Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, Col. Olímpica, C.P. 44430. Guadalajara, Jalisco, México. E-Mail. gigio@cencar.udg.mx

1. Resumen

Una serie de copolímeros fueron sintetizados a partir de poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO) y poli(ϵ -caprolactona) (PCL). La síntesis se llevó a cabo en tres etapas: (i) inicialmente la PCL se sintetizó en masa por la técnica de polimerización por apertura de anillo (ROP), (ii) en el segundo paso se hizo reaccionar PPO con diisocianato de tolueno (TDI) en exceso en una reacción conocida como de “end-capping” para sintetizar un “prepolímero” y, (iii) finalmente el “prepolímero” se hizo reaccionar con la poli(ϵ -caprolactona) para sintetizar el copolímero final. Los pesos moleculares de las poli(ϵ -caprolactonas) precursoras de los copolímeros se calcularon por espectroscopia de resonancia magnética nuclear. La serie de copolímeros sintetizados se analizó por espectroscopias de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de ^1H . Por IR fue posible detectar coexistencia de las contribuciones espectrales características del PPO y de la PCL, mientras que por RMN de ^1H se calculó la composición de los copolímeros sintetizados.

2. Introducción

Entre los copolímeros multibloque, los del tipo poli(éter-éster) son un tipo especial. Estos copolímeros se caracterizan por contener segmentos rígidos originados por un poliéster, mientras que los segmentos suaves provienen de un poliéter^[1].

La relevancia de los copolímeros poli(éter-éster) radica en que los grupos éster se degradan por reacciones de hidrólisis. Por lo tanto, son muy sensibles a factores como su peso molecular o a su estructura molecular (lineal o estrella). Estos copolímeros han sido usados como compatibilizantes de mezclas inmiscibles de polímeros y como auxiliares en la preparación de suturas quirúrgicas^[2].

Los copolímeros multibloque han sido sintetizados por polimerización en solución en un proceso de uno o dos pasos. La clave para lograr la síntesis es aprovechar la reactividad de

los grupos químicos que forman parte de los polímeros precursores. Al respecto destacan los grupos isocianato los cuales son muy reactivos a los grupos hidroxilo^[3].

En este trabajo se documenta la síntesis de una serie de copolímeros del tipo poli(éter-éster) que contienen segmentos de 2,6 dimetil- 1,4- óxido de fenilo (PO) y ϵ -caprolactona (CL). El éxito de la síntesis se probó por espectroscopias IR y RMN.

3. Condiciones experimentales

3.1 Síntesis de la Poli(ϵ -caprolactona)

La polimerización de la ϵ -caprolactona (CL) se realizó por ROP utilizando como iniciador el 2 etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol y como catalizador el octanato estannoso (SnOct_2). La relación $[\text{CL}]/[\text{SnOct}_2]$ fue de 500/1, mientras que la relación $[\text{CL}]/[\text{Iniciador}]$ se varió a 200/1 y 140/1.

La síntesis se llevo a cabo en un reactor de dos bocas inmerso en un baño de aceite a una temperatura de 110 °C, bajo agitación constante y durante un tiempo de 24 horas.

3.2 Síntesis de los CL-PO

La síntesis de los copolímeros se realizó en dos etapas:

Primera etapa:

Se depositó el PPO (previamente disuelto en cloroformo) en un reactor de dos bocas, con burbujeo de nitrógeno, manteniendo agitación constante y, fijando la temperatura del baño en donde se sumergió el reactor en 4 °C. Posteriormente, se agregó gota a gota el diisocianato de tolueno (TDI) (previamente disuelto en cloroformo) y se dio por iniciada la reacción la cual se desarrolló durante dos horas. La relación molar del TDI-PPO fue de 2:1. El exceso de TDI fue para promover una reacción de “end-capping”. El producto de esta reacción se le denominó “prepolímero”.

Segunda etapa:

El reactor con el prepolímero se retiró del baño a 4 °C e inmediatamente después se sumergió en un baño de agua a 60 °C. Entonces se agregó la PCL y se dio por iniciada la reacción de copolimerización. Esta reacción se desarrolló durante dos horas bajo una atmósfera de nitrógeno y con agitación constante. Terminada la reacción el solvente fue

evaporado y se obtuvo un sólido el cual fue purificado siguiendo el método reportado por García Gaitán, esto es, por cristalización en cloroformo/metanol. Finalmente se secó en una estufa de vacío durante 24 h a 60 °C^[4].

Se sintetizaron cuatro copolímeros a partir de formulaciones distintas. Esto es a partir de cada PCL sintetizada se prepararon dos copolímeros. Las relaciones peso de PCL/PPO fueron de 10:1 y de 5:1 respectivamente.

4. Resultados y discusión

Los pesos moleculares promedio en número estimados por RMN de la PCL (200/1) y (140/1) resultaron de 3979 y 2337 g/mol, respectivamente. Por otra parte, el peso molecular promedio viscoso del PPO puro fue reportado con anterioridad por García Gaitán y col.^[1] y resultó de 44350 g/mol. Estos valores hacen posible establecer la hipótesis que los copolímeros que se sinteticen tengan una gran asimetría en la contribución de segmentos de PPO y de PCL.

En la figura 1 se muestra un espectro infrarrojo de un copolímero preparado a partir de una PCL sintetizada con una relación [CL]/[Iniciador] de 140/1 y con una relación PCL/PPO de 1/10.

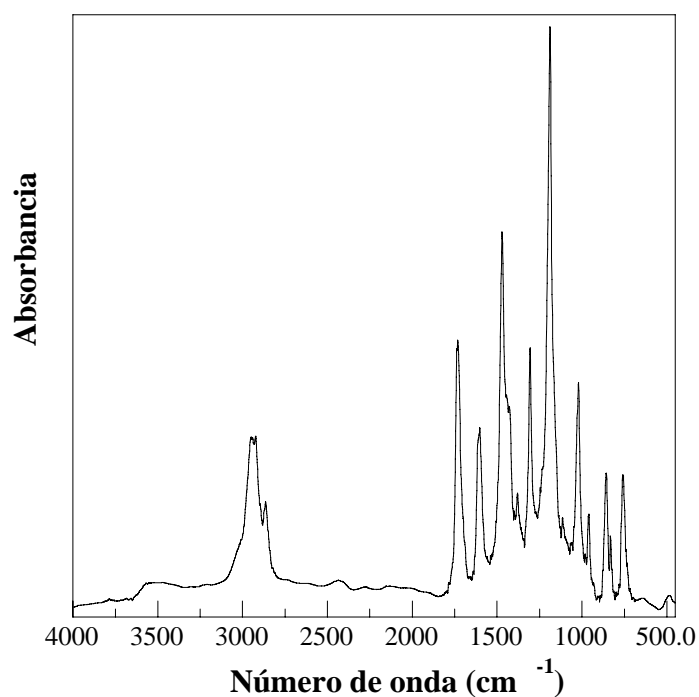


Figura 1. Espectro IR de un copolímero sintetizado con una relación PCL/PPO de 10/1 y con una PCL sintetizada usando una relación [CL]/[Iniciador] de 140/1.

Los espectros IR del PPO y la PCL puros ya han sido reportados con anterioridad en la literatura. En el espectro del copolímero aparecen contribuciones espectrales propias de ambos homopolímeros. Así las bandas correspondientes al PPO se detectan en 1186 cm^{-1} por la vibración de los grupos éter (C–O), el estiramiento simétrico de este grupo produce un pico en 1025 cm^{-1} y en 1312 cm^{-1} se detecta otro pico propio de vibraciones de dicho grupo éter. Además en 1608 cm^{-1} aparece otra banda producida por el estiramiento del enlace C=C de los grupos aromáticos del PPO. En lo que respecta a las contribuciones originadas por la PCL, destaca en 1726 cm^{-1} un pico debido al estiramiento de su grupo carbonilo (C=O). La confirmación de la unión de la PCL al PPO se evidencia por la banda en 1473 cm^{-1} debida a la vibración de los grupos uretano formados por la reacción entre los grupos isocianato del TDI y los hidroxilo terminales del PPO y de la PCL. Espectros de IR similares se obtuvieron para los otros copolímeros sintetizados a partir de diferentes formulaciones iniciales.

Las composiciones en % mol estimadas por RMN de ^1H fueron: 51.6 PPO y 48.4 PCL para el copolímero sintetizado con la relación PPO/PCL (200/1) de 1/10, mientras que para el copolímero PPO/PCL (140/1) también de 1/10 la composición fue 31.6 PPO y 68.4 PCL.

5. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron cuatro copolímeros de PPO/PCL. La PCL se sintetizó por ROP y los copolímeros por reacciones de acoplamiento entre sus grupos terminales. Los espectros de IR confirman la existencia de enlaces uretano provenientes de la reacción del TDI con los grupos hidroxilo del PPO y PCL, además muestran bandas características de ambos homopolímeros indicando que éstos están integrados al esqueleto del copolímero. Las composiciones determinadas por RMN de ^1H confirman el éxito de la síntesis.

6. Referencias

- [1] B. García-Gaitán, M. del P. Pérez González, M. C. Zárate Acevedo, A. Martínez Richa, G. Luna-Bárceñas, S. M. Nuño-Donlucas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2124 (2006).
- [2] Filippo Samperi, Raniero Mendichi, Luciana Sartore, Maurizio Penco, Concetto Puglisi. *Macromolecules*, **39**, 9223 (2006).
- [3] P. Laurienzo, B. Immirzi, M. Malinconico. *M. Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 248 (2001).
- [4] Beatriz García Gaitán. Tesis doctoral: “Influencia de copolímeros segmentados tipo éter-éster en mezclas inmiscibles que contienen poli(tereftalato de etilo)”. Universidad de Guadalajara, México (2005).