

Síntesis y evaluación del efecto del grado de sustitución alílica de la sacarosa en la obtención de materiales poliméricos utilizando la técnica de fotopolimerización Tiol-ene

Martínez Aguilar Marty Georgina², García Valdez Aída Esmeralda¹, Acosta Ortiz Ricardo, Berlanga Duarte Ma. Lydia¹.

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo Coahuila, México. Tel. 52 844 4 38 98 30; Fax 52 844 4 38 98 39; ategarcia@ciqa.mx.

²Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, Ing. José Cárdenas y Blvd. Venustiano Carranza S/N.

1. Resumen

En este trabajo se presenta una nueva técnica para preparar polímeros a base de sacarosa. Este carbohidrato fue sometido a una reacción de alquilación con bromuro de alilo variando la relación de equivalentes con el fin de lograr diferentes grados de sustitución. La mezcla de reacción fue purificada por cromatografía en columna y analizada por FT-RMN y FT-IR. Una vez preparado el derivado alilado de la sacarosa se hizo reaccionar con un tiol pentaeritritol tetra kis mercaptopropionato irradiando cada formulación con luz UV en presencia del fotoiniciador 2,2-dimetoxifenil acetofenona (DMPA) fotopolimerizando en cuestión de segundos. Se determinaron las cinéticas de fotopolimerización por medio de técnicas en tiempo real como la pirometría óptica y la espectroscopia de FT-IR en tiempo real. Se midió la temperatura de transición vítrea (T_g) y las propiedades viscoelásticas de los polímeros obtenidos por DMA.

2. Introducción

La modificación estructural de la sacarosa con agentes alquilantes como el bromuro ó cloruro de alilo ha sido uno de los principales temas de interés debido a la estabilidad química que éstos poseen, y su bajo costo mostrando ser aplicable a nivel industrial.^[1-2] Los polímeros sintéticos derivados de sacáridos han sido ampliamente estudiados y actualmente se les denomina como glicopolímeros. Su empleo se encuentra en el área de adhesivos flexibles, recubrimientos, agentes entrecruzantes de plásticos, agentes que reducen el tiempo de secado en pinturas barnices y lacas, incrementado su aplicación en la vida cotidiana como materiales artificiales para un sin número de usos biológicos y biomédicos.^[3-6]

3. Condiciones experimentales

3.1 Materiales y reactivos

Sacarosa, hidróxido de sodio, bromuro de alilo, Perclorato de tetraetilamonio (TEAP) , pentaeritritol tetra kis mercaptopropionato (PETKMP), iniciador radicalico 2,2-dimetoxifenil acetofenona (DMPA), obtenidos de la casa comercial aldrich utilizados sin previa purificación.

3.2 Equipo utilizado para la caracterización (monómeros) y evaluación de la fotopolimerización tiol-ene.

Para la caracterización por RMN de ^1H se empleó un equipo RMN JEOL 300 MHz. Las cinéticas de fotopolimerización de los monómeros utilizados en esta investigación fueron realizadas en un espectrofotómetro de Infrarrojo modelo Nicolet Magna 550, al cual se le acopló una lámpara de luz UV modelo SCU 110 mercury. La intensidad de la luz UV se midió con un radiómetro de UV Process Suply Inc. Las mediciones realizadas en este equipo nos permitieron monitorear el aumento o disminución de los picos correspondientes a los grupos funcionales involucrados en la polimerización. Pirómetro Óptico. Cámara obscura provista de un termómetro de rayos infrarrojos modelo Omega OS552-V1-6 de la compañía Omega Inc. con conexión análoga a computadora. Este instrumento tiene una sensibilidad de 1 °C con un intervalo de operación de -18 a 538 °C.

3.3 Esquema de síntesis

Figura 1. Esquema de síntesis de los monómeros A2S, A4S, A6S, A7S

4. Resultados y discusión

Los monómeros alílicos propuestos (Figura 1) en su totalidad son productos líquidos viscosos de color amarillo con señales FT-IR (película líquida, cm^{-1}): 3413 ($\nu\text{O-H}$), 2923 ($\nu\text{C-H}$), 1647 ($\nu\text{C=C}$), 1422 ($\nu\text{C-C}$) 1077 ($\nu\text{C-O-C}$), 925 ($\nu\text{C=C-H}$). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 3.3-3.7 $\text{C-H}_{\text{ciclo}}$, O-H, estas señales se ven disminuidas al incrementar el grado de sustitución, 3.8-4.3 $\text{CH}_2\text{-O}$, 5.1 CH=CH_2 , 5.9 CH=CH_2 .

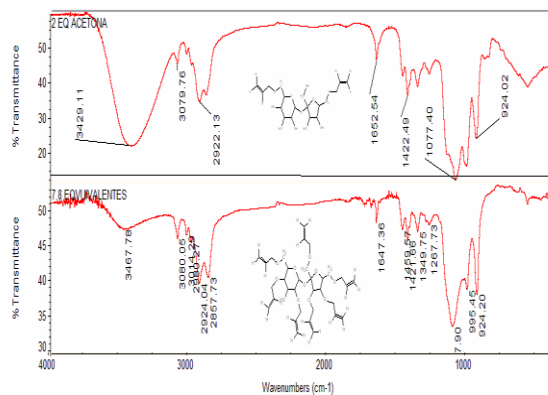


Figura 2. Espectros de FT-IR A2S y A7S.

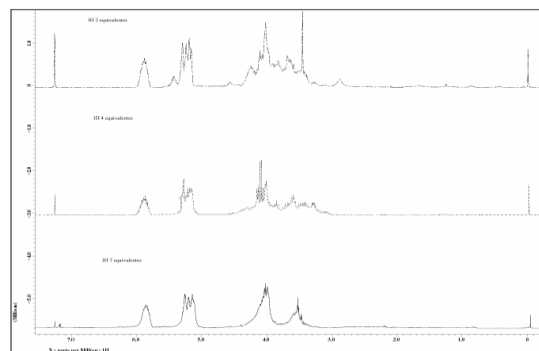
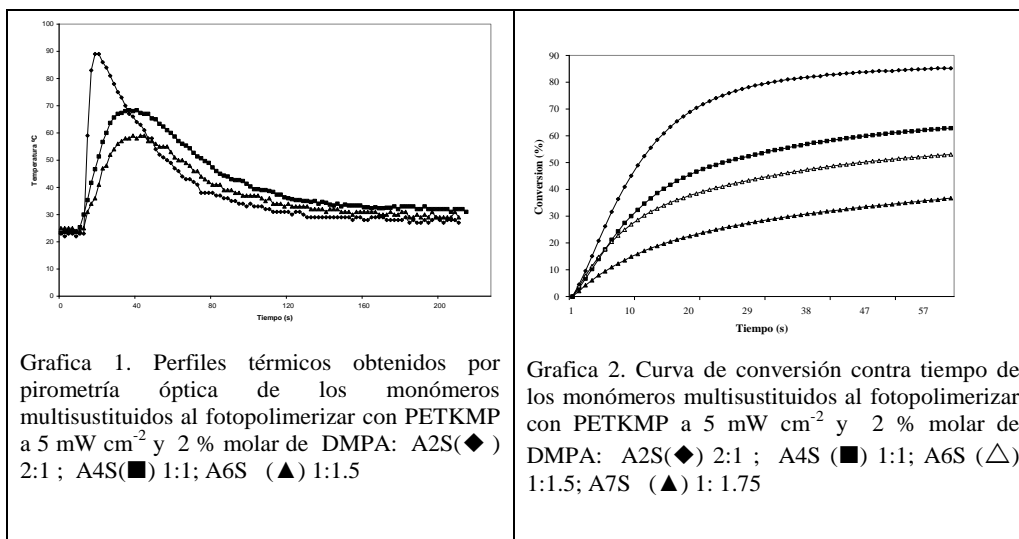


Figura 3. Espectros de RMN ^1H de A2S, A4S, A76

Para llevar a cabo la evaluación de la reactividad de fotopolimerización en un sistema Tiol-ene se monitorearon por FT-IR las bandas en 1646 cm^{-1} (C=C), donde se observa que el monómero sin proteger A2S es el más reactivo y al introducir los diferentes sustituyentes en dicha molécula, la reactividad del sistema fotocurable disminuye considerablemente.



El análisis por DMA, reporta el módulo elástico para A2S en 3674 MPa y para A7S DE 2518 MPa, con rápido descenso en las propiedades viscoelásticas hasta alcanzar la mayor velocidad de pérdida a 75 y 49 °C respectivamente. Estos datos se ven complementados por la determinación de la Tg en los materiales poliméricos.

Tabla 1. Valor de temperatura de transición vítrea (°C) de los polímeros obtenidos

| Monómero alílico | Tg(°C) |
|------------------|--------|
| (A2S) | 27° |
| (A4S) | 22.4° |
| (A7S) | -2.2° |

5. Conclusiones

Se logró sintetizar monómeros derivados de la sacarosa con diferente grado de sustitución alílica. Al ser evaluada la fotopolimerización tiol-ene, el A2S mostró ser el que presenta un mayor perfil térmico, con altos valores de % conversión. Los polímeros obtenidos son en general semiflexibles con una Tg máxima de 27°C para el polímero que proviene del monómero A2S.

Los autores del presente trabajo muestran su agradecimiento al CIQA por su apoyo económico, a Judith Cabello por la adquisición de los espectros RMN ^1H , Guadalupe Méndez y Blanca Huerta por su apoyo en la determinación de las pruebas calorimétricas.

6. Referencias

1. Edward L. Griffin, Jr., Miles J. Willard, Jr., H.I. Sinnamon., *Industrial and Engineering Chemistry.*, 43,(11), **1951**, 2629-2634.
2. Jaroz, Slawomir, Pol. Canadian; *Journal of Chemistry.*, 84(4), **2006**, 492-496.
3. Tang, Yanteng, Zhang Shufen and Yang Jinzong. *Chinese J.Chem.Eng*; 13(6) **2005**, 835-836.
4. Sachinvala, Navzer D.; Ju Redford F.; Litt. Hawaiian Sugar planter Association, USA. **1995**, *patent US 94-199695.18*
5. Sachinvala. Navzer D. Winsor. *Polymer preprints American Chemical Society, : Polymer Chemistry*, vol 13 (2), **2002**, 997-998.
6. Marchant, Nancy, Amjad. *Bioadhesive Polymer compositions*. PCT Int.Appl. **2000**, 49 pp CODEN: PIXXD2.