

Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Poli (ϵ -caprolactona)

Ponce Vázquez A.R.¹, Cauich Rodríguez J.V.² Martínez Richa A.^{1*}

¹ Facultad De Química, Universidad De Guanajuato

² Unidad De Materiales, Centro De Investigación En Materiales Avanzados De Yucatán
(CICY A.C.)

richa@quijote.ugto.mx

1. Resumen

En este trabajo se describe la formación de películas delgadas de poli(ϵ -caprolactona), PCL, obtenida por la ruta de síntesis de apertura de anillo, mediante catálisis con el ión decamolibdato. El objetivo principal es determinar las propiedades mecánicas de películas, y relacionar estas propiedades con el peso molecular y la morfología del material. Para lo anterior, se obtuvieron 6 muestras de polímero a partir de diferentes relaciones molares Monómero/ Catalizador, de (A)2500, (B)5000, (C)10000, (D)15000, (E)20000, (F)30000. De estas muestras se hicieron 6 soluciones en cloroformo para formar películas delgadas sobre placa de teflón y posteriormente fueron caracterizadas mediante RMN, FT-IR, DMA, pruebas de tensión, DSC, viscometría y SEM.

2. Introducción

El empleo de un determinado biomaterial en el diseño de un dispositivo biomédico obliga a evaluar su capacidad de soportar las cargas mecánicas a las que va a estar sometido durante el cumplimiento de su función específica. Cualquier estado de carga complejo puede expresarse en función de los siguientes esfuerzos: a) fuerzas axiales (tensión y compresión), b) fuerza de corte, c) momento de flexión, d) momento de torsión.

La ciencia de materiales abarca el estudio de los componentes y procesos de fabricación que permiten obtener biomateriales con la estructura y propiedades específicas deseadas. Para evitar la falla estructural, es necesario que las tensiones internas no superen ciertos límites máximos. Resulta entonces necesario conocer el estado de tensión que se genera en las cadenas poliméricas del material de cada dispositivo bajo la aplicación de una carga. Los

materiales pueden presentar diferentes tipos de comportamiento mecánico: elástico, plástico, viscoelástico, dependiendo de la microestructura del mismo [2].

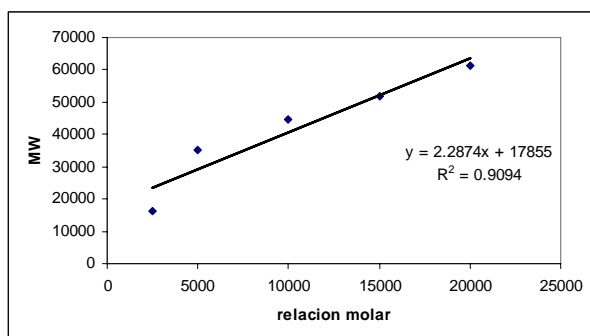
El comportamiento elástico implica la recuperación de las dimensiones originales en el momento en que se retira la carga aplicada. Por el contrario, el comportamiento plástico ocurre cuando se observa una deformación permanente. Otros materiales sometidos a un determinado nivel de carga experimentan flujo viscoso en el cual los átomos, moléculas o partículas que lo componen se trasladan unas en relación con otras disipando energía (sistemas viscoelásticos).

3. Condiciones experimentales

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante polimerización por apertura de anillo, utilizando decamolibdato de amonio como catalizador [1]. Se sintetizaron muestras de Poli(ϵ -caprolactona) de pesos moleculares entre 15,000 y 65,000 daltons. Los pesos moleculares se obtuvieron mediante diferentes relaciones estequiométricas monómero/catalizador de (A)2500, (B)5000, (C)10000, (D)15000, (E)20000, respectivamente. El monómero utilizado fue ϵ -caprolactona (Aldrich Chemicals Co.), la cual se destiló sobre hidruro de calcio. El contenido de agua residual es 0.056 % en peso (técnica de Karl Fischer). El catalizador empleado fue heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ (Fluka). Se agregaron las cantidades estequiométricas antes indicadas en un vial de 25 ml y se colocaron en un baño térmico a 150 °C durante 2 horas. El material final se cristalizó en solución de cloroformo y metanol frío. Posteriormente se filtró a vacío y se seco. Los polímeros se caracterizaron mediante espectroscopía Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear (de ^1H y de ^{13}C). Se determinaron los pesos moleculares de las muestras mediante viscometría, utilizando la relación de Mark-Houwink-Sakurada para PCL. Con este material se desarrolló un proceso para obtener películas delgadas, las que se caracterizarán en relación a sus propiedades mecánicas mediante pruebas Esfuerzo-Deformación y Análisis Mecánico Dinámico. Se estudiaron las respuestas a los esfuerzos mecánicos en función de los pesos moleculares y morfología de las películas. También se realizaron análisis térmicos de DSC. Por último se estudio la morfología mediante SEM Y AFM.

4. Resultados y discusión

El peso molecular se determinó mediante la técnica de viscometría de capilar,



Relación molar	Mw (daltons)	η intrínseca
2500	16403	0.228
5000	35077	0.3971
10000	44800	0.4708
15000	51769	0.5276
20000	61317	0.6113

Figura1. Dependencia del peso molecular con la relación molar, monómero/catalizador.

Se utilizó una máquina de ensayos Shimadzu para las pruebas de tensión, con una celda de 500N y una velocidad de 50 mm/min y a una temperatura de 30°C. Se utilizaron 5 probetas para cada peso molecular.

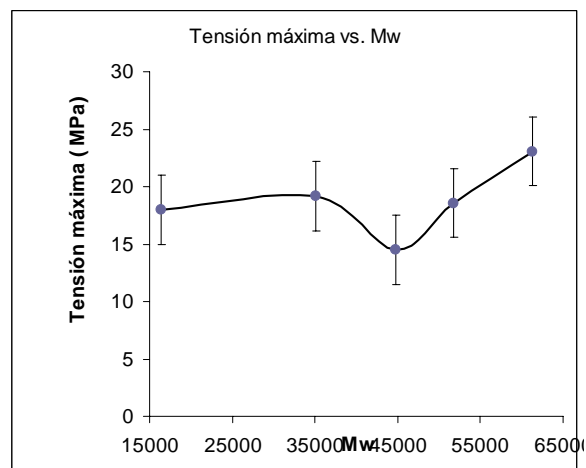


Figura 2. Tensión máxima como función del peso molecular.

La disminución de la tensión máxima en los pesos moleculares intermedio es posible que se deba a anisotropías del material, es decir, existen zonas de la probeta con mayor densidad o cristalinidad, que tienen repercusión en la variable macroscópica (tensión máxima).

Mediante análisis de DMA se obtuvieron los siguientes gráficas:

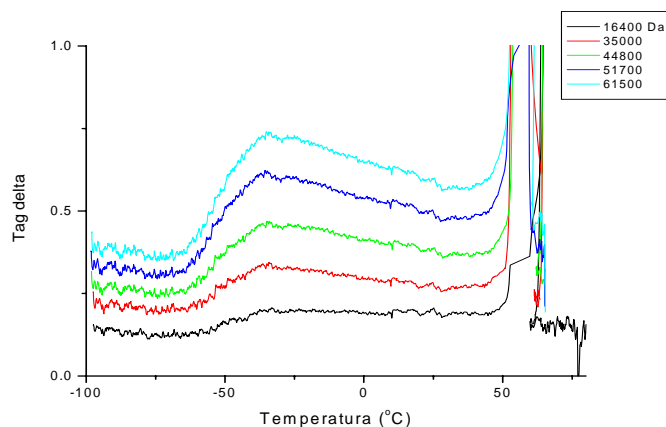


Figura 3. Tangente de delta en función de pesos moleculares

En la gráfica anterior no se aprecian cambios significativos en la temperatura de transición vítrea del polímero. Esto se puede atribuir a que los dominios amorfos en su conjunto son muy similares en todas las muestras de diferente peso molecular.

A continuación se muestran las imágenes de SEM tomadas a una muestra, antes y después de someterlas a tensión.

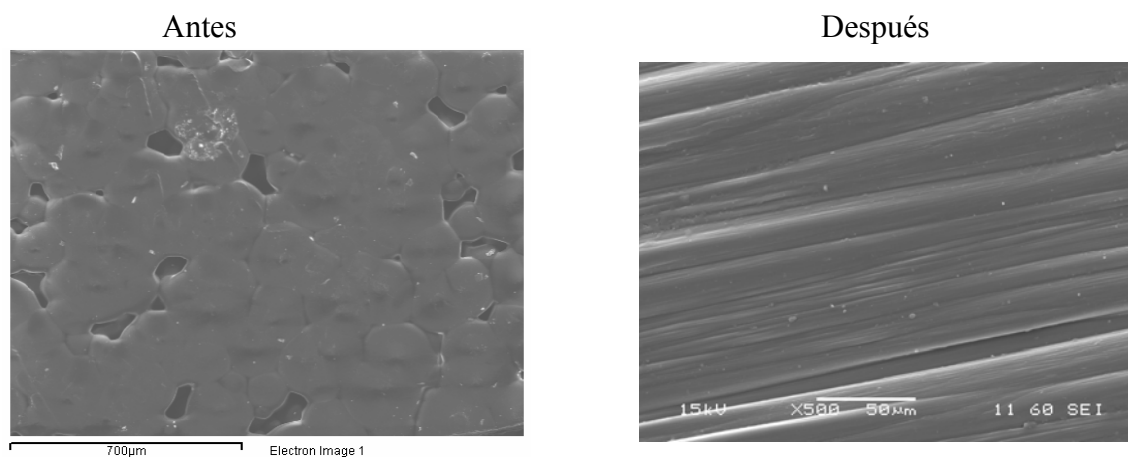


Figura 4. Orientación de las cadenas poliméricas sometidas a tensión

En las gráficas anteriores se aprecia observa la orientación de las cadenas en la dirección de la fuerza aplicada.

5. Conclusiones

Con este método de síntesis se obtuvieron muestras de polímero de peso molecular a partir de 16000 Da hasta 67000 Da. Con las muestras obtenidas se lograron formar películas de buena apariencia y buenas propiedades mecánicas.

La resistencia a la tensión resultó ser máxima con la muestra de más alto peso molecular. Sin embargo, en pesos moleculares intermedios no se obtiene una tendencia creciente de la tensión máxima con el peso molecular. Lo anterior, es probable que se deba a la anisotropía en la microestructura del material.

En los análisis de DMA no se observan cambios significativos en la temperatura de transición vítrea, la cual oscila entre $-33.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-39.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto se debe a que probablemente la cristalinidad de las muestras tiene valores muy similares. Lo anterior se corroborará con análisis de DSC.

6. Referencias

1. E. Baez-García, J. M. Martínez-Rosales and A. Martínez-Richa, “Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by Decamolibdate anion”, *Polymer*, 44 (22) 6767-6772 (2003)
2. W. Brostow, Science of Materials, Ed. John Wiley and Sons, 2001.