

Síntesis y Caracterización de un Poliéster Telequelico: α,ω hidroxilo Poli(ϵ -caprolactona), Precursor de un Poliuretano Biodegradable

Báez, J.E.,¹ Marcos-Fernández, A.² y Martínez-Richa, A.³

¹ Universidad del Papaloapan, Campus Tuxtepec, Circuito Central No. 200, Parque Industrial Tuxtepec, Oax. 01(287)8717813

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), C/Juan de la Cierva No. 3, 28006 Madrid, España

³ Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Norial Alta S/N, 36050 Guanajuato, Gto. richa@quijote.ugto.mx

1. Resumen

Se presenta una ruta nueva de síntesis para un poliéster alifático telequelico: la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) con grupos terminales hidroxilo (α,ω hidroxilo poli(ϵ -caprolactona), HOPCLOH). La síntesis fue llevada por polimerización por apertura de anillo (ROP, de sus siglas en ingles) de la ϵ -caprolactona (CL) vía catálisis por decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ y utilizando dietilenglicol (DEG) como iniciador, altas conversiones (100 %) fueron obtenidas en cortos tiempos de reacción (25 min-4h) a una temperatura de 150 °C. Los poliésteres obtenidos fueron caracterizados por RMN ^1H y ^{13}C , FT-IR, GPC, y MALDI-TOF. Estudios comparativos demostraron que el $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ es mejor catalizador que el 2-etilhexanoato de estaño (SnOct_2) para la polimerización de la CL en presencia de DEG a 150 °C. La HOPCLOH fue utilizada como precursor de un poli(éster-uretano-urea).

2. Introducción

Polímeros biodegradables como la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (Figura 1), un poliéster alifático, han recibido gran atención por sus aplicaciones en el área biomédica. La biodegradación de películas de PCL por microorganismos se lleva a cabo con 95 % de la pérdida de su peso en 200 h [1]. Se espera que derivados de la PCL muestren propiedades similares.

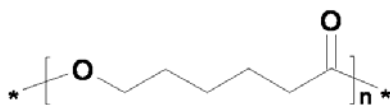


Figura 1. Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

Una forma para obtener derivados de PCL es mediante reacciones con los grupos terminales del polímero. Uno de los grupos terminales con mayor versatilidad son los α,ω hidroxilo, debido a su uso como precursor de poliuretanos [2] y copolimeros tribloque [3]. En este trabajo se presentara una nueva ruta para sintetizar la α,ω hidroxilo Poli(ϵ -caprolactona) (HOPCLOH) [4] utilizando decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ como catalizador y dietilenglicol (DEG) como iniciador (Figura 2).

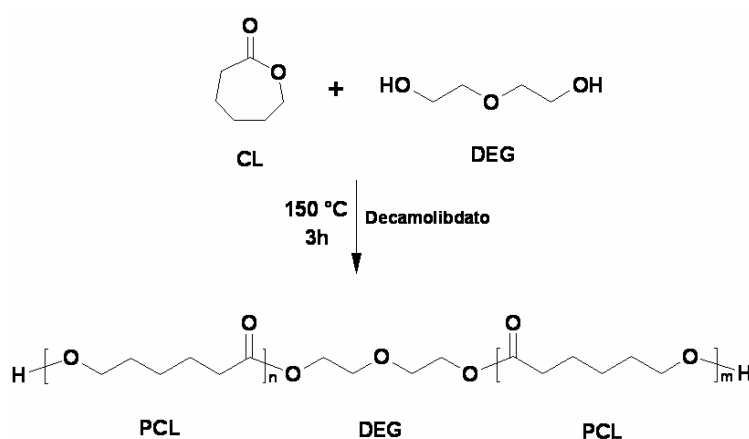


Figura 2. Síntesis de α,ω hidroxilo Poli(ϵ -caprolactona) (HOPCLOH)

3. Condiciones experimentales

3.1 Materiales

La ϵ -caprolactona (CL) y el dietilenglicol (DEG) fueron proporcionadas por Aldrich, La CL fue secada con hidruro de calcio y destilada a vacío. El heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hep) fue proporcionado por Fluka.

3.2 Síntesis de la α,ω hidroxilo Poli(ϵ -caprolactona) (HOPCLOH)

En un típico experimento, 50 mmol de CL, 3.45 mmol de DEG y 3mg de Hep fueron adicionados en un matraz de 25 ml a 150 °C a una razón molar CL/Hep = 20000. La reacción fue llevada a 150 °C en un baño de aceite por 4h sin atmosfera inerte. El decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ fue obtenido *in situ* por descomposición

térmica del heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ a 150 °C [5]. El polímero obtenido fue caracterizado por: FT-IR, RMN ^1H y ^{13}C , GPC y MALDI-TOF. IR(cm^{-1}): 3545 (ν_{OH}), 2943 (ν_{CH}), 1721 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1187 ($\delta_{\text{O-C=O}}$). RMN ^{13}C HOPCLOH (3a y 3b) (50 MHz, CDCl_3 , ppm) (Figura 3): d 173.53 (g), 173.32 (a'), 173.19 (a), 72.18 (5), 68.94 (3), 68.88 (1), 63.92 (f), 63.14 (4), 63.09 (2), 62.27 (l), 61.47 (6), 34.03 (h), 33.91 (b'), 33.76 (b), 32.12 (k), 28.14 (e), 25.32 (d), 25.13 (j), 24.51 (i), 24.37 (c'), 24.28 (c).

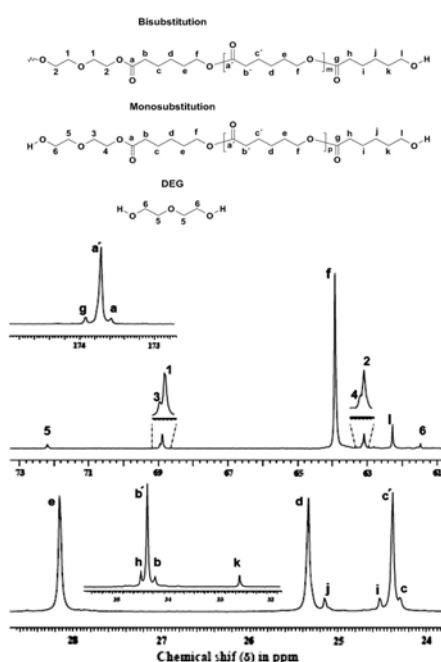


Figura 3. Espectro de RMN- ^{13}C para la α,ω hidroxilo Poli(ϵ -caprolactona) (HOPCLOH)

3.3 Caracterización

Los espectros de RMN- ^1H y ^{13}C de solución fueron hechos en un Varian Unity Plus 300 utilizando CDCl_3 como solvente y referencia a 7.26 ppm y 77.0 ppm para ^1H y ^{13}C respectivamente. Los cromatogramas de GPC fueron obtenidos en un Waters 244, con un set de columnas 10^4 , 10^3 y 100 Å° (25 °C) conectadas en serie a un detector de índice de refracción y cloroformo como fase móvil a un flujo de 1 ml/min. Los espectros MALDITOF fueron obtenidos en un Voyager DE-PRO (Applied Biosystems).

4 Resultados y discusión

La polimerización de la CL (Figura 2) fue llevada a 150 °C con altas conversiones (100 %), los polímeros obtenidos de esta síntesis se muestran en la Tabla 1. Podemos apreciar que la relación CL/DEG respecto al peso molecular promedio numeral M_n (RMN) es proporcional, lo cual nos indica que existe un control del peso molecular y que este depende de la cantidad de iniciador (DEG) alimentado al medio de reacción. La caracterización por RMN ^{13}C (Figura 3) muestra que existen dos especies de poliésteres con la misma funcionalidad la mono y bisustituida, ambos con grupos extremos hidroxilos (R-OH). La HOPCLOH puede ser precursor en la síntesis de poliuretanos biodegradables.

Tabla 1. Síntesis de HOPCLOH mediante catálisis con $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ y DEG como iniciador.

No.	CL/ DEG	M_w/M_n	M_n (GPC)	M_n (Calc)	M_n RMN	%CO ₂ H
1	3.4	1.39	1170	500	534	1
2	7.8	1.67	2130	1000	1110	1
3	16.6	1.56	4360	2000	2140	2
4	34.1	1.73	7000	4000	3800	5

5 Conclusión

Se aportó una nueva ruta para la obtención de la α,ω hidroxilo Poli(ϵ -caprolactona) (HOPCLOH), la síntesis tienen cortos tiempos de reacción (25 min-4h), altas conversiones (100 %) y poca cantidad de catalizador (monómero/catalizador = 20000).

6 Referencias

- [1] Lefèvre C, Tidjani A, Vander Wauven C, David C. *J Appl Polym Sci* **2002**;83:1334.
- [2] Marcos-Fernández A, Abraham GA, Valentín JL, San Román J. *Polymer* **2006**;47:785.
- [3] Srivastava RK, Albertsson AC. *Macromolecules* **2006**;39:46.
- [4] Báez JE, Marcos-Fernández A, Lebrón-Aguilar R, Martínez-Richa A. *Polymer* **2006**; 47: 8420.
- [5] Rayner-Canham G. Descriptive inorganic chemistry. 2nd ed. New York: Freeman and Company; 2000. p. 468.