

SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS DE POLILACTIDA Y SUS POLIURETANOS

Moreno Ruvalcaba, José Francisco, Báez García, José Eduardo (2), Marcos Fernández, Ángel (3).

¹ [Licenciatura en Ingeniería Química Sustentable] | Dirección de correo electrónico: [morenorj2011@licifug.ugto.mx]

² [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jebaez@ugtomx.onmicrosoft.com]

³ [Grupo de elastómeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros] | Dirección de correo electrónico: [amarcos@ictp.csic.es]

Resumen

Con el propósito de estudiar el efecto de un grupo alquilo lineal de tamaño variable sobre las propiedades físicas macrodióles de D, L-lactida y sus poli(éster-uretano)s, una serie de oligómeros de D, L-lactida telequérica con grupos hidroxilo terminales (HO-PDLA-OH) fueron sintetizados por polimerización por apertura de anillo usando 2-etilhexanoato de estaño como catalizador y una familia de dióles como iniciadores (HO-(CH₂)_m-OH), donde m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 y 16. La serie de macrodióles sintetizada es representada como: HO-PDLA-(CH₂)_m-PDLA-OH con m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 y 16.

Posteriormente se llevó a cabo la síntesis de poli(éster-uretano)s a partir de la serie de macrodióles de D, L-lactida con 1, 6-hexametilendiisocianato (HDI) y 2-etilhexanoato de estaño. Los macrodióles y sus respectivos poliuretanos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación en gel (GPC). También fueron evaluadas las propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos de acuerdo a la norma ISO 37, y pruebas de degradación hidrolítica fueron realizadas.

Abstract

With the purpose to investigate the effect of linear alkyl group of variable size over the physical properties of macrodiols of D, L-lactide and its polyurethanes, a family of α , ω -hydroxy telechelic oligomers of D, L-lactide HO-PDLA-OH was synthesized by ring opening polymerization of D, L-lactide using stannous octoate as catalyst and a serie of diols as initiators (HO-(CH₂)_m-OH), where m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 and 16. The family of macrodiols is represented by: HO-PDLA-(CH₂)_m-PDLA-OH with m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 and 16.

Then, the synthesis of poly(ester-urethane)s derived from de macrodiols HO-PDLA-(CH₂)_m-PDLA-OH was carried out using 1, 6-hexamethylenediisocyanate and stannous octoate. The family of macrodiols and polyurethanes was characterized by nuclear magnetic resonance (RMN), infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry DSC and tensile test ISO 37. Hydrolytic degradation test was also carried out.

Palabras Clave

D, L-lactida; Poli(éster-uretanos); grupo alquilo; T_g; Módulo; Tensión.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los polímeros biodegradables, la polilactida o poli(ácido láctico) es uno de los más promisorios, ya que posee propiedades equiparables a los polímeros convencionales y puede producirse a través de recursos naturales renovables como maíz y caña de azúcar. La polilactida se produce comercialmente a partir de la fermentación de estos recursos para producir ácido láctico, del cual se obtiene la lactida, un dímero cíclico del ácido láctico. Finalmente, la lactida es polimerizada por un mecanismo de apertura de anillo (ROP) con ayuda de un catalizador y un iniciador.

La molécula de lactida posee tres estereoisómeros: L-lactida, D-lactida y meso-lactida, además de la mezcla racémica de los enantiómeros L y D. Para realizar la ROP de la lactida el catalizador más ampliamente usado es el 2-etilhexanoato de estaño (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), el cual ha sido avalado por la FDA para la síntesis de materiales biodegradables.

La síntesis de oligo-ésteres de poli(L-lactida) (PLLA) con α -hidroxil- ω -alquil grupos terminales ha sido reportada utilizando como iniciadores alcoholes alifáticos ($\text{HO}-\text{CH}_2-[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_m-\text{CH}_3$ donde $m = 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ y 10) y 2-etilhexanoato de estaño (II) como catalizador [1]. Este es el primer estudio donde se reporta la influencia del grupo alquilo en una cadena de lactida oligomérica funcionalizada con un grupo hidroxilo. Por otro lado, en un trabajo posterior Baéz et. Al. [2] reportaron la síntesis de macrodioles de polilactida α , ω -hidroxil telequímica (HOPLLAOH) mediante una metodología similar, pero empleando dioles alifáticos como iniciadores ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ donde $m = 2, 4, 6, 8, 10$ y 12).

Por otro lado, en los polímeros existe una familia muy versátil, los poliuretanos. Los poliuretanos se sintetizan a partir de un alcohol y un isocianato polifuncionales, y un extendedor de cadena. La gran variedad de polioles, isocianatos y extendedores de cadena disponibles en la actualidad trae como consecuencia un inmenso número de poliuretanos con diferentes características, de manera que puede prepararse un poliuretano para casi cualquier necesidad que se presente. Con el propósito de mejorar las

propiedades de la polilactida poliuretanos basados en poli(ácido L-láctico) han sido sintetizados [3, 4].

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

D, L-Lactida, 1,2-etanodiol, 1,3-propanediol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,16-hexadecanodiol 1,2-dicloroetano, 2-etilhexanoato de estaño (II), 1,6-hexametilendiisocianato, cloroformo y solución buffer (pH=7) fueron proveídos por Sigma-Aldrich y usados sin purificación.

Síntesis de α , ω -hidroxil poli(D, L-lactida) (HO-PDLA₄-OH).

La ROP de D, L-lactida fue llevada a cabo en un matraz balón de fondo redondo de 25 mL secado previamente. D, L-lactida (40 mmol, 5,765 gramos), 2-etilhexanoato de estaño (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (0.12 mmol, 48 mg) y 1, 4-butanodiol (4 mmol, 0.365 gramos) fueron agregados al matraz, el matraz fue sellado por medio de una septa y fueron calentados con agitación a 170 °C por dos horas en un baño de aceite (razón molar D, L-lactida/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2 = 325$ y D, L-lactida/1,4-butanodiol=10). Después de la polimerización el monómero remanente en la parte superior del matraz fue removido por disolución con cloroformo. La mezcla de polimerización fue disuelta en cloroformo para extraerla del matraz y vaciada en viales de 10 mL. El cloroformo fue evaporado bajo vacío a 40°C. Rendimiento: ~95%.

Síntesis de poli(éster-uretano) derivado de α , ω -hidroxil poli(D, L-lactida) (HO-PDLA₄-OH) y 1, 6-hexametilendiisocianato PEU₄.

La reacción fue llevada a cabo en un matraz balón de fondo redondo de 25 mL secado previamente. 2.5 gramos de HO-PDLA₄-OH (2.29 mmol, peso equivalente = 1093.7 g/mol) fueron disueltos en 8 mL de 1, 2-dicloroetano (DCE) y adicionados en el matraz. Posteriormente 0.438 gramos de 1, 6-hexametilendiisocianato (HDI) (2.6 mmol, relación molar HDI/HO-PDLA₄-OH = 1.14) y 2-etilhexanoato de estaño (II) (24 mg, 0.06 mmol) como catalizador fueron cargados en el matraz y la mezcla de reacción fue agitada y calentada a reflujo a 80°C durante cinco horas. Después de ese tiempo la mezcla fue vaciada dentro de un

anillo de vidrio, sobre una superficie nivelada de teflón y una película fue obtenida por el método de "casting".

Absorción de agua fue evaluada como el cambio en la masa en películas de polímero hidratadas en una solución buffer (pH=7) a 37°C sin renovación de la solución durante 19 días. Tres rectángulos fueron cortados de cada una de las películas de poliuretano derivados de HO-PDLA₈-OH y HO-PDLA₁₆-OH y fueron puestos en un 10 mL de la solución buffer, a 37°C. A intervalos de tiempo seleccionados las películas fueron extraídas, secadas cuidadosamente con papel filtro e inmediatamente pesadas y regresadas al vial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de la α , ω -hidroxil poli(D, L-lactida) telequímica (HO-PDLAm-OH).

Espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

Como evidencia de la síntesis de los macrodioles se muestran las asignaciones de las bandas de absorción del macrodiol sintetizado a partir de 1,4-butanodiol HO-PDLA₄-OH. IR (cm⁻¹): 3518 (ν , OH, PDLA), 2994 (ν_{as} , CH₃, PDLA), 2944 (ν_s , CH₃, PDLA), 2881 (ν_{as} , CH, PDLA), 1744 (ν , C=O), 1452 (δ_s , CH), 1184 (ν_{as} , C-(C=O)-O), 1083 (ν_{as} , O-C-C), 752 (ρ , CH₂, alquilo). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ (d) 5.16 (cuartete, 1 H, [CH], PDLA), (g) 4.36 (cuartete, 1 H, [CH-OH], PDLA), (c) 4.12 (dos tripletes traslapándose, 2 H, [CH₂-O] butilo), (f) 1.56 (doblete, 3 H, [CH₃], PDLA), (e) 1.49 (doblete, 3H, [CH₃] PDLA), (h) 1.46 (doblete, 3H, [CH₃] PDLA), (b) 1.32 (singulete, 2 H, butilo).

Cromatografía de permeación en gel.

Distribuciones unimodales e índices de polidispersidad moderados (1.9) fueron observados en todas las muestras. Pesos moleculares número promedio entre 1100 y 1490 g/mol fueron obtenidos.

Calorimetría diferencial de barrido.

De la Imagen 1 es evidente que conforme el porcentaje de grupo alquilo incrementa, la T_g disminuye gradualmente, aunque el decremento no es uniforme, ya que pueden observarse algunas variaciones en la gráfica. Este resultado

concuera parcialmente con lo reportado anteriormente para oligómeros de poli(L-lactida) [1]

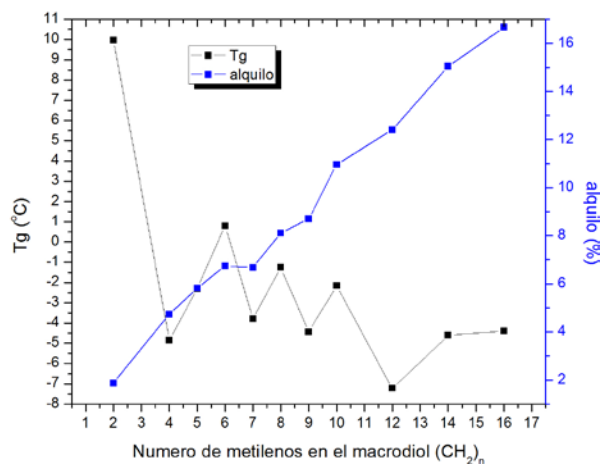


IMAGEN 1: Efecto del grupo alquilo sobre la T_g de los macrodioles.

Síntesis y caracterización de poli(éster-uretano) (PEU) derivado de α , ω -hidroxil poli(D, L-lactida) (HO-PDLAm-OH) y 1, 6-hexametilendiisocianato (HDI)

Espectroscopia de infrarrojo.

En el espectro de los PEU (Imagen 2) no es posible observar de la banda correspondiente al grupo hidroxilo cercana a 3518 cm⁻¹ (ν , OH), en cambio, es evidente la formación de dos bandas, atribuidas al enlace N-H del uretano, a 3400 cm⁻¹ (ν) y 1527 cm⁻¹ (δ). Además, en la banda asignada al carbonilo (C=O) se puede observar un ensanchamiento a 1665 cm⁻¹, que corresponde a la absorción del carbonilo del grupo uretano. También se puede advertir la ausencia de alguna banda en 2300 cm⁻¹ característica del grupo isocianato (R-N=C=O), evidenciando que no existe isocianato sin reaccionar en el PEU.

Cromatografía de permeación en gel.

Distribuciones unimodales fueron observadas en ambos cromatogramas y con valores de PDI moderados y similares. Los pesos moleculares obtenidos para los PEU analizados (44,000 g/mol) fueron altos en comparación con los macrodioles precursores (1,400 g/mol), lo cual corrobora la

reacción de polimerización entre el macrodiol y el diisocianato.

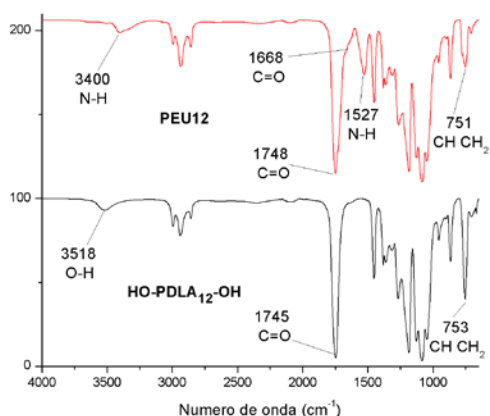


IMAGEN 2: Espectros de infrarrojo para HO-PDLA12-OH (abajo) y su poliuretano (arriba).

Calorimetría diferencial de barrido.

De la imagen 3 es notorio que conforme el porcentaje de grupo alquilo incrementa la Tg de los PEU disminuye. Aunque la tendencia es clara, nuevamente el decremento en la Tg no es uniforme, pues se presentan variaciones en la gráfica. Comparando los valores de la Tg de los poli(éster-uretano)s respecto a sus macrodioles precursores, la Tg de los PEU es aproximadamente 30 oC (Gráfica R12) más alta que la Tg de los macrodioles. Esto es consecuencia de dos cosas, primero de los puentes de hidrógeno intermoleculares formados por el grupo uretano, y segundo, del incremento en el peso molecular de los PEUs.

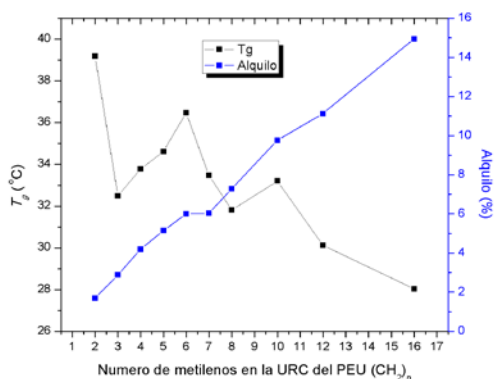


IMAGEN 3: Efecto de un grupo alquilo sobre la Tg de los PEU.

Propiedades mecánicas.

En las Imágenes 4 y 5 se presentan los valores del módulo y la tensión a ruptura de la serie de los PEUs. El módulo incrementa conforme el porcentaje de grupo alquilo aumenta, y existe una diferencia considerable entre los poliuretanos PEU2 y PEU16 (alrededor de 40 MPa) que evidencia la influencia del grupo alquilo sobre el módulo. Se puede decir que la muestra PEU2 presenta menor efecto de grupo alquilo y mayor carácter poli(éster-uretano). La tensión a ruptura sigue la misma tendencia, aunque la diferencia entre PEU3 y PEU16 no es tan abrumadora como en el caso del módulo (la diferencia es cercana a los 20 MPa). Para el caso de la elongación a ruptura no existe ninguna relación clara con el incremento del número de metilenos en la cadena alifática intermedia.

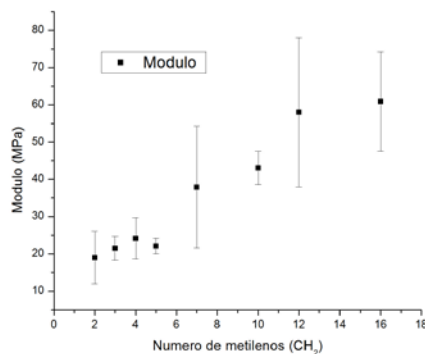


IMAGEN 4: Efecto de un grupo alquilo sobre el módulo de los PEUs.

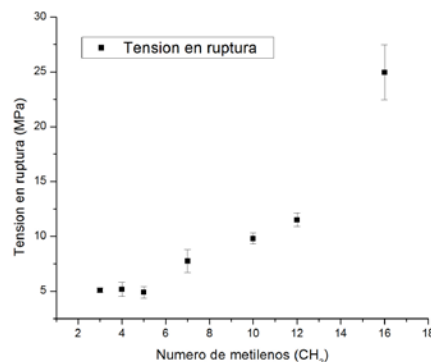


IMAGEN 5: Efecto de un grupo alquilo sobre la tensión a ruptura de los PEUs.

Degradación de PEU8 y PEU16.

Es bien sabido que los poliuretanos derivados de PLA son degradables (sección 4.4), por tanto, se

procedió a investigar si un sustituyente alifático lineal pudiera tener algún efecto sobre las primeras etapas de una degradación hidrolítica. Pruebas de absorción de agua durante 19 días (455 horas) y análisis por microscopía electrónica de barrido fueron realizadas para los poliuretanos PEU8 $[-(\text{CH}_2)_8-]$ y PEU16 $[-(\text{CH}_2)_{16}-]$, los cuales presentan un número diferente de metilenos en la cadena principal.

La muestra PEU8 absorbió el doble de agua que la muestra PEU16 (Imagen 6) (8% y 4% respectivamente). Después de 455 horas (19 días) el porcentaje de degradación hidrolítica fue de $4.01\% \pm 0.04$ y $2.16\% \pm 0.08$ para las muestras PEU8 y PEU16, respectivamente. Por tanto, el PEU8 se degradó el doble que el PEU16, acorde a las mediciones de absorción de agua y de degradación hidrolítica.

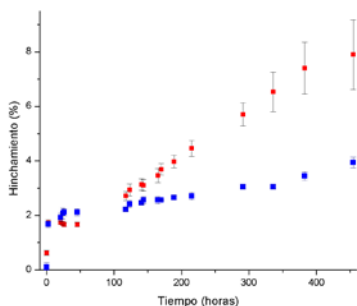


IMAGEN 6: Curvas de absorción de agua para PEU8 (rojo) y PEU16 (azul).

CONCLUSIONES

El efecto del grupo alquilo sobre los macrodioles se vio reflejado por un decremento en la T_g , lo cual está relacionado con un incremento en la flexibilidad de la macromolécula.

Un decremento en la T_g de los PEUs proporcional al tamaño del grupo alquilo fue observado, por lo tanto, el grupo alquilo proporciona mayor flexibilidad a los PEUs, de la misma forma que en los macrodioles precursores.

El incremento en el número de metilenos en la cadena alifática (y su porcentaje en peso) es proporcional al incremento en los valores de módulo y de tensión a ruptura.

El efecto de un grupo alquilo sobre el hinchamiento de las películas de PEU mostró una relación inversamente proporcional, es decir, a mayor contenido de grupo alquilo, menor grado de hinchamiento.

REFERENCIAS

- [1] Báez J.; Marcos A.; Galindo P. (2011) "Exploring the effect of alkyl end group on poly(L-lactide) oligo esters. Synthesis and characterization", *Journal of Polymer Research*, 18 (5), 1137-1146.
- [2] Báez J.; Marcos A.; Galindo P. (2016) "Poly(L-lactide) macrodioles (HOPLLAOH): influence of linear alkyl diols as initiators: synthesis and characterization" *International Journal of polymer analysis and characterization*, 21 (2), 149-155.
- [3] Zeng C.; Zhang N.; Ren J.; (2012) "Synthesis and properties of bio-based Thermoplastic Polyurethanes Based on Poly(L-lactic acid) Copolymer Polydiol", *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4), 2564-2576.
- [4] Ching T.; Ahmad Azizan.; Hannan F.; (2015) "Synthesis and characterization of poly(D,L-lactide)-poly(ethylene glycol) multiblock poly(ether-ester-urethane)s", *AIP Conference Proceedings*, 1678, 050025.