

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS



SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE COPOLÍMEROS TRIBLOQUE

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. MIRIAM PAOLA BARRERA NAVA

COMITÉ TUTORIAL

Dr. José Eduardo Báez García (Director)

Dr. Gerardo González García (Co-director)

Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos (Miembro)

GUANAJUATO, GTO., NOVIEMBRE 2020

MIEMBROS DEL JURADO

Presidente

Secretario

Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos
Departamento de Farmacia
Universidad de Guanajuato

Dr. Aurelio Ramírez Hernández
Departamento de Química
Universidad del Papaloapan

Vocal

Suplente

Dr. Rodrigo Navarro Crespo
Departamento de Elastómeros
Instituto de Ciencia y Tecnología de
Polímeros

Dr. Crispín Silvano Cristóbal Gasga
Departamento de Química
Universidad de Guanajuato

Agradecimientos

A mis padres, por su apoyo incondicional y amor, por fomentar el deseo de superación constante y demostrarme que puede lograrse lo que te propongas. A mi abuelita, por siempre tenerme presente y mostrarme su apoyo y cariño. Les agradezco a los tres la paciencia y soporte que han sido para mí durante este tiempo.

A mi asesor, el Dr. José Eduardo Báez García, por depositar su confianza en mí para llevar a cabo este proyecto, por su guía y compartir sus conocimientos que han sido fundamentales para mi formación profesional.

A mi co-director, el Dr. Gerardo González García, así como al Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos por su tiempo y dedicación durante las reuniones de comité tutorial.

Al Profesor Kenneth J. Shea por otorgarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en su laboratorio del Departamento de Química de la Universidad de California (UCI), en la ciudad de Irvine, California. Así como a los miembros del laboratorio por su apoyo.

A mis sinodales, Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos, Dr. Aurelio Ramírez Hernández, Dr. Rodrigo Navarro Crespo, Dr. Crispín Silvano Cristóbal Gasga. Por el tiempo invertido a la revisión de esta tesis y sus comentarios.

A mis amigos Paul, Luis, Karla y José María, por su apoyo y cariño. A Paola, por tu amistad incondicional, por las pláticas, todos los momentos compartidos y tu ayuda dentro y fuera del laboratorio.

A la Universidad de Guanajuato por ser pilar en mi formación académica y por las oportunidades brindadas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría y la Beca de Movilidad Extranjera 2019, con número de registro CONACYT: 926303 y por el proyecto de Ciencia Básica 284893.

Índice

Listado de Abreviaturas	iv
Listado de Esquemas	v
Listado de Figuras	vi
Listado de Tablas	ix
1. Introducción	1
1.1 Poliésteres	1
1.1.1 Métodos de obtención de poliésteres	1
1.1.1.1 Polimerización por reacciones de transesterificación	2
1.1.1.2 Polimerización por apertura de anillo	2
1.2 ϵ -caprolactona	4
1.2.1 Características y propiedades	4
1.2.2 Poli(ϵ -caprolactona)	5
1.3 Macrodióles	6
1.3.1 Polietilenglicol	6
1.3.2 Politetrahidrofurano	7
1.3.3 Polipropilenglicol	8
1.4 Copolímeros bloque	9
1.4.1 Métodos generales de síntesis de copolímeros bloque	10
1.4.2 Copolímeros dibloque	11
1.4.3 Copolímeros tribloque	11
1.4.3.1 Síntesis de copolímeros tribloque tipo ABC	11
1.4.3.1 Síntesis de copolímeros tribloque tipo ABA	12
1.5 Polihomologación	13
1.5.1 Aplicaciones de la Polihomologación	15
1.6 Propiedades físicas de los polímeros	16
1.6.1 Estructura y Propiedad	16
...1.6.2 Estado amorfo	16
...1.6.3 Estado cristalino	18
1.7 Poli(éster uretanos)	21
...1.7.1 Síntesis de poli(éster uretanos)	22
1.7.1.1 Síntesis en un paso	22
1.7.1.2 Síntesis en dos pasos	23
Referencias Introducción	25
2. Antecedentes	31
2.1 Polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona	31
2.2 Polihomologación	33
2.3 Copolímeros bloque	34
Referencias Antecedentes	37
3. Hipótesis	38
4. Objetivo	38
5. Metas	38
6. Sección experimental	39
6.1 Reactivos	39
6.2 Síntesis de homopolímeros	39

6.3 Síntesis de polimetileno con grupos telequéricos diol (HO-PM-OH)	40
6.3.1 Síntesis del iluro (Metiluro de dimetilsulfoxonio)	41
....6.3.2 Hidroboración	42
6.3.3 Síntesis de α,ω -hidroxil polimetileno (HO-PM-OH)	43
6.4 Síntesis de copolímeros tribloque PCL-PEG-PCL, PCL-PTHF-PCL y PCL-PPG-PCL	44
6.5 Caracterización	45
6.5.1 Resonancia Magnético Nuclear	45
6.5.2 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier	45
6.5.3 Cromatografía de Permeación en Gel	46
6.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido	46
....6.5.5 Desorción/Ionización laser asistida por una matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF)	46
7. Resultados y Discusión	48
7.1 Copolímeros tribloque PCL-PEG-PCL, PCL-PTHF-PCL y PCL-PPG-PCL	48
7.1.1 Resonancia Magnético Nuclear	49
7.1.1.1 RMN ^1H	49
7.1.1.2 RMN ^{13}C	57
7.1.2 Cromatografía de Permeación en Gel	60
7.1.3 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier	60
7.1.4 Desorción/Ionización laser asistida por una matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF)	63
7.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido	66
7.2 Homopolímeros PCL-1,8-octanodiol-PCL	74
7.2.1 Resonancia Magnético Nuclear ^1H	74
7.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel	77
7.2.3 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier	78
7.2.4 Desorción/Ionización laser asistida por una matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF)	79
7.2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido	80
7.3 Síntesis de polimetileno con grupos telequéricos diol (HO-PM-OH)	81
7.3.1 Resonancia Magnético Nuclear	81
7.3.1.1 RMN ^1H	81
7.3.1.2 RMN ^{13}C	83
7.3.2 Cromatografía en Capa Fina	84
7.3.3 Cromatografía de Permeación en Gel	86
Referencias Resultados y Discusión	87
8. Conclusiones	88
9. Perspectivas	89

Listado de Abreviaturas

ROP	Polimerización por Apertura de Anillo
Sn(Oct) ₂	2-etilhexanoato de estaño
ε-CL	ε-caprolactona
PCL	Poli(ε-caprolactona)
PEG	Polietilenglicol
PTHF	Politetrahydrofurano
PPG	Polipropilenglicol
DMSO	Dimetilsulfóxido
PM	Polimetileno
PDI	Índice de Polidispersidad
M_n	Peso molecular promedio numeral
T_m	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
DP	Grado de polimerización
PEU	Poli(éster uretano)
THF	Tetrahydrofurano
TFAA	Anhídrido trifluoroacético
RMN	Resonancia Magnético Nuclear
FT-IR	Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
MALDI-TOF	Desorción/Ionización laser asistida por una matriz-tiempo de vuelo
TLC	Cromatografía en capa fina

Listado de Esquemas

Esquema 1.1 Formación de poliésteres por esterificación de un diácido	2
Esquema 1.2 Polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -caprolactona	4
Esquema 1.3 Obtención del polipropilenglicol mediante ROP del óxido de propileno	9
Esquema 1.4 Ciclo de homologación	13
Esquema 1.5 Escisión de las cadenas de polimetileno mediante oxidación	14
Esquema 2.1 Mecanismo para ROP de lactonas catalizada por lipasa	31
Esquema 2.2 Síntesis de dioles de poli(ϵ -caprolactona) α , ω - telequímica (HOPCLOH)	32
Esquema 2.3 Síntesis de α -hidroxi- ω -metil polimetileno (PMOH) por polihomologación	34
Esquema 2.4 Mecanismo propuesto para la formación de copolímero tribloque PCL/PEG/PCL	35
Esquema 2.5 Mecanismo de polimerización para la síntesis de copolímeros tribloque PCL-PPG-PCL empleando $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ como monómero activador, donde se sugiere que la polimerización debe proseguir del ataque nucleofílico por el grupo terminal hidroxilo al carbono carbonílico del la CL protonada	36
Esquema 2.6 Síntesis de un homopolímero (izquierda) y un copolímero dibloque (derecha) derivado de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) de la polimerización con apertura de anillo (ROP) de ϵ -caprolactona (CL)	36
Esquema 6.1 Polimerización por apertura de anillo (ROP) de ϵ -caprolactona (CL)	40
Esquema 6.2 Síntesis de iluro de Corey a partir de yoduro de trimetilsulfoxonio y cloruro de benciltributil amonio	42
Esquema 6.3 Reacción de hidrobtoración de 1,5-hexadieno y borano	42
Esquema 6.4 Reacción de polihomologación seguida de la oxidación e hidrólisis para la obtención de polimetileno diol	43
Esquema 6.5 Síntesis de copolímeros tribloque	44

Listado de Figuras

Figura 1.1 2-etilhexanoato de estaño empleado como catalizador para la ROP de lactonas	3
Figura 1.2 Estructura de la ϵ -caprolactona	4
Figura 1.3 Estructura del polietilenglicol	7
Figura 1.4 Estructura del politetrahidrofurano (PTHF)	8
Figura 1.5 Definición y diferencias entre distintos tipos de copolímeros	10
Figura 1.6 Modelo de cadena doblada para la cristalinidad en polímeros, mostrada en (a) dos dimensiones) y en (b) tres dimensiones.	20
Figura 1.7 Fotografía de cristales esferulíticos en una matriz amorfa de nylon (* 200)	21
Figura 1.8 Estructura de poli(éster uretano) indicando los componentes de poliéster y poliuretano	21
Figura 2.1 (a) Síntesis de R-hidroxi- ω - (4-metoxifenil) polimetileno 3. (b) GPC típico de R-hidroxi- ω - (4-metoxifenil) -polimetileno 3. (c) 500 MHz ^1H NMR (χ : tolueno- d_8) de R-hidroxi- ω - (4-metoxifenil) polimetileno 3. (d) Espectro FDMS representativo de R-hidroxi- ω - (4-metoxifenil) polimetileno 3. El recuadro muestra una escala expandida que revela patrones de isótopos con cada pico principal separado por 14 m / e. La curva azul oscuro es un gráfico de la distribución simulada de un polímero teórico de peso molecular comparable producido por una polimerización viva ideal. La gráfica se genera mediante una función de distribución de Poisson.	33
Figura 2.2 Estructuras propuestas de (a) el IC α -CD-PCL-PTHF-PCL, (b) el IC β -CD-PCL-PTHF-PCL y (c) el γ -CD-PCL-PTHF -PCL IC.	35
Figura 4.1 Ilustración para ejemplificar un crecimiento del Bloque B para diferentes especies de copolímeros tribloque con la misma longitud en la cadena principal.	38
Figura 7.1 Número de copolímeros tribloque totales indicando los pesos moleculares de cada tipo de macroiniciador y los grados de polimerización (DP) a utilizar	49
Figura 7.2 Espectro RMN ^1H (400 MHz) de PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₂₀ (DP=20) en CDCl ₃ derivatizado con TFAA a temperatura ambiente	51

Figura 7.3 Espectro RMN ^1H (400 MHz) de PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₅ (DP=15) en CDCl ₃ derivatizado con TFAA a temperatura ambiente	51
Figura 7.4 Espectro RMN ^{13}C (100 MHz) de PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₁₀ (DP=10) en CDCl ₃ derivatizado con TFAA a temperatura ambiente.	57
Figura 7.5 Espectro RMN ^{13}C (100 MHz) de PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₁₀ (DP=10) en CDCl ₃ derivatizado con TFAA a temperatura ambiente.	58
Figura 7.6 Ampliación del espectro RMN ^{13}C (100 MHz) de PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₁₀ (DP=10) en CDCl ₃ derivatizado con TFAA a temperatura ambiente para las señales pertenecientes a los productos de la derivatización.	59
Figura 7.7 (a) Espectro FT-IR de PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 1560, DP = 10)	61
Figura 7.7 (b) Espectro FT-IR de PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 1530, DP = 10)	62
Figura 7.7 (c) Espectro FT-IR de PCL-PPG ₄₂₅ -PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 2020, DP = 10)	62
Figura 7.8 (a) Espectro completo de MALDI-TOF para el copolímero tribloque PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 2120, DP = 10) en matriz de DHB y agua	63
Figura 7.8 (b) Ampliación del espectro de MALDI-TOF (1070-1300 m/z) para el copolímero tribloque PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL (M_n (RMN) = 2000, DP = 10) en matriz de DHB y agua. ^a Número de unidades de CL en la cadena, ^b Número de unidades de macroiniciador en la cadena.	64
Figura 7.9 (a) Espectro completo de MALDI-TOF para el copolímero tribloque PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 1560, DP = 10) en matriz de DHB y agua.	64
Figura 7.9 (b) Ampliación del espectro de MALDI-TOF (800-1150 m/z) para el copolímero tribloque PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 1560, DP = 10) en matriz de DHB y agua. ^a Número de unidades de CL en la cadena, ^b Número de unidades de macroiniciador en la cadena.	65
Figura 7.10 Curvas de DSC (segundo calentamiento) para los copolímeros tribloque con PTHF con DP = 10 para (a) PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL, (b) PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL y PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL.	68
Figura 7.11 Dependencia del punto de fusión (T_m) y % de cristalinidad de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y politetrahidrofurano. Los copolímeros con PTHF de 250 g/mol están indicados con triángulos. Con PTHF 650 g/mol están indicados con cuadrados y con PTHF de 1000 g/mol están señalados por círculos.	70

Figura 7.12 Curvas de DSC (segundo calentamiento) para los copolímeros tribloque con PEG con DP = 20 para (a) PCL-PEG ₂₀₀ -PCL, (b) PCL-PEG ₄₀₀ -PCL y (c) PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL.	72
Figura 7.13 Dependencia del punto de fusión (T_m) y % de cristalinidad de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y polietilenglicol. Los copolímeros con PEG de 200 g/mol están indicados con triángulos. Con PEG 400 g/mol están indicados con cuadrados y con PEG de 1000 g/mol están señalados por círculos.	73
Figura 7.14 Espectro RMN ¹ H de 500 MHz para PCL-1,8-octanodiol-PCL (DP = 10) en CDCl ₃ a temperatura ambiente.	76
Figura 7.15 Espectro FT-IR de PCL-1,8-PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 1260, DP = 10)	78
Figura 7.16 Espectro de MALDI-TOF de PCL-1,8-PCL ₁₀ (M_n (RMN) = 1260, DP = 10)	79
Figura 7.17 Espectro RMN ¹ H de 500 MHz para HOPM ₁₀ OH _{crudo} (DP=10) en C ₆ D ₆ a 65°C	82
Figura 7.18 Espectro RMN ¹ H de 500 MHz para HOPM ₁₀ OH (DP=10) en TCE- <i>d</i> ₂ a temperatura ambiente. En la esquina superior derecha se observa el compuesto HOPM ₁₀ OH	83
Figura 7.19 Espectro RMN ¹³ C de 125 MHz para HOPM ₁₀ OH (DP=10) en TCE- <i>d</i> ₂ a temperatura ambiente	84
Figura 7.20 Placa de TLC comparando HOPM ₁₀ OH _{crudo} (DP=10), 1,12-dodecanodiol y 1-docosanol y sus R _f .	85
Figura 7.21 Estructuras de (a) 1-docosanol, (b) 1,12-dodecanodiol y (c) α,ω -hidroxi polimetileno	85

Listado de Tablas

Tabla 7.1 Comparación pesos moleculares reales de los iniciadores, determinado por RMN ^1H en CDCl_3 derivatizado con TFAA	50
Tabla 7.2 Pesos moleculares de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y politetrahidrofurano de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP)	54
Tabla 7.3 Pesos moleculares de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y polietilenglicol de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP)	55
Tabla 7.4 Pesos moleculares de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y polipropilenglicol de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP)	56
Tabla 7.5 Propiedades térmicas de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y politetrahidrofurano de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP)	69
Tabla 7.6 Propiedades térmicas de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y polietilenglicol de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP)	71
Tabla 7.7 Pesos moleculares de homopolímeros derivados de poli(ϵ -caprolactona) y 1,8-octanodiol con distintos grados de polimerización (DP).	76
Tabla 7.8 Comparación de pesos moleculares de los homopolímeros por diferentes técnicas	77
Tabla 7.9 Propiedades térmicas de la familia de homopolímeros PCL-1,8-PCL.	80
Tabla 7.10 Pesos moleculares de la mezcla de α,ω -hidroxi polimetileno y α -hidroxi- ω -metil polimetileno	86

1. Introducción

1.1 Poliésteres

Un poliéster es un polímero sintético orgánico en el cual las unidades monoméricas están unidas entre sí por el grupo éster (-COO) y caracterizados por la presencia de fuertes enlaces hidrógeno [1]. Este tipo de polímeros tienen aplicaciones principalmente en la fabricación de resinas, plásticos y fibras textiles, siendo uno de los poliésteres más conocidos el poli(etilen tereftalato) (PET), seguido de policarbonatos, poliésteres insaturados y copolímeros [2].

Las propiedades físicas que experimente el poliéster dependerán como en todos los demás polímeros de su peso molecular, encontrándose los polímeros de bajo peso molecular como polvos y los de medio y alto peso molecular como sólidos similares a los que vemos en bolsas, con capacidad de formar hilos y películas con resistencia mecánica [3].

1.1.1 Métodos de obtención de poliésteres

Las principales técnicas empleadas en la síntesis de poliésteres son mediante reacciones de transesterificación y de apertura de anillo (de la fracción derivada del "diol"). Cada una de estas reacciones involucra la adición nucleofílica al grupo carbonilo. Centrándose en el reactivo que contiene carbonilo, la formación de poliéster que emplea la esterilización directa (reacción entre ácido y alcohol) y la transesterificación es relativamente lenta con cada etapa mecanicista reversible. Las velocidades de reacción se incrementan mediante el uso de catalizadores ácidos que coordinan el oxígeno del carbonilo aumentando la naturaleza electrofílica del carbono carbonilo. Con frecuencia se emplean catalizadores débilmente básicos en las reacciones de transesterificación, probablemente para aumentar la nucleofilicidad del alcohol a través de la formación de un ion alcóxido [1].

La polimerización por apertura de anillo para la producción de poliésteres lineales emplea el uso de lactonas, que dan como resultado polímeros usados comercialmente como plásticos biodegradables y en espumas de poliuretano.

1.1.1.1 Polimerización por reacciones de transesterificación

Los poliésteres se pueden producir por esterificación directa de un diácido con un diol o por la condensación directa de un ácido hidroxicarboxílico (**Esquema 1.1**). Esta poliesterificación es una polimerización por pasos, por lo que se debe eliminar agua continuamente para conseguir altas conversiones y altos pesos moleculares. Es importante controlar la temperatura para minimizar las reacciones secundarias, como la deshidratación del diol para la formación de dietilenglicol y la β -escisión del poliéster para la formación de ácido y grupos terminales alqueno que subsecuentemente reaccionan para formar un acetaldehído anhídrido extra [2].



Esquema 1.1 Formación de poliésteres por esterificación de un diácido.

Las propiedades y usos del polímero final dependerán del control en su estructura dado por el control de las variables del proceso durante la polimerización y su subsecuente procesamiento. La temperatura y la elección del catalizador son factores críticos para la disminución de reacciones laterales.

1.1.1.2 Polimerización por apertura de anillo

La polimerización por apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés), es una técnica importante para la preparación de polímeros de alto peso molecular sin la formación de subproductos volátiles [4]. La ROP tiene como clave el uso de monómeros cíclicos con grupos funcionales, que permiten obtener macromoléculas una vez que hayan sufrido la apertura. Es necesario que los grupos funcionales insertados al monómero sean susceptibles al ataque nucleofílico o electrofílico por parte de aniones o cationes, respectivamente, los cuales actuarán como iniciadores y darán pie a la apertura del anillo. Esta reacción es muy atractiva para la preparación de poliésteres alifáticos, ya que el uso de un complejo metálico como catalizador permite la producción de polímeros de alto peso molecular y reduce el número de reacciones secundarias que pueden ocurrir en la polimerización. Se ha

estudiado una amplia gama de metales para la ROP, por ejemplo: magnesio [5], aluminio [6-8], zinc [9], titanio [10], vanadio [11], hierro [12], bismuto, [13] estaño, [14,15] metales de tierras raras, [16-21] y calcio [22]. Siendo uno de los metales más reportado como catalizador para la ROP de lactonas, el 2-etilhexanoato de estaño —Sn(Oct)₂— (**Figura 1.1**) [23-36] ya que muestra buena termoestabilidad, es soluble en solventes orgánicos comunes y en monómeros, su actividad catalítica es elevada (se pueden obtener conversiones del 90%), genera una baja tasa de racemización del polímero (menos del 1% de racemización), y se obtienen polímeros con alto peso molecular.

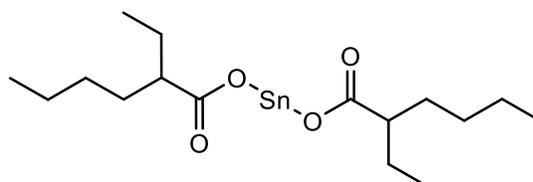
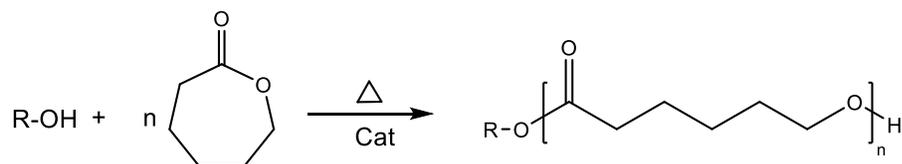


Figura 1.1 2-etilhexanoato de estaño empleado como catalizador para la ROP de lactonas.

Algunos polímeros que pueden sintetizarse mediante ROP a partir de monómeros cíclicos son policarbonato, poliamida, poliéter y polisiloxano [37]. Otro ejemplo, es la policaprolactona (PCL), un poliéster alifático con características degradables que puede sintetizarse a partir de un hidroxácido (por ejemplo, el ácido 6-hidroxihexanoico), sin embargo, el desprendimiento de agua limita la polimerización. Mediante la ROP de ϵ -caprolactona (CL) se obtiene la PCL con excelentes rendimientos (hasta del 99%), sin desprendimiento de agua (Esquema 1.2) y con altos pesos moleculares [3].



Esquema 1.2. Polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -caprolactona.

1.2 ϵ -caprolactona

1.2.1 Características y propiedades

La ϵ -caprolactona es una lactona, es decir, un éster cíclico. Es biodegradable y no tóxica, posee un anillo de siete miembros (**Figura 1.2**) y su nombre se deriva del ácido caproico.

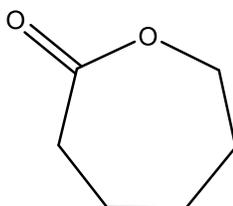


Figura 1.2 Estructura de la ϵ -caprolactona [38].

Es un líquido incoloro inmiscible con la mayoría de los disolventes orgánicos, de fórmula molecular $C_6H_{10}O_2$ y con un peso molecular de 114.14 g/mol. Su punto de fusión es de $-2\text{ }^\circ\text{C}$ y el de punto de ebullición es $235\text{ }^\circ\text{C}$. Tiene una densidad de $1,03\text{ g/cm}^3$, y tiene una presión de vapor baja (3,9 kPa). Esta lactona es ampliamente utilizada como monómero en la fabricación de polímeros especializados y como precursor de la caprolactama. Tiene aplicación en la síntesis de poliglecaprone, que se utiliza como material de sutura en cirugía [38,39].

El anillo de lactona se abre fácilmente con nucleófilos que incluyen alcoholes y agua para dar polilactonas y, finalmente, el ácido 6-hidroxiadípico. La caprolactona se prepara principalmente mediante la oxidación Baeyer-Villiger de ciclohexanona con ácido peracético [40].

1.2.2 Poli(ϵ -caprolactona)

La poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es un poliéster alifático biodegradable que se sintetiza preferencialmente mediante polimerización por apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés) de la ϵ -caprolactona (41,42). Para esta reacción de ROP de ϵ -caprolactona se emplea el monómero (ϵ -CL), iniciador y catalizador, siendo el

catalizador el que provee la funcionalidad de la PCL, lo que significa que el alcohol, diol, triol o tetraol producen α -hidroxi PCL, α,ω -hidroxi PCL telequímica (o PCL diol), PCL triol y PCL tetraol [43]. Los PCL diol son precursores de los poliéster-uretanos (PEU) que pueden ser utilizados en el área biomédica [44,45]. Y para la síntesis de la PCL diol, se puede utilizar un diol alifático o grupo éter como iniciador, además del monómero y el catalizador.

Algunos de los catalizadores más utilizados para la síntesis de policaprolactona (PCL) son: isopropóxido de aluminio, heptamolibdato de amonio ((NH₄)₃[Mo₁₀O₃₄]), octanoato de estaño (Sn(Oct)₂).

Este poliéster es biodegradable debido a su susceptibilidad a ser atacado por algún sistema biológico (por ejemplo, bacterias y hongos) bajo un ambiente natural, dando lugar a la fragmentación y eliminación eventual. Se considera un material biocompatible ya que sus productos de degradación no causan toxicidad [46-48].

La PCL es un polímero semicristalino con baja viscosidad y fácil de procesar, altamente miscible y soluble en la mayoría de los disolventes. Posee un bajo punto de fusión de entre 58 y 60 °C, su temperatura de transición vítrea es de -60 °C y tiene una densidad de 1.145 g/ml.

Sus principales aplicaciones son como plástico de moldeo, útil para fabricación de prototipos, reparación de piezas plásticas y confección de artesanías, mezclas con otros polímeros y aditivos. Al ser un material biodegradable, no tóxico y ni mutagénico, tiene importancia en aplicaciones biomédicas [49].

1.3 Macrodióles

1.3.1 Polietilenglicol

El polietilenglicol (PEG) es un polímero hidrofílico ampliamente empleado en la industria. Esta molécula es el foco de mucho interés en las comunidades biotécnicas y biotecnológicas, ya que el PEG es inusualmente efectivo para excluir otros polímeros de su presencia cuando se encuentra en un ambiente acuoso. Esta

propiedad se traduce en rechazo de proteínas, formación de sistemas de dos fases con otros polímeros, no inmunogenicidad y no antigenicidad. Además, el polímero no es tóxico y no daña las proteínas o células activas, aunque interactúa con las membranas celulares. Está sujeto a modificaciones químicas y a la adhesión a otras moléculas y superficies, y cuando se une a otras moléculas tiene poco efecto en su química, pero controla su solubilidad y aumenta su tamaño. Estas propiedades han dado lugar a una variedad de aplicaciones biotecnológicas y biomédicas importantes [50].

El polietilenglicol se produce por la interacción de óxido de etileno con agua, etilenglicol u oligómeros de etilenglicol. La reacción está catalizada por catalizadores ácidos o básicos. Se prefiere partir de etilenglicol o sus oligómeros que del agua, ya que esto permite obtener polímeros de baja polidispersión. La longitud de la cadena de polímero depende de la proporción de reactantes.

A pesos moleculares inferiores a 1000, los PEG son líquidos viscosos e incoloros; mientras que los PEG de mayor peso molecular son sólidos cerosos de color blanco. El punto de fusión del sólido es proporcional al peso molecular, acercándose a aproximadamente 67 °C. Los pesos moleculares comúnmente utilizados en aplicaciones biomédicas y biotécnicas varían desde unos pocos cientos hasta aproximadamente 20,000. Dado que el PEG generalmente se prepara mediante un proceso de iniciación aniónica con pocos pasos de transferencia y terminación de la cadena, generalmente se observa que las distribuciones de peso molecular son estrechas. Los PEG también se denominan a veces poli (óxido de etileno) (PEO), poli (oxietileno) (POE) y polioxirano. En uso general, el poli (etilenglicol) se refiere a polioles de pesos moleculares inferiores a aproximadamente 20,000, el poli (óxido de etileno) se refiere a polímeros de mayor peso molecular, y el poli (oxietileno) y el poli (oxirano) no son específicos a este

respecto. El número de registro de Chemical Abstracts para PEG es 25322-68-3 [50].

El polietilenglicol es un material higroscópico, con un punto de fusión de -65

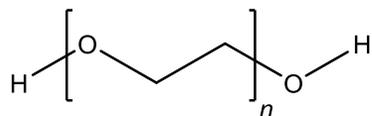


Figura 1.3. Estructura del polietilenglicol.

°C, punto de ebullición de 250 °C, densidad de 1.126 g/cm³, índice de refracción de 1.4660, es miscible con agua, acetona, alcoholes, benceno, glicerina, glicoles e hidrocarburos aromáticos. Es ligeramente miscible con hidrocarburos alifáticos [51].

La producción de polietilenglicol se informó por primera vez en 1859. Tanto A. V. Lourenço como Charles Adolphe Wurtz aislaron independientemente productos que eran polietilenglicoles [52]. El polietilenglicol se produce por la interacción del óxido de etileno con agua, etilenglicol u oligómeros de etilenglicol y es catalizada por catalizadores ácidos o básicos. El etilenglicol y sus oligómeros son preferibles como material de partida en lugar de agua, ya que permiten la creación de polímeros con baja polidispersidad (distribución de peso molecular estrecha). La longitud de la cadena polimérica depende de la proporción de reactivos.

1.3.2 Politetrahydrofurano

El politetrahydrofurano, también llamado poli (éter de tetrametileno) glicol o poli (óxido de tetrametileno), es un compuesto químico que se puede ver como un polímero de tetrahydrofurano, o como el poliéter derivado de 1,4-butanodiol. El producto está disponible comercialmente como polímeros de bajo peso molecular promedio, entre 250 y 3000 daltons. De esta forma, es un sólido ceroso blanco que se funde entre 20 y 30 °C. El producto comercial puede procesarse aún más en polímeros con pesos moleculares de 40,000 y superiores.

El politetrahidrofurano es un material higroscópico, con un punto de fusión de entre 10 y 33 °C (dependiendo de su peso molecular), densidad de 0.978 g/cm³, índice de refracción de 1.465 y es ligeramente soluble en agua [53].

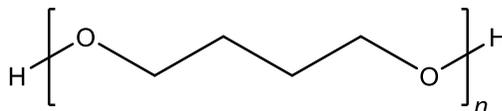


Figura 1.4. Estructura del politetrahidrofurano (PTHF).

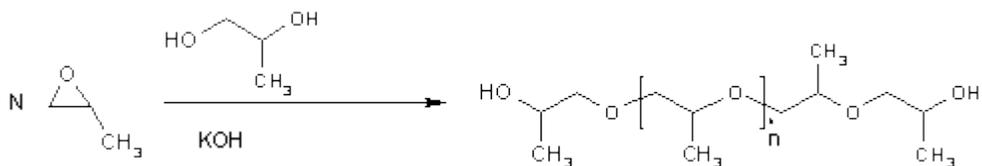
El uso principal del politetrahidrofurano es hacer fibras elásticas como el spandex para telas elásticas [54] y para resinas de poliuretano.

La polimerización del tetrahidrofurano se estudió por primera vez a fines de la década de 1930. En 1960, este trabajo se resumió y la literatura sobre polímeros de tetrahidrofurano y polimerización ha estado creciendo desde entonces. El politetrahidrofurano con grupos terminales hidroxilo se ha convertido en un producto comercial a gran escala, utilizado principalmente como el segmento de poliéter flexible en poliuretanos y poliésteres elastoméricos. Está disponible comercialmente bajo los nombres comerciales Terathane (Du Pont), Polymeg (QO Chemicals) y PolyTHF (BASF) [54].

1.3.3 Polipropilenglicol

El polipropilenglicol o el óxido de polipropileno es el polímero del propilenglicol. Químicamente es un poliéter. El término polipropilenglicol o PPG se reserva para polímeros de masa molar de rango bajo a medio cuando la naturaleza del grupo final, que generalmente es un grupo hidroxilo, sigue siendo importante.

El polipropilenglicol se produce por polimerización de apertura del anillo de óxido de propileno. El iniciador es un alcohol y el catalizador una base, generalmente hidróxido de potasio. Cuando el iniciador es etilenglicol o agua, el polímero es lineal. Con un iniciador multifuncional como glicerina, pentaeritritol o sorbitol, el polímero se ramifica.



Esquema 1.3. Obtención de polipropilenglicol mediante ROP del óxido de propileno.

La polimerización convencional de óxido de propileno da como resultado un polímero atáctico. El polímero isotáctico se puede producir a partir de óxido de propileno ópticamente activo, pero a un alto costo. Se encontró que un catalizador de cobalto es útil para la polimerización isotáctica de la proquiral óxido de propileno [55].

PPG tiene muchas propiedades en común con el polietilenglicol. El polímero es un líquido a temperatura ambiente. La solubilidad en agua disminuye rápidamente al aumentar la masa molar. Los grupos hidroxilo secundarios en PPG son menos reactivos que los grupos hidroxilo primarios en polietilenglicol. PPG es menos tóxico que PEG. El punto de fusión del PPG es menor a los $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidad relativa de 1.01 g/mol a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, totalmente miscible en agua [56].

1.4 Copolímeros bloque

Los copolímeros bloque son macromoléculas en las que unidades diferentes (A y B) se agrupan de manera separada formando secuencias, que se encuentran enlazadas químicamente en una zona definida (**Figura 1.5**). Esto puede dar pie a la generación de copolímeros dibloque (...AAA-BBB...= $-[A]_n-[B]_m-$), tribloque (...AAA-BBB-AAA...= $-[A]_n-[B]_m-[A]_n-$), etc [57]. Su nombre dependerá directamente del número de segmentos que integren la cadena principal del polímero. Los copolímeros tienen propiedades de autoensamblaje y forman estructuras tridimensionales ordenadas que pueden ser depositadas en sustrato,

generando patrones que pueden ser analizados por diferentes técnicas analíticas, así como diversas microscopías.

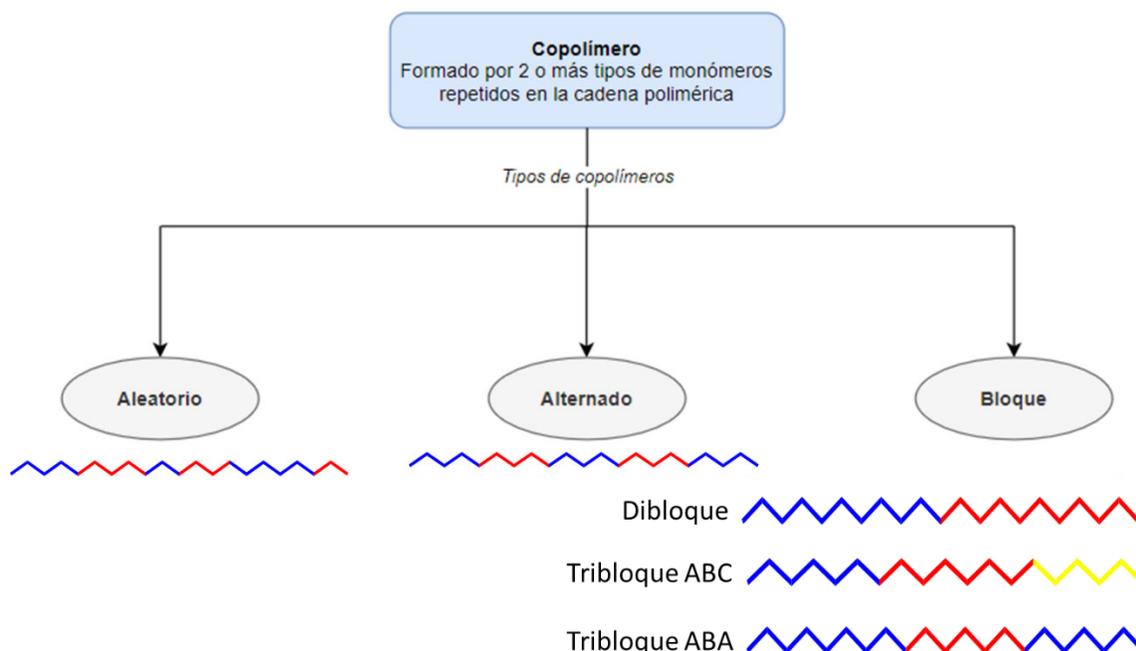


Figura 1.5. Definición y diferencias entre distintos tipos de copolímeros.

Los copolímeros bloque, al estar constituidos por dos segmentos diferentes, permiten obtener propiedades de dos diferentes polímeros en una sola cadena polimérica, lo que los hace atractivos a potenciales aplicaciones que pueden abarcar aspectos como termoplásticos elastoméricos y plásticos de alto impacto para adhesivos, aditivos, espumas, entre otros [58].

1.4.1 Métodos generales de síntesis de copolímeros bloque

Hay dos métodos generales para la síntesis de copolímeros; método con un-prepolímero y método con dos-prepolímeros. El primer método implica un prepolímero con dos reactantes "pequeños". El método con dos-prepolímeros involucra la síntesis separada de dos diferentes prepolímeros, cada uno conteniendo grupos terminales apropiados, seguido de una polimerización de ambos prepolímeros mediante reacción de sus grupos terminales. La longitud de los bloques y el peso molecular final del polímero son determinados por los detalles

de la síntesis del prepolímeros y su consecuente polimerización, usualmente con dispersiones más estrechas de la longitud del bloque cuando se emplea el método de dos-prepolímeros [2].

1.4.2 Copolímeros dibloque

Los copolímeros lineales AB son las estructuras de copolímeros más simples, donde dos bloques de diferentes estructuras químicas están vinculados entre sí a través de un punto de unión común. El más método general para la preparación de copolímeros bloque AB es la adición secuencial de monómeros. En este método, uno de los monómeros es polarizado primero y después de su consumo completo, se adiciona el segundo monómero y así la polimerización puede continuar hasta completarse. Una vez que la polimerización está completa, se adiciona un agente terminante y el copolímero dibloque puede ser aislado (normalmente por precipitación en un no-solvente) [58].

1.4.3 Copolímeros tribloque

Los copolímeros tribloque pueden ser de dos tipos; los que contienen dos clases de monómeros diferentes (copolímeros ABA) o los que contienen tres monómeros diferentes (copolímeros ABC) y dependiendo del tipo de copolímeros tribloque, así como de los monómeros a emplear, sus métodos de síntesis tendrán una variación [58].

1.4.3.1 Síntesis de copolímeros tribloque tipo ABC

El método más común para la síntesis de copolímeros tribloque lineales que contienen tres tipos de monómeros diferentes (llamados terpolímeros), es por polimerización aniónica en la adición secuencial de monómeros en tres pasos. Siendo el orden de adición de los monómeros durante la reacción la parte más importante en la metodología [58].

1.4.3.2 Síntesis de copolímeros tribloque tipo ABA

Los copolímeros tribloque lineales que contienen dos tipos de monómeros diferentes se pueden sintetizar por tres procedimientos diferentes:

a. Adición secuencial de monómero

En esta reacción, el primer monómero es polimerizado, seguido de la polimerización del segundo monómero. Después del consumo completo del segundo monómero, una cantidad igual del primer monómero es adicionada a la mezcla de reacción para dar como resultado un copolímero tribloque ABA [59].

b. Acoplamiento viviente de cadenas AB

En esta metodología, un copolímero dibloque “vivo”, con la misma composición, pero menor peso molecular (de la mitad) del copolímero tribloque final, es sintetizado mediante adición secuencial de monómeros. Consecutivamente se usa un agente acoplante apropiado (un compuesto que tenga dos grupos funcionales capaces de reaccionar con los aniones activos que forman enlaces covalentes) para conectar dos cadenas AB dando como resultado el copolímero tribloque deseado [58].

c. Uso de Iniciador bifuncional

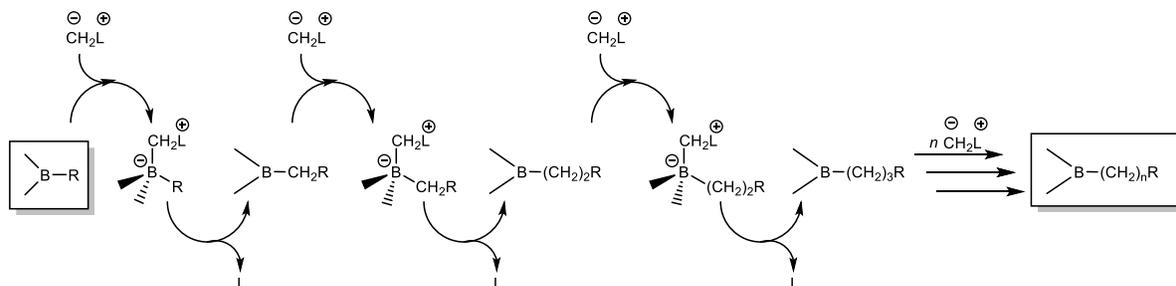
Aquí, el copolímero tribloque se forma por el uso de un iniciador bifuncional (compuesto organometálico que tiene dos sitios aniónicos, que permiten el inicio de la polimerización) en una adición de dos pasos de los monómeros. Se necesita que el iniciador bifuncional empleado sea el correcto y que el solvente usado forme polímeros bifuncionales puros. Siendo la pureza de los monómeros de suma importancia para evitar la desactivación de uno o ambos sitios activos del iniciador o la terminación del crecimiento de cadenas [58].

1.5 Polihomologación

El polimetileno es un polímero de hidrocarburo lineal construido a partir de monómeros de un carbono, con estructura y conectividad idénticas a las del polietileno. Estos dos polímeros solo difieren en la unidad repetitiva; la distribución de la longitud de las cadenas de polímero en polimetileno difiere por sólo una unidad de carbono (14.03 amu) en contraste con el polietileno donde las cadenas individuales difieren por un etileno (28.06 amu). Métodos para la síntesis de polimetileno tienen el potencial de complementar síntesis de poliolefinas debido a las limitaciones de la tecnología del polietileno.

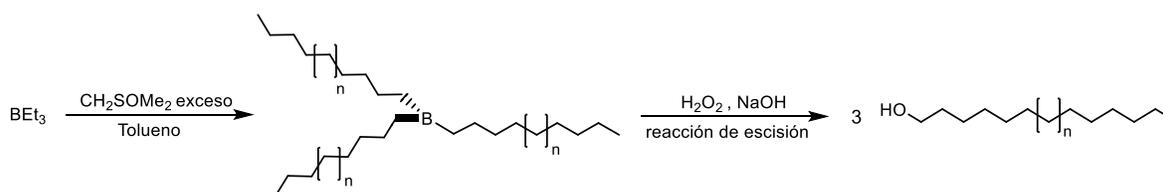
En 1995, Shea y colaboradores reportaron la síntesis de polimetileno mediante polimerización con iluros de azufre [60,61], en la que el metiluro de dimetilsulfoxonio puede polimerizarse por trialquil boranos simples.

La polihomologación de trialquil boranos con iluros de azufre para la síntesis de hidrocarburos lineales se describe a continuación (**Esquema 1.4**); en el primer paso, el iluro nucleofílico reacciona con el trialquil borano para formar un borato. En el segundo paso, un sustituyente alquil sufre una migración 1,2 al metileno adyacente del resto del iluro con una expulsión de una molécula de DMSO. Un segundo equivalente del iluro puede reaccionar con el trialquil borano homologado y después de una secuencia similar de pasos, se forma el trialquil borano *bis*-homologado. Como el producto de cada homologación es un trialquil borano, la secuencia puede repetirse varias veces para producir una cadena de polimetileno en boro. Este ciclo repetitivo de homologación está referido como *polihomologación* [62].



Esquema 1.4 Ciclo de homologación.

Estudios subsecuentes que miden el grado de polimerización de las cadenas de polimetileno indican que los tres sustituyentes alquil del boro sufren polihomologación. Por lo tanto, el producto inicial es un *tris*-polimetileno organoborano (**Esquema 1.5**), asumiendo que la probabilidad de que los tres grupos alquil sufran de migración, el grado de polimerización teórico es 1/3 del exceso molar inicial del iluro. Seguido de la polihomologación, las tres cadenas de polimetileno se pueden escindir del boro por oxidación.



Esquema 1.5 Escisión de las cadenas de polimetileno mediante oxidación.

Se ha demostrado que la reacción de polihomologación es una reacción de polimerización viviente, es decir, que continúa hasta que el monómero se consume [63]. La polimerización viviente no tiene reacciones de terminación o de transferencia de cadena, la tasa de reacción depende sólo de la concentración del iniciador y el grado de polimerización es igual a la relación molar inicial de monómero-iniciador [62].

La síntesis de polimetileno por polimerización de metiluro de dimetilsulfoxonio provee varios factores de control que no son posibles en la polimerización convencional de etileno [62]:

- 1) *Control del peso molecular*, la naturaleza viviente de la reacción suministra un método de control en el grado de polimerización basado en la relación molar inicial del iluro (monómero) con el trialquil borano (iniciador).
- 2) *Estrecha polidispersidad*, el índice de polidispersidad para el metileno producto de polihomologación presenta las distribuciones más estrechas reportadas para cualquier reacción de polimerización.

- 3) *Funcionalización terminal*, las transformaciones de organoboranos permiten la introducción de funcionalidad al inicio y al final de la cadena de polimetileno, haciendo posible la síntesis de polimetileno telequérico.
- 4) *Nuevas topologías de polímeros*, utilizando una combinación de iniciadores trialkil boranos y reacciones de organoboranos bien precedidas, la síntesis de polímeros con arquitecturas únicas, por ejemplo; polimetileno con estructura de estrella, es accesible.
- 5) *Polimetileno lineal*, el mecanismo de polihomologación excluye la ramificación de cadenas ocurrida bajo condiciones típicas ya que la cadena central del polímero está constituida por un carbono a la vez y no hay transferencia de cadenas. La polihomologación representa la única técnica que es capaz de sintetizar perfectamente polimetileno lineal en todas las regiones de peso molecular.
- 6) *Síntesis de copolímeros*, los extremos del polímero “viviente” reaccionan hasta que todo el monómero se consume, posteriormente se puede agregar una segunda especie de monómero para la síntesis de un copolímero.

1.5.1 Aplicaciones de la Polihomologación

La polimerización viviente de metiluro de dimetilsulfoxonio utilizando organoboranos como iniciadores, produce polimetileno lineal con PDI menores a 1.1. Esta reacción ha sido aplicada para la síntesis de polímeros de esqueleto de carbono sustituido [64].

Polímeros de polimetileno funcionalizados con bromuro tienen propiedades antifúngicas [65], copolímeros de polimetileno-*b*-poliestireno se han empleado como compatibilizadores de mezclas y para formación de micelas [66-69]. Películas de polimetileno se han empleado para fabricar circuitos conductores a escala micrométrica [70].

1.6 Propiedades físicas de los polímeros

1.6.1 Estructura y Propiedad

Las propiedades físicas de los polímeros están influenciadas por su composición, tamaño y por la naturaleza de sus fuerzas de enlace primarias y secundarias. También se ven afectados por simetría, por sus estructuras moleculares (que tan uniformes son) y por la disposición de las macromoléculas en dominios amorfos o cristalinos. Esto, a su vez, afecta la temperatura de fusión (T_m), solubilidad, viscosidad y otras propiedades físicas. Debido a los grandes tamaños de las moléculas poliméricas, las fuerzas de enlace secundarias asumen papeles mucho mayores en las propiedades físicas influyentes que en las moléculas orgánicas pequeñas [71].

La arquitectura de los polímeros está relacionada con la forma en que los polímeros se ramifican, perdiendo la linealidad. La ramificación puede ocurrir de manera aleatoria o puede dirigirse mediante el diseño de reacciones de manera que se obtengan arquitecturas específicas [72]. Es una característica microestructural importante, afectando muchas de sus propiedades físicas, incluida la viscosidad de la solución, la solubilidad en varios solventes y la temperatura de transición vítrea (T_g).

La cristalinidad y la movilidad molecular se ven bastante influenciados por la variación de la arquitectura cuando hablamos de polímeros con distinta longitud por la introducción de grupos terminales, o ramificaciones, frente a su homólogo convencional. La reactividad de los grupos terminales también proporciona a la polilactona tanto la capacidad de promover aún más la formación de enlaces intra e intermoleculares, como el acceso a una amplia gama de arquitecturas.

1.6.2 Estado amorfo

Varias macromoléculas muestran poca tendencia a cristalizar, es decir alinear las cadenas en alguna forma de orden, y permanecen desordenadas en forma sólida. Siendo esto también la condición de todos los polímeros fundidos,

pero algunos de ellos, debido a la disposición estructural, permanecen completamente amorfos al enfriarse. Todos los polímeros cristalinos también son amorfos por encima de su temperatura de fusión. Cuando se enfría lo suficiente, los polímeros amorfos pueden parecerse al vidrio. Por encima de este estado vítreo, son posibles movimientos segmentados de largo alcance y las cadenas moleculares son libres de moverse entre sí. A temperaturas superiores al estado vítreo, los polímeros amorfos se parecen a los cauchos, si están reticulados. Si no se reticulan, los polímeros amorfos se asemejan a líquidos muy viscosos en sus propiedades y existe un trastorno molecular [71]. Tobolsky sugirió que las moléculas de polímero en un estado amorfo son hebras muy largas y al fundirse, se encuentran en un estado de movimiento ondulante, aunque la amplitud y la velocidad dependen mucho de la temperatura [73].

Cuando el polímero se enfría y la temperatura disminuye, la movilidad en las regiones amorfas del polímero disminuye. Cuanto más baja es la temperatura, más rígido se vuelve el polímero hasta que se alcanza un punto de transición. Esta transición se llama transición vítrea [74]. La temperatura en esa transición se llama temperatura de transición vítrea, designada por T_g . Las estructuras químicas de los polímeros son los factores más importantes que afectan las temperaturas de transición vítrea. Los pesos moleculares también influyen en la T_g , ya que aumenta con el peso molecular. Además, T_g también varía con la velocidad de enfriamiento.

Los polímeros con grupos laterales voluminosos y apretados o con componentes voluminosos rígidos en la columna vertebral tienen valores altos de T_g . Esto se debe al hecho de que tales grupos laterales o componentes voluminosos interfieren con el movimiento segmentario. Dichos polímeros requieren temperaturas más altas para adquirir suficiente volumen libre para el movimiento segmentario. Además, los polímeros con altas fuerzas atractivas entre cadenas requerirán más energía térmica para pasar de un estado vítreo a un estado plástico. Por otro lado, las cadenas poliméricas con cadenas laterales sueltas que tienden a aflojar la estructura del polímero y aumentar el volumen libre para el movimiento segmentario tendrán una T_g más baja [71].

La elasticidad del caucho y otros elastómeros es el resultado de una tendencia de cadenas poliméricas amorfas grandes y muy flexibles a formar conformaciones aleatorias, termodinámicamente favorables. Si también hay una cierta cantidad de reticulación, estas conformaciones aleatorias se producen entre las reticulaciones. La deformación o estiramiento del caucho endereza las diversas conformaciones en las moléculas, sin embargo, tienden a volver al estado original cuando se eliminan las fuerzas de deformación. Entonces cada segmento se comporta de una manera que se asemeja a un resorte [71].

1.6.3 Estado cristalino

Mendelkern [75] señaló que esencialmente todas las propiedades de los polímeros están controladas por la morfología molecular. A diferencia del estado amorfo o líquido, el estado cristalino es relativamente inelástico y rígido. En el estado cristalino, las propiedades de los polímeros difieren considerablemente, por lo que las moléculas deben cambiar a una forma uniforme para adaptarse a un patrón de cristal. En muchos casos, asumen una conformación en hélice o en zigzag. Durante la cristalización, los polímeros con sustituyentes voluminosos que están separados entre sí en las cadenas poliméricas tienden a formar conformaciones helicoidales que permanecen en la fase cristalina. La disposición permite el empaquetamiento cercano de los sustituyentes sin mucha distorsión de los enlaces de la cadena. Cuando las macromoléculas poseen una cierta cantidad de simetría, existe una fuerte tendencia a formar dominios ordenados o regiones cristalinas. Sin embargo, la cristalinidad en los polímeros difiere en naturaleza de la de las moléculas pequeñas. Cuando las moléculas pequeñas cristalizan, cada cristal que se forma está formado por moléculas que participan totalmente en su composición [71].

La mayoría de las cadenas poliméricas tienen regiones cristalinas y regiones amorfas. Las regiones cristalinas son secciones de la cadena polimérica que se encuentran cercanas y alineadas manteniéndose unidas por interacciones moleculares, siendo estas regiones las que aportan rigidez al polímero. Las regiones

amorfos son zonas donde las cadenas poliméricas están ordenadas de manera aleatoria, resultando en interacciones intermoleculares débiles, dando flexibilidad al polímero [76].

La cristalinidad polimérica puede considerarse como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición ordenada, por lo tanto, la complejidad es mayor que en otros compuestos. La estructura cristalina se especifica en términos de *celdillas unitarias* [77].

El estado cristalino de los polímeros está caracterizado por un orden tridimensional de al menos una parte de las cadenas que constituyen al polímero. Las moléculas se alinean paralelamente unas con otras, considerándose como principio general que todas las moléculas que tienen una cierta regularidad estructural, pueden cristalizar bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, tensión o influencia del medio, adoptando conformaciones totalmente extendidas, o alguna de las muchas conformaciones helicoidales conocidas. El grado de cristalinidad, es decir, que tanto porcentaje del polímero es cristalino, depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. Las películas y fibras poliméricas generalmente muestran un aumento considerable en la resistencia en la dirección del esfuerzo aplicado. Las fibras orientadas son considerablemente más fuertes a lo largo de su longitud que perpendicularmente a ellas. Los polímeros amorfos, como los cristalinos, también exhiben una mayor resistencia en la dirección de orientación. Si hay una pequeña cantidad de cristalinidad en los polímeros, la cristalinidad a menudo aumenta como resultado del estiramiento en frío. La orientación de las fibras y las películas generalmente se realiza por encima de la temperatura de transición vítrea. Generalmente hay un límite deseado en T_m . Por lo tanto, se prefiere que la temperatura de fusión cristalina no supere los 300 ° C [71].

Uno de los modelos que describe el ordenamiento de las cadenas en un polímero cristalino se muestra en la **Figura 1.6**, en este modelo de cadena plegada, las cadenas vuelven sobre sí mismas, con cada bucle de aproximadamente 100 átomos de carbono de largo. La cadena plegada se extiende en tres dimensiones, produciendo placas delgadas o láminas [78].

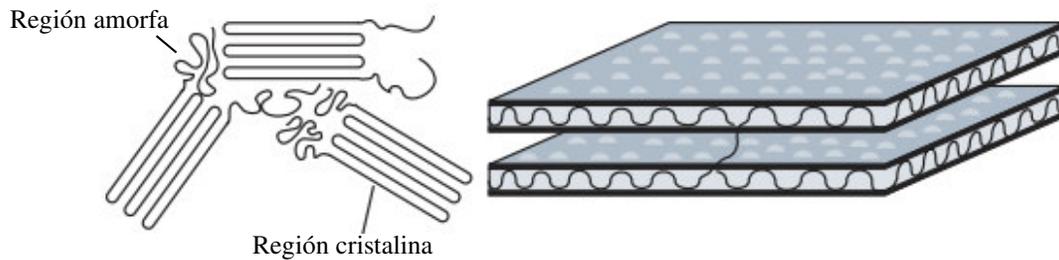


Figura 1.6 Modelo de cadena doblada para la cristalinidad en polímeros, mostrada en (a) dos dimensiones) y en (b) tres dimensiones.

Los cristales pueden tomar varias formas, siendo particularmente común la forma esferulítica que se muestra en la **Figura 1.7** [79]:

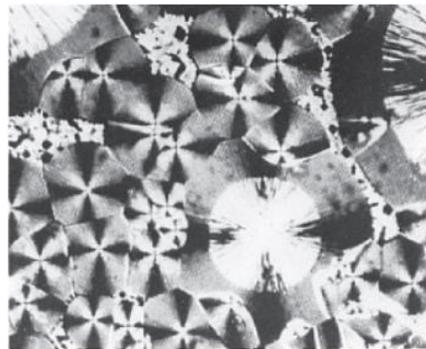


Figura 1.7 Fotografía de cristales esferulíticos en una matriz amorfa de nylon (* 200).

La policaprolactona (PCL) como consecuencia de su tamaño y complejidad suele ser un material semicristalino, es decir, con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo. En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de esta, que impiden la ordenación de cada segmento de cada cadena. La PCL posee la regularidad estructural suficiente como para cristalizar, sin embargo, no es posible lograr un 100% de estructura cristalina, habiendo que definir el grado de

cristalización como la fracción de polímero que presenta estructura cristalina con relación a la del polímero total. El resto será amorfo y por ello, existirá una T_g . La PCL puede ser muy regular y mostrar grados de cristalización casi tan altos como el 70%, pero rara vez se supera el 50%. Como la cristalinidad también depende del peso molecular, una PCL de bajo peso molecular será menos propensa a la cristalización. Los oligómeros de bajo peso molecular son generalmente amorfos, pero se vuelven semicristalinos cuando su peso molecular se acerca a valores de 2000 g/mol, además, los cambios topológicos también influyen de manera dramática en el comportamiento de cristalización del polímero [80].

1.7 Poli(éster uretanos)

Un poli(éster uretano) (PU, PEU o PUR) es un polímero que se obtiene mediante condensación de bases hidroxílicas combinadas con diisocianatos, teniendo la repetición del grupo funcional uretano (-NH-CO-O-) a lo largo de la cadena del polímero (**Figura 1.8**). La reacción para la formación de poliuretanos fue descubierta por Bayer en 1937, por la necesidad de la compañía alemana IG Farben para producir un material que pudiera hacer competencia al Nailon 6, 6, descubierto por Carothers en 1935 y producido por la casa Dupont en Estados Unidos [81]. Los poliuretanos se clasifican en dos grupos, definidos por su estructura química y diferenciados por su comportamiento frente a la temperatura; de esta manera pueden ser: poliuretanos termoestables o poliuretanos termoplásticos (según si degradan antes de fluir o si fluyen antes de degradarse, respectivamente). Su composición química es $(-CO-NH-R-NH-CO-OR-O)_n$.

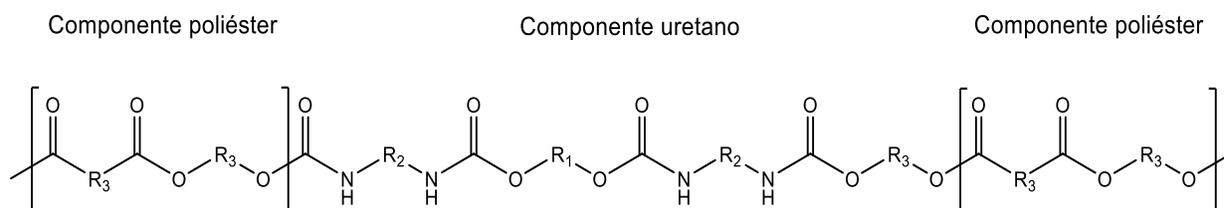


Figura 1.8 Estructura de poli(éster uretano) indicando los componentes de poliéster y poliuretano

La química del poliuretano tiene como principal protagonista al grupo isocianato (-NCO). Este grupo contiene un átomo de carbono altamente electrofílico que puede ser atacado por diferentes grupos nucleófilos provistos de hidrógenos lábiles, como los grupos hidroxilo, amina o tiol para dar uretanos, ureas o tiocarbamatos respectivamente.

1.7.1 Síntesis de poli(éster uretanos)

La química del poliuretano es extensa y bien desarrollada. El diseño en las moléculas de poliuretano variando la estructura de la cadena principal y la presencia de grupos funcionales de diol y diisocianato, parece ser una vía prometedora en ingeniería de polímeros. Este diseño conduce a una variación de la interacción molecular entre la estructura de la cadena principal y los grupos funcionales, que influyen en las propiedades térmicas y mecánicas de los productos de poliuretano [82].

1.7.1.1 Síntesis en un paso

De manera típica, los poliuretanos son obtenidos mediante la reacción de un diisocianato con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos de precursores poliméricos, tales como dioles o polioles. La polimerización se consigue creando moléculas de diisocianato difuncionales (OCN-R-NCO) con dibases (HO-R'-OH, HN-R''-NH, o HS-R'''-SH) en proporción estequiométrica (NCO/OH = 1), lo que hace que las moléculas comiencen a unirse por ambos lados del grupo diisocianato hasta dar lugar a un polímero de alto peso molecular.

Los poliuretanos suelen ser preparados a base de dioles de medio peso molecular (500-2000 g/mol). Estos suelen comprender alrededor del 50-60 % en masa del peso total del poliuretano. La apariencia es semejante a la miel viscosa y en ocasiones puede tener un fuerte olor amoniacal. Los dioles empleados más comunes son: poliéteres, poliésteres y policarbonatos [83].

El segundo componente es una mezcla de isocianatos, a veces prepolimerizados con algunos dioles (segmentados), con un contenido de grupos isocianato, -NCO, que puede variar desde el 18 al 35 % en funcionalidad. Algunos diisocianatos empleados como el diisocianato de 4, 4'-difenil metano (MDI) son sólidos a temperatura ambiente, mientras que otros como el diisocianato de 1, 6-hexametileno (HDI) son casi transparentes y fluidos. La estructura molecular del diisocianato es un factor determinante en las propiedades finales del poliuretano y es un factor importante que afecta a la cristalinidad y propiedades mecánicas finales [83]. Otras propiedades como la biodegradabilidad o biocompatibilidad, cinética de reacción o carácter hidrofílico también varían con el tipo de diisocianato empleado en su preparación.

La formulación de los poliuretanos depende mucho de la aplicación final para la cual se busca sean empleados. En general, la reacción de formación del polímero es una policondensación que da lugar a cadenas poliméricas unidas mediante grupos uretano [84].

1.7.1.2. Síntesis en dos pasos

La síntesis en dos pasos emplea un diol o macrodiol, un diisocianato y un catalizador. En este paso el diol y el diisocianato reaccionan para formar un prepolímero que se caracteriza por tener dos grupos isocianato como grupos terminales. En el segundo paso, se añade un extendedor de cadena que confiere propiedades finales al polímero [85].

Algunas investigaciones han reportado una cantidad de poliuretanos preparados a partir de monómeros basados en biomasa. Hasta ahora, estos polímeros se sintetizaron usando prepolimerización seguida de una extensión de la cadena (dos pasos). La polimerización directa de monómeros de peso molecular relativamente alto es un enfoque prometedor para la obtención eficiente de poliuretanos con alto peso molecular [86-88].

Los PEUs están compuestos por segmentos flexibles y segmentos rígidos. El “segmento flexible” o blando (del inglés *soft segment*, S.S.) suele ser un prepolímero diol amorfo de peso molecular relativamente alto; que proporcionará un carácter elástico, flexible y tenaz al material. Por otro lado, el “segmento duro” o rígido (del inglés *hard segment*, H.S.) viene dado por los grupos uretano que mediante los puentes de hidrógeno intermoleculares confieren rigidez y cohesión a las cadenas de polímero, siendo, la molécula de diisocianato a utilizar parte del H.S. [57]. Estos segmentos son termodinámicamente inmiscibles, lo que conduce a una estructura de microfases separadas [89]. La extensión de la separación de fases depende de la naturaleza del poliol y el isocianato. La composición o la proporción de segmentos flexibles a rígidos otorga una amplia gama de propiedades físicas a los materiales de PU [83].

El poliuretano segmentado termoplástico (SPU) es un importante material polimérico utilizado en diversas aplicaciones porque posee varias propiedades mecánicas y físicas dependiendo de los polioles y diisocianatos utilizados en la síntesis. Es posible fabricar diferentes formas de poliuretanos, como películas e hidrogel, con diferentes estructuras y propiedades, como la permeabilidad al agua, la biocompatibilidad y la biodegradabilidad, que están determinadas por los tipos de reactivos, relaciones de componentes y condiciones de reacción [89].

Los poliuretanos segmentados son copolímeros de bloques con bloques blandos y rígidos de manera alternada que, por diferencias de estructura/incompatibilidad, se separan en dominios formados a partir de ambos segmentos. La morfología de los PU segmentados depende de la estructura y la cantidad relativa de estas fases blandas y duras y su ordenamiento [90].

Referencias Introducción

- [1] Carraher Jr., C. (2003) *Seymour/Carraher's Polymers Chemistry*. 6th Ed, Marcel Dekker, Inc.
- [2] Odian, G. (2004) *Principles of Polymerization*. 4th Ed. John Wiley & Sons.
- [3] Báez García, José Eduardo (2009) *Una Ruta Para Sintetizar Macromoléculas: Polimerización Por Apertura De Anillo (ROP)*, Universidad del Papaloapan (UNPA), 153 Tuxtepec, Oaxaca, México, AlephZeroComprendamos 2009, No.52 [en línea] (30/8/2019).
- [4] Mahajan, S. et. al (2001). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2nd Edition). GE Corporate Research and Development, New York. 4712-4720
- [5] Sarazin, Y., Schormann, M., Bochmann, M. (2004) *Organometallics*, 23, 3296-3302. doi: 10.1021/om0497691
- [6] Kricheldorf, H. R., Berl, M., Scharnagl, N. (1998) *Macromolecules*, 21, 286–293. doi:10.1021/ma00180a002
- [7] Dubois, P., Jacobs, C., Jérôme, R., Teyssié, P. (1991) *Macromolecules*, 24, 2266–2270. doi:10.1021/ma00009a022
- [8] Martin, E., Dubois, P., Jérôme, R. (2003) *Macromolecules*, 36, 7094– 7099. doi:10.1021/ma025974l
- [9] Sarazin, Y., Howard, R. H., Hughes, D. L., Humphrey, S. M., Bochmann, M. (2006) *Dalton Trans.*, 340–350. doi:10.1039/B511851D
- [10] Postigo, L., Sánchez-Nieves, J., Royoand, P., Mosquera, M. E.G. (2009) *Dalton Trans.*, 3756– 3765. doi:10.1039/B820092K
- [11] Mahha, Y., Atlamsani, A., Blais, J. C., Tessier, M., Nrégeault, J. M., Salles, L. (2005) *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 234, 63–73. doi: 10.1016/j.molcata.2005.02.023
- [12] Arbaoui, A., Elsegood, M. R. J., Wright, V. E., Yoshizawa, A., Yamato, T. (2010) *Chem.–Asian J.*, 5, 621–633. doi:10.1002/asia.200900514
- [13] Kricheldorf, H. R., Behnken, G. (2007) *J. Macromolecular Sci.*, 44, 795-800. doi: 10.1080/10601320701406997
- [14] Sobczak, M., Kolodziejki, W. (2009) *Molecules*, 14, 621–632. doi: 10.3390/molecules14020621
- [15] Storey, R. F., Sherman, J. W. (2002) *Macromolecules*, 35, 1504-1512. doi:10.1021/ma010986c
- [16] Contreras, J.M., Medina, D., López-Carrasquero, F., Contreras, R.R. (2013) *J. Polym. Res.*, 20, 244. doi: 10.1007/s10965-013-0244-z

- [17] He, Z., Jiang, L., Chuan, Y., Li, H., Yuan, M. (2013) *Molecules*, 18, 12798-12776. doi:10.3390/molecules181012768
- [18] Tortosa K., Hamaide, T., Boisson, C., Spitz, R. (2001) *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1156–1160. doi:10.1002/1521-3935(20010401)202:7<1156::AID-MACP1156>3.0.CO;2-9
- [19] Takasu, A., Oshimura, M., Hirabayashi, T. (2008) *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 46, 2300-2304. doi:10.1002/pola.22540
- [20] Pappalardo, D., Bruno, M., Lamberti, M., Mazzeo, M., Pellicchia, C. (2013) *J. Molecular Cat. A: Chem.*, 379, 303-308. doi: 10.1016/j.molcata.2013.08.031
- [21] Oshimura, M., Takasu, A., Nagata, K. (2009) *Macromolecules*, 42, 3086-3091. doi:10.1021/ma802870n
- [22] Zhong, Z., Dijkstra, P. J., Birg, C.; Westerhausen, M., Feijen, J. (2001) *Macromolecules*, 34, 3863-3872. doi:10.1021/ma0019510
- [23] Storey, R. F., Taylor, A. E. (1998) *J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.*, 35, 723-750. doi: 10.1080/10601329808002008
- [24] Qian, H., Bei, J., Wang, S. (2000) *Polym. Degradation and Stability*, 68, 423-429. doi: 10.1016/S0141-3910(00)00031-8
- [25] Nan, A., Turcu, R., Craciunescu, I., Leostean, C., Bratu, I., Liebscher, J. (2009) *J. Physics: Conf. Series*, 182, 012070. doi: 10.1088/1742-6596/182/1/012070
- [26] Baimark, Y., Molloy, R. (2004) *ScienceAsia*, 30, 327-334.
- [27] Duda, A., Penczek, S., Kowalski, A., Libiszowski, J. (2000) *Macromolecular Symposia*, 153, 41-53. doi:10.1002/1521-3900(200003)153:1<41::AID-MASY41>3.0.CO;2-I
- [28] Laurichesse, S., Avérous, L. (2013) *Polymer*, 54, 3882-3890. doi:10.1016/j.polymer.2013.05.054
- [29] Xu, Q., Zhang, C., Cai, S., Zhu, P., Liu, L. (2010) *J. Industrial Eng. Chem.*, 16, 872-875. doi:10.1016/j.jiec.2009.09.062
- [30] Ghaemy, M., Ziaei, S., Alizadeh, R. (2014) *European Polym. J.* 58, 103-114. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.06.010
- [31] Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. (1992) *Macromolecules*, 25, 6419-6425. doi:10.1021/ma00050a006
- [32] Guo, S., Huang, Y., Wei, T., Zhang, W., Wang, W., Lin, D., Zhang, X., Kumar, A., Du, Q., Xing, J., Deng, L., Liang, Z., Wang, P. C., Dong, A., Liang, X. (2011) *Biomaterials*, 32, 879-889. doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.09.052

- [33] Albertsson A. C., Varma I. K. (2003) *Biomacromolecules*, 4, 1466-1486. doi:10.1021/bm034247a
- [34] Stjerndahl A., Wistrand A. F., Albertsson A. C. (2007) *Biomacromolecules*, 8, 937-940. doi: 10.1021/bm0611331
- [35] Zhang, Y., Lu, Y., Cao, M., Chen, P., Yang, B., Miao, J., Xia, R., Qian, J. (2018) *Materials Sci. Eng.*, 93, 554-564. doi: 10.1016/j.msec.2018.08.021
- [36] Lui, S., Zhang, L., Chen, X., Chu, T., Guo, Y., Niu, M. (2019) *European Polym. J.* 19, 385-392. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.08.007
- [37] Sung S.-J., Yun J. H., Lee S., Park J.-K., Kim D.-H., Cho K.-Y. (2010) *React. Funct. Polym.*, 70: 622–629. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.06.004
- [38] A10299 epsilon-Caprolactone, 99%. Recuperado de <https://www.alfa.com/es/catalog/A10299/>
- [39] ε-caprolactone. Hoja de Seguridad. (2015) Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/704067?lang=es®ion=MX>
- [40] Caprolactone. Recuperado de <https://en.wikipedia.org/wiki/Caprolactone>
- [41] Scribanti, A., Bortoluzzi, M., Gatto, M. (2016) *Chem Pap*, 70, 53-60. doi: 10.1515/chempap-2015-0144
- [42] Yao, L-H., Shao, S-X., Jiang, L., Tang, N., Wu, J-C. (2014) *Chem Pap*, 68, 1381-1389. doi: 10.2478/s11696-014-0585-z
- [43] Báez, J.E., Martínez-Rosales, M., Martínez-Richa, A. (2003) *Polymer*, 44, 6767-6772. doi: 10.1016/j.polymer.2003.08.027
- [44] Lin, C-Y., Hsu, S-H. (2015). *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 103B, 878-887. doi: 10.1002/jbm.b.33266
- [45] Ma, Z., Hong, Y., Nelson, D.M., Pichamuthu, J.E., Leeson, C.E., Wagner, W.R. (2011) *Biomacromol*, 12, 3265-3274. doi: 10.1021/bm2007218
- [46] Plazas Bonilla, C. E. (2014). Nuevos materiales compuestos polímero-cerámica para la regeneración y reparación ósea. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería. Recuperado de: <http://www.bdigital.unal.edu.co/12862/1/51792955.2014.pdf>
- [47] Okada, M. (2002) *Prog. Polym. Sci.*, 27, 87-133. doi: 10.1016/S0079-6700(01)00039-9
- [48] Webb, A. R., Yang, J., & Ameer, G. A. (2004) *Expert Opinion on Biological Therapy*, 4, 801–812. doi:10.1517/14712598.4.6.801
- [49] Andjelic, S., Jamiolkowski, D., Mcdivitt, J., Fischer, J., Zhou, J., Vetrecin, R. (2001) *J. Polym. Sci.: Part B: Polym, Phys.* 79, 742-759. doi:

- [50] Harris J.M. (1992) Introduction to Biotechnical and Biomedical Applications of Poly(Ethylene Glycol). In: Harris J.M. (eds) Poly(Ethylene Glycol) Chemistry. Topics in Applied Chemistry. Springer, Boston, MA
- [51] B21992 Polyethylene glycol. Recuperado de <https://www.alfa.com/es/catalog/B21992/>
- [52] Bailey, Jr., Frederick E.; Koleske, Joseph V. (1990). Alkylene oxides and their polymers. New York: Dekker. pp. 27–28. ISBN 9780824783846
- [53] Poly(tetrahydrofuran). Hoja de Seguridad. (2020) Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=345288&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F345288%3Fflang%3Des>
- [54] Pruckmayr, G., Dreyfuss, P., Dreyfuss, M. P. (1996). "Polyethers, Tetrahydrofuran and Oxetane Polymers". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.
- [55] Peretti, K.L., Ajiro, H., Cohen, C.T., Lobkovsky, E.B., Coates, G.W. (2005) *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (33), 11566 -11567. doi: 10.1021/ja053451y
- [56] Poly(propylene glycol). Hoja de seguridad (2020). Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=202304&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F202304%3Fflang%3Des>
- [57] Báez, J. E. (2016). *Ed. Química*, 27,97-104. doi:10.1016/j.eq.2015.11.001
- [58] Hadjichristidis, N., Pispas, S., and Floudas, G. (2003) *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. John Wiley & Sons
- [59] Avgeropoulos, A., Dair, B., Hadjichristidis, N., Thomas, E. (1997) *Macromolecules*, 30: 5634-5642. doi: 10.1021/ma970266z
- [60] Shea, K., Walker, J., Zhu, H. U.S. Patente No. 5476915; Diciembre 19, 1995.
- [61] Shea, K., Zhu, H., Walker, J., Paz, M., Greaves, J. (1997) *J. Am. Chem. Soc.* 119, 38: 9049-9050. doi: 10.1021/ja972009f
- [62] Busch, B. (1999). *Polyhomologation of organoboranes with sulfur ylides. A new polymethylene synthesis* (Tesis doctoral). University of California, Irvine.
- [63] Elias, H. G. *An Introduction to Polymer Science*. VCH Publisher; Weinheim, 1997.
- [64] Shea, K. J., Zhuo, X. (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 11515-11516. doi:10.1021/ja0027158

- [65] Brycki, B., Kowalczyk, I., & Kozirog, A. (2011) *Molecules*, 16, 319–335. doi:10.3390/molecules16010319
- [66] Chen, J.-Z., Cui, K., Zhang, S.-Y., Xie, P., Zhao, Q.-L., Huang, J., ... Ma, Z. (2009) *Macromol. Rapid Commun.*, 30, 532–538. doi:10.1002/marc.200800683
- [67] Chen, J.-Z., Zhao, Q.-L., Lu, H.-C., Huang, J., Cao, S.-K., & Ma, Z. (2010) *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 1894–1900. doi:10.1002/pola.23954
- [68] Xue, Y., Zhang, S.-S., Cui, K., Huang, J., Zhao, Q.-L., Lan, P., ... Ma, Z. (2015) *RSC Adv*, 5, 7090–7097. doi:10.1039/c4ra14504f
- [69] Wang, H.Y., Xu, F., Cui, K., Zhang, H., Huang, J., Zhao, Q.L., Jiang, T., Ma, Z. (2017) *RSC Adv*. 7, 42484-42490. doi:10.1039/C7RA06908A
- [70] Lee, W.-C., Pandian, K., & Tao, Y.-T. (1999) *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. and Tech. Section A. Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 337, 13–18. doi:10.1080/10587259908023368
- [71] Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*. Third Edition. Springer. doi:10.1007/978-1-4614-2212-9
- [72] Rubinstein, Michael; Colby, Ralph H. (2003). *Polymer physics*. Oxford; New York: Oxford University Press.
- [73] Tobolsky, A.V. (1960) *Properties and Structure of Polymers*, J. Wiley, New York.
- [74] Zachman, H. G. (1974) *Angew. Chem., Intern. Edit.*, 13, 244-252. doi:10.1002/anie.197402441
- [75] Mandelkern, L. (1979). *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68, 310. doi:10.1039/dc9796800310
- [76] Smith, Janice G. *Organic Chemistry*. 2nd Edition. Mc Graw Hill, 2008, p: 1161-1163.
- [77] Wang, P. Y. (1989) *J. Biomed. Mater. Res.* 23, 91-104. doi:10.1002/jbm.820230108
- [78] Askeland, D., Fulay, P., Wright, W. *The Science and Engineering of Materials* (6th Edition). Global Engineering, 2010, 619-624.
- [79] Brick, R., Pense, A., Gordon, R. (1997) *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4th Ed., McGraw-Hill
- [80] Ozturk, G., Long, T. E. (2009) *J. Polym. Sci.*, 47, 5437-5447. doi:10.1002/pola.23593
- [81] Referencia Art Alemán

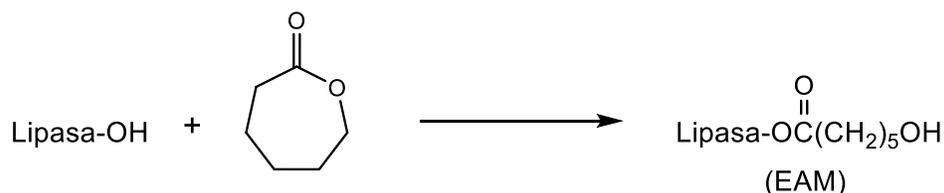
- [82] Chalid M., Heeres H. J., Broekhuis A.A. (2013) *Advanced Mat. Res.*, 789, 274-278. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.789.274
- [83] Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., Yuvaraj, A. R. (2016) *RSC Advances*, 6, 114453–114482. doi:10.1039/c6ra14525f
- [84] Xu Y., Petrovic Z., Das S., Wilkes G. L. (2008). *Polymer*, 49, 4248-4258. doi: 10.1016/j.polymer.2008.07.027
- [85] Maldonado-Estudillo, J. (2018) *Estructura-propiedad de poli(éster-uretanos) (PEUs): Efecto de dioles alifáticos lineales [HO(CH₂)_mOH] utilizados como extendedores de cadena* (Tesis de Maestría) Universidad de Guanajuato.
- [86] Wang, S. H., Silva, L. F., Kloss, J., Munaro, M., Pinto de Souza, G., Wada, M. A., Akcelrud, L. (2003) *Macromolecular Symposia*, 197, 255–264. doi:10.1002/masy.200350723
- [87] Duan, J. H., Yin, F., & Jiang, G. C. (2016) *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 137, 012028. doi:10.1088/1757-899x/137/1/012028
- [88] Meng, Q., Hu, J., Zhu, Y., Lu, J., Liu, Y. (2007) *J. Appl. Poly. Sci.*, 106, 2515-2523. doi: 10.1002/app.26764
- [89] Arcana, I. M., Bundjali, B., Hasan, M., Zulfikar, M. A., & Hariyawati, K. (2011) *Polymer International*, 60, 1535–1540. doi:10.1002/pi.3114
- [90] Middleton, J. C., Tipton, A. J. (2000). *Biomaterials*, 21, 2335. doi:10.1016/s0142-9612(00)00101-0

2. Antecedentes

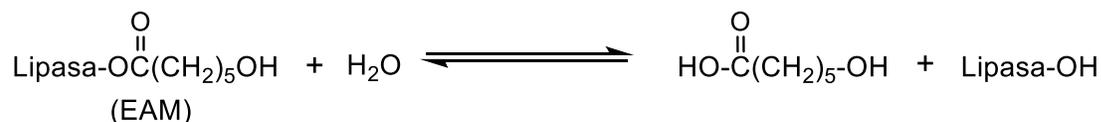
2.1 Polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona

La obtención de PCL puede darse mediante condensación directa de ácido 6-hidroxicapróico y por polimerización por apertura de anillo (ROP) de ϵ -caprolactona, siendo éste el método más utilizado para la síntesis a gran escala de polímeros de bajo peso molecular y baja dispersión. Existen algunos reportes sobre la producción de PCL con peso molecular, M_w , hasta 10,000 g/mol por medios enzimáticos, o forzando vigorosamente la eliminación de subproductos de condensación para impulsar el equilibrio [91].

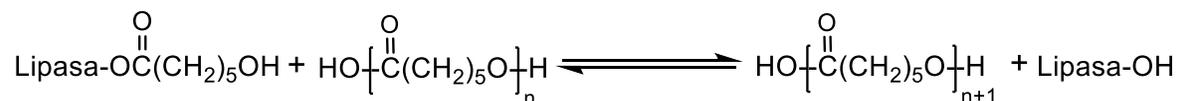
Activación del monómero:



Iniciación:



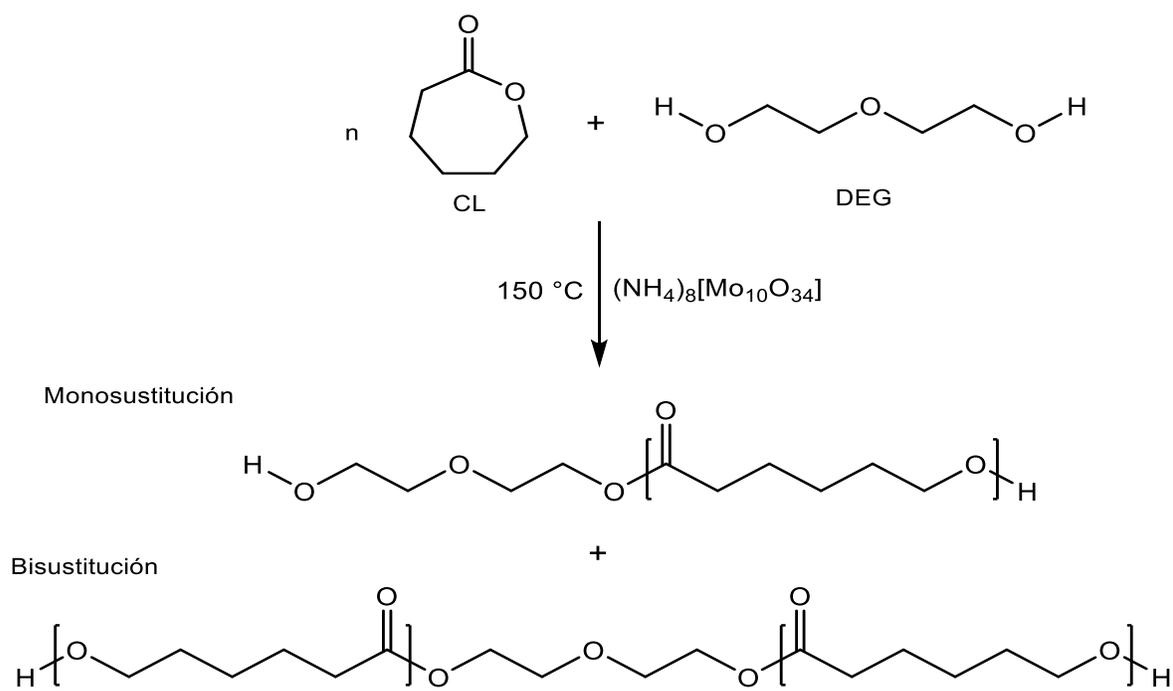
Propagación:



Esquema 2.1 Mecanismo para ROP de lactonas catalizada por lipasa [91]

Báez et al. presentaron una ruta para la síntesis de PCL α, ω - telequímica, con dioles como grupo terminal. La síntesis de HOPCLOH se logró mediante ROP de CL catalizada con decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ y dietilenglicol (DEG) como iniciador; posteriormente, se caracterizó por Resonancia Magnético Nuclear de protón y carbono (RMN ^1H y ^{13}C), Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y

Desorción/Ionización laser asistida por una matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF). Los estudios comparativos demuestran que el decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ es mejor catalizador que el octanoato de estaño $(\text{Sn}(\text{Oct})_2)$ para la polimerización de CL en presencia de DEG. A partir de la HOPCLOH sintetizada, se preparó eficientemente un derivado de poli(éster-uretano-urea) biodegradable; este polímero obtenido muestra diferencias menores con respecto a las propiedades registradas para un poli(éster-uretano-urea) obtenido de HOPCLOH comercial [92].



Esquema 2.2 Síntesis de dioles de poli(ϵ -caprolactona) α, ω - telequímica (HOPCLOH) [92]

Se ha preparado PCL por polimerización por apertura de anillo iniciada con acetato de samario (SmAc_3), se investigaron los efectos de la temperatura de reacción, la relación molar monómero/iniciador, el tiempo de reacción y el peso molecular obtenido. El intervalo de temperatura es de entre 80 y $150\text{ }^\circ\text{C}$ y la relación molar monómero/iniciador entre 107 y 1000 mol/mol . Los resultados indican que el SmAc_3 induce la polimerización de CL con alta conversión (88% en las mejores condiciones, $150\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{SmAc}_3] = 0.042\text{ mol/L}$; $[\text{CL}] = 9.02\text{ mol/L}$. Tiempo de reacción= 24 h). Se obtuvieron poliésteres con peso molecular promedio en número

de 3430 a 12600 Da. Los polímeros se caracterizaron por RMN ^1H y cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) [16].

2.2 Polihomologación

La polihomologación de organoboranos con metiluro de dimetilsulfoxonio fue reportada por primera vez por Tufariello y colaboradores [93-95].

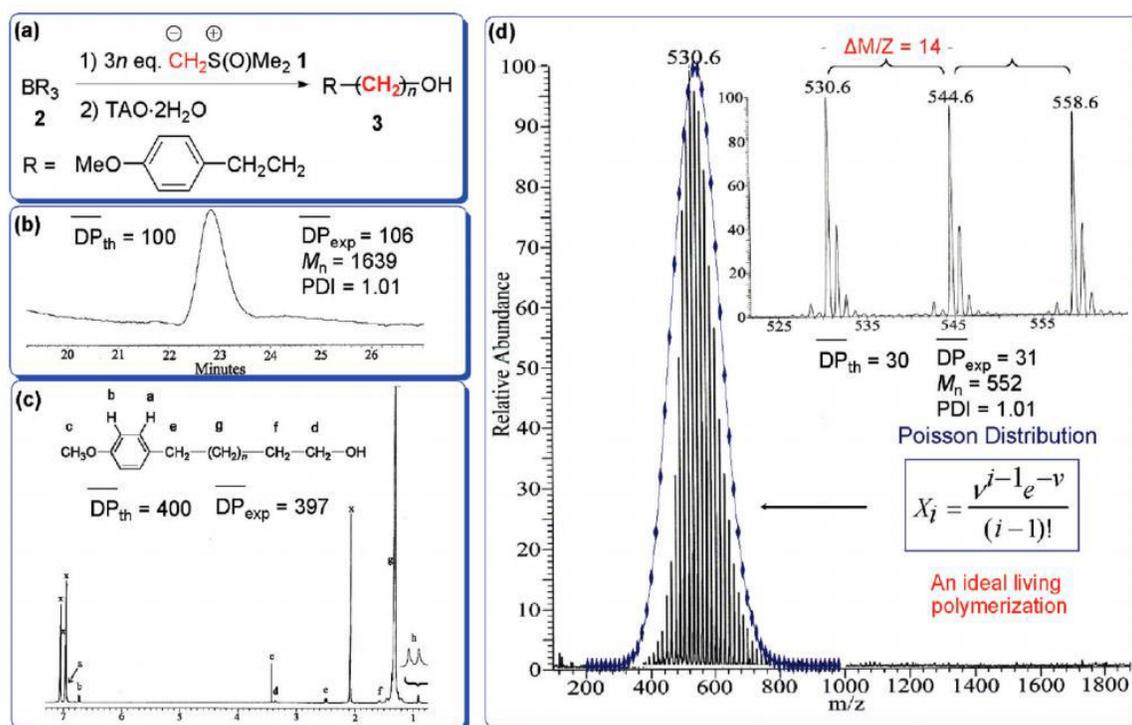
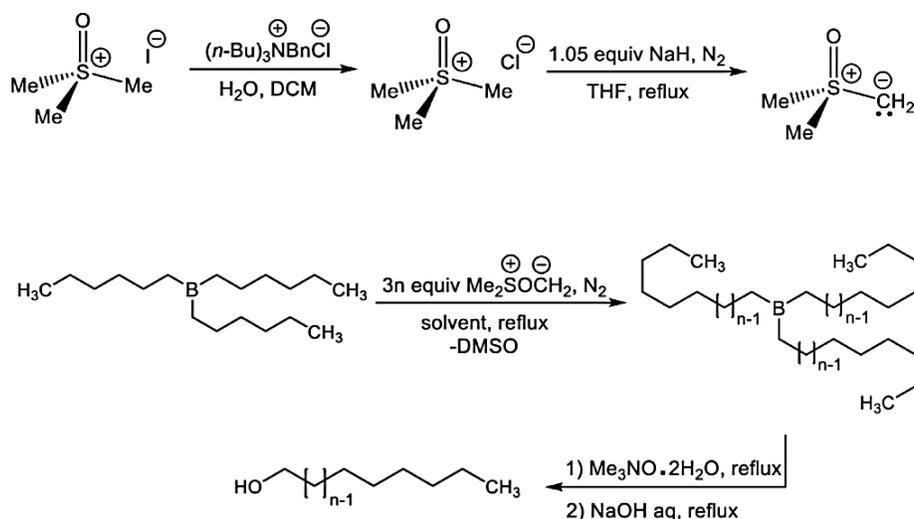


Figura 2.1 (a) Síntesis de R-hidroxi- ω -(4-metoxifenil) polimetileno **3**. (b) GPC de R-hidroxi- ω -(4-metoxifenil) -polimetileno **3**. (c) 500 MHz ^1H NMR (x: tolueno- d_6) de R-hidroxi- ω -(4-metoxifenil) polimetileno **3**. (d) Espectro FDMS representativo de R-hidroxi- ω -(4-metoxifenil) polimetileno **3**. El recuadro muestra una escala expandida que revela patrones de isótopos con cada pico principal separado por 14 m/e. La curva azul oscuro es un gráfico de la distribución simulada de un polímero teórico de peso molecular comparable producido por una polimerización viva ideal. La gráfica generada por una función de distribución de Poisson [96]

Luo y Shea realizaron reacciones de polimerización que emplean monómeros de no-olefina, más específicamente la polimerización de iluros y diazoalcanos. En esta reacción, la cadena principal de carbono se construye un carbono a la vez (polimerización C1). Estos estudios se basan en investigaciones

anteriores de la polimerización catalizada por ácido de Lewis de los diazoalcanos y se basan en nuestro descubrimiento de la polimerización viva iniciada por trialquilborano del metiluro de dimetilsulfoxonio [96].

Báez et al. llevaron a cabo la obtención de α -Hidroxi- ω -metil polimetileno (PMOH) mediante el mecanismo de polihomologación utilizando un iluro (metiluro de dimetilsulfoxonio) con una solución de trihexilborano [B(hex)₃], observando una violenta reacción exotérmica. Se obtuvieron PMOHs con rendimiento del 85 al 99% y pesos moleculares promedio de 320 a 1220 Da, las muestras se caracterizaron por RMN ¹H y ¹³C, GPC a alta temperatura y DSC. Posteriormente, se realizó la síntesis de copolímeros dibloque de α -Hidroxi- ω -metil Poli(metilen-*b*- ϵ -caprolactona) (PM-*b*-PCL) utilizando isopropóxido de aluminio, PMOH sintetizado previamente y ϵ -caprolactona (CL) [97].

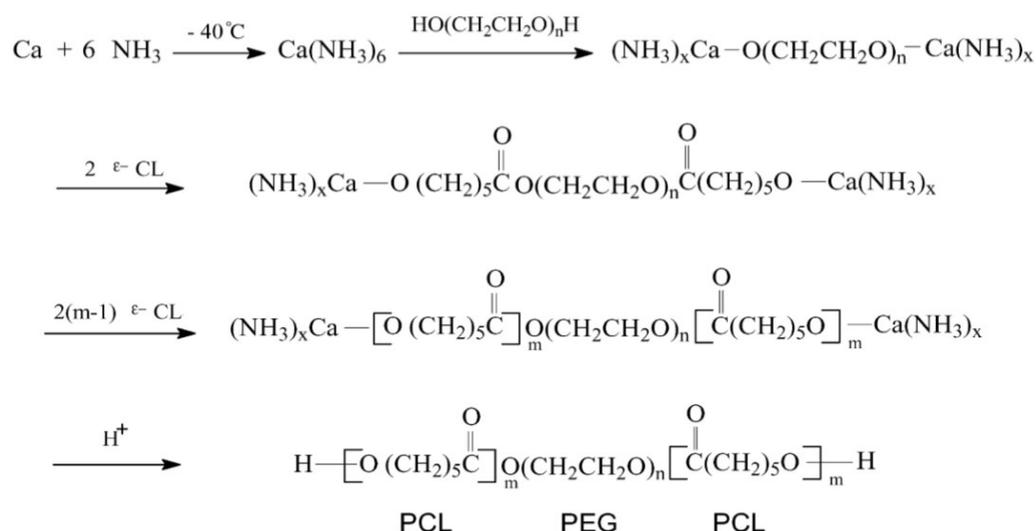


Esquema 2.3 Síntesis de α -hidroxi- ω -metil polimetileno (PMOH) por polihomologación [97]

2.3 Copolímeros bloque

Se ha realizado la síntesis de copolímeros tribloque utilizando ϵ -caprolactona y macroiniciadores como polietilenglicol, politetrahidrofurano y polipropilenglicol. En el caso de copolímeros tribloque con PCL y polietilenglicol, se sintetizan mediante polimerización por apertura de anillo de ϵ -caprolactona en presencia de PEG catalizado por amoniato de calcio en solución de xileno y la preparación de micelas

a partir de estos copolímeros [98]. Estos copolímeros de PCL y PEG tienen aplicaciones en sistemas de liberación controlada de fármacos [99,100].



Esquema 2.4 Mecanismo propuesto para la formación de copolímero tribloque PCL/PEG/PCL [98].

Para los copolímeros con PCL y politetrahidrofurano se ha reportado que tiene como aplicación la formación de complejos de inclusión con dextrinas [101]. Para la formación de complejos con copolímeros tribloque de PCL-PTHF-PCL con ciclodextrinas, se obtuvieron rendimientos de entre el 65 y el 79% y los resultados de TGA mostraron que el copolímero en los complejos tiene mejor estabilidad térmica debido a la complejación con ciclodextrinas [102]. En la **Figura 2.2** se observan las estructuras propuestas para los tres tipos de complejos sintetizados con PCL-PTHF-PCL y dextrinas.

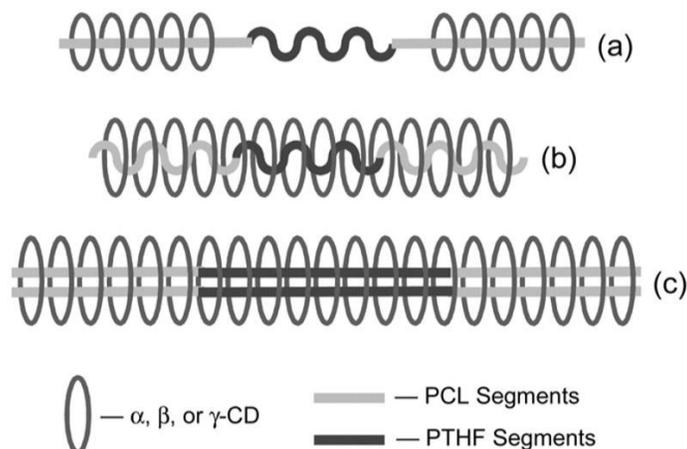
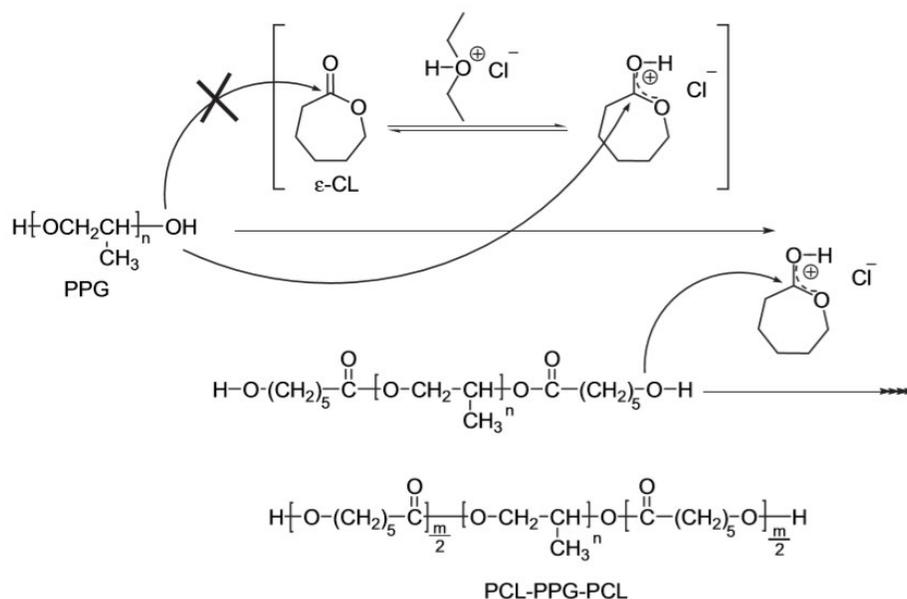


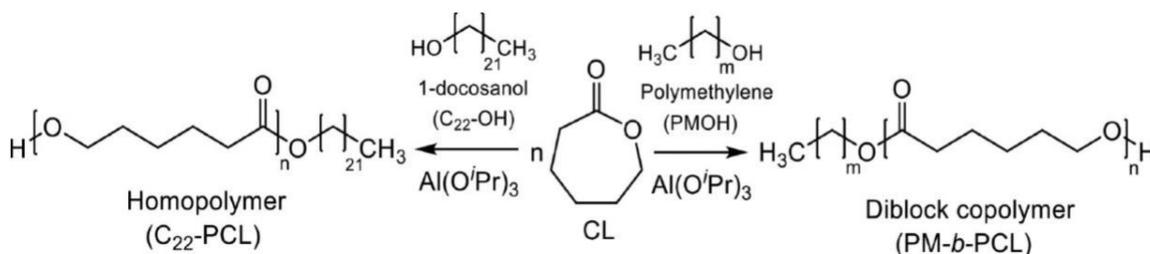
Figura 2.2 Estructuras propuestas de (a) el IC α -CD-PCL-PTHF-PCL, (b) el IC β -CD-PCL-PTHF-PCL y (c) el γ -CD-PCL-PTHF-PCL IC [102].

Se han sintetizado copolímeros con polipropilenglicol utilizando lactonas, como poli(L-lactida) y poli(D-lactida) mediante polimerización de apertura de anillo en masa utilizando octanoato de estaño como catalizador [103]. La polimerización por apertura de anillo utilizando iniciadores de PPG en presencia de HCl·Et₂O como activador de monómero para obtener copolímeros bloque PCL-PPG-PCL con potenciales aplicaciones biomédicas [104].



Esquema 2.5 Mecanismo de polimerización para la síntesis de copolímeros tribloque PCL-PPG-PCL empleando HCl·Et₂O como monómero activador, donde se sugiere que la polimerización debe proseguir del ataque nucleofílico por el grupo terminal hidroxilo al carbono carbonílico del la CL protonada [104].

Se realizó la síntesis de copolímeros dibloque de α-Hidroxil-ω-metil poli(metilen-*b*-ε-caprolactona) (PM-*b*-PCL) utilizando isopropóxido de aluminio, PMOH sintetizado previamente y ε-caprolactona (CL) [97].



Esquema 2.6 Síntesis de un homopolímero (izquierda) y un copolímero dibloque (derecha) derivado de poli (ε-caprolactona) (PCL) de la polimerización con apertura de anillo (ROP) de ε-caprolactona (CL) [97].

Referencias Antecedentes

- [91] Barrera-Rivera, K., Flores-Carreón, A., Martínez-Richa, A. (2008) *J. Appl. Poly. Sci.* 109, 708-719. doi: 10.1002/app.28116
- [92] Báez, J. E., Marcos-Fernández, A., Lebrón-Aguilar, R. y Martínez-Richa, A. (2006) *Polymer*, 47, 8420-8429. doi: 10.1016/j.polymer.2006.10.023
- [93] Tufariello, J., Lee, L., Wojtkowski, P. (1967) *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6804-6805. doi:10.1021/ja01001a097
- [94] Tufariello, J.J., Wojtkowski, P., Lee, L.T.C. (1967) *Chem. Commun.* 505-506. doi:10.1039/C19670000505
- [95] Tufariello, J.J., Lee, L.T.C. (1966) *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4757-4759. doi:10.1021/ja00972a062
- [96] Luo, J., Shea, K.J. (2010) *Accounts of Chem. Res.* 43, 1420-1433. doi:10.1021/ar100062a
- [97] Báez, J. E., Zhao, R., Shea, K.J. (2017) *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 10366–10383. doi: 10.1021/acs.iecr.7b02596
- [98] Piao, L., Dai, Z., Deng, M., Chen, X., Jing, X. (2003) *Polymer*, 44, 2025-2031. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00087-9
- [99] Gong, C.Y., Shi, S., Dong, P.W., Kan, B., Gou, M.L., Wang, X.H., Li, X.Y., Luo, F., Zhao, X., Wei, Y.Q., Qian, Z.Y. (2009) *Int. Journal of Pharmaceutics*, 365, 89-99. doi: 10.1016/j.ijpharm.2008.08.027
- [100] Feng, R., Song, Z., Zhai, G. (2012) *Int. J. Nanomedicine* 7, 4089-4098. doi:10.2147/IJN.S33607
- [101] Shuai, X., Porbeni, F.E., Wei, M., Bullions, T.A., Tonelli, A.E. (2002) *Macromolecules* 35: 2401-5. doi:10.1021/ma011954s
- [102] Li, J., Chen, B., Wang, X., Goh, S. H. (2004) *Polymer*, 45, 1777-1785. doi:10.1016/j.polymer.2004.01.021
- [103] Pholharn, D., Cheerarot, O., Baimark, Y. (2017) *Chin. J. Polym. Sci.*, 35, 1391-1401. doi:10.1007/s10118-017-1989-3
- [104] Oh, J.M., Lee, S.H., Son, J.S., Khang, G., Kim, C.H., Chun, H.J., Min, B.H., Kim, J.H., Kim, M.S. (2009) *Polymer* 50, 6019-6023. doi:10.1016/j.polymer.2009.08.022

3. Hipótesis

Existe una fuerte correlación entre la naturaleza química de un bloque central “B” en un copolímero tribloque “A-B-A” y sus propiedades físicas, incluso en comparación con algunos análogos derivados de homopolímeros.

4. Objetivo

Evidenciar el efecto de un bloque central “B” sobre un copolímero tribloque A-B-A, así como comprender las similitudes y diferencias entre un copolímero tribloque y algunos análogos derivados de un homopolímero.



Figura 4.1 Ilustración para ejemplificar un crecimiento del Bloque B para diferentes especies de copolímeros tribloque con la misma longitud en la cadena principal.

5. Metas

1. Síntesis de diferentes copolímeros tribloque derivados de PCL con diferentes segmentos de polietilenglicol, politetrahidrofurano y polipropilenglicol.
2. Síntesis de homopolímeros con un grupo éter insertado en la cadena principal.
3. Síntesis de polimetileno diol (HOPMOH).
4. Síntesis de copolímeros tribloque derivados de PCL-PM-PCL.
5. Caracterización de homopolímeros y copolímeros bloque por diferentes técnicas analíticas como RMN ^1H y ^{13}C , MALDI-TOF, GPC y DSC.
6. Uso de algunos homopolímeros y copolímeros tribloque como precursores de poliuretanos.

6. Sección experimental

6.1 Reactivos

ϵ -caprolactona (CL) se secó con hidruro de calcio y se destiló al vacío antes de su uso, polietilenglicol (PEG) de distintos pesos moleculares ($M_n = 200, 400, 600, 1000$ g/mol), poli(tetrahidrofurano) (PTHF) de distintos pesos moleculares ($M_n = 250, 650, 1000$ g/mol), poli(propilenglicol) (PPG) de distintos pesos moleculares ($M_n = 425, 725, 1000$ g/mol) se compraron de Aldrich. Se usó heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ (Hep) como catalizador. Los reactivos líquidos se secaron con carbonato de magnesio y se usaron sin purificación adicional;

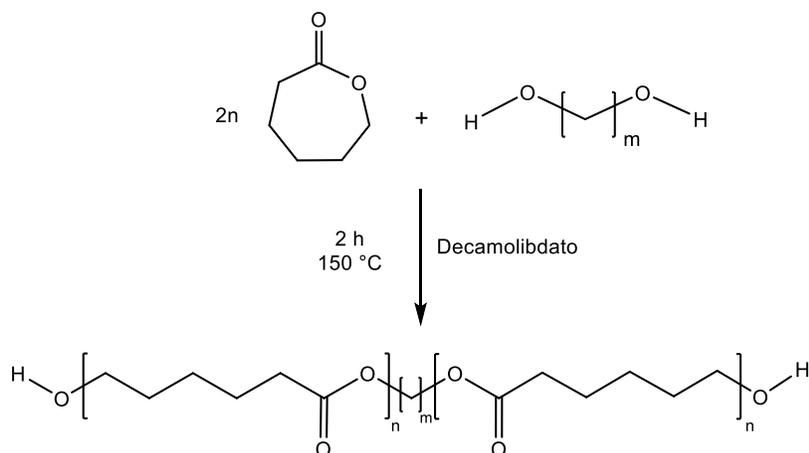
Yoduro de trimetilsulfoxonio, cloruro de bencil tributilamonio, hidruro de sodio 60% en dispersión de aceite mineral, 1,5-Hexadieno, óxido de trimetilamina, hidróxido de sodio, diclorometano (DCM), dimetilsulfóxido (DMSO), hexano seco, tetrahidrofurano seco (THF). (Estos materiales fueron provistos por la Universidad de California en Irvine (UCI) en California, EUA, donde fue llevado a cabo el proyecto).

6.2 Síntesis de homopolímeros: poliésteres

La síntesis de homopolímeros se llevó a cabo mediante el mecanismo de polimerización de apertura de anillo de lactonas mediante el uso del decamolibdato de amonio como catalizador y un diol alifático (Esquema 6.1).

En una reacción general, se procedió de la siguiente forma: en un matraz de 25 mL de fondo redondo con agitador magnético (previamente lavado y secado en una estufa a 80 °C por al menos 12 h), se pesó el monómero CL (4.56 g, 40 mmol), a continuación el iniciador 1,8-octanodiol (1.2 g, 8 mmol) y $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ (Hep, 3-5 mg, aprox. 3.24×10^{-3} mmol) en una relación molar CL/diol = 5 y un DP = 5, con fin de controlar el peso molecular de las muestras; relación molar CL/Hep = 12300. Se colocó en un baño de aceite a 150 °C, para llevar a cabo la polimerización por calentamiento, agitando la mezcla por 2 horas, hasta observar un cambio en la viscosidad del medio de reacción y evidencia de conversión de monómero a

polímero (PCL), mediante RMN ^1H . El decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ se formó in situ a esta temperatura por descomposición térmica del heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La solubilización progresiva del decamolibdato de amonio en el medio de reacción se observó visualmente. Siguiendo esta metodología se sintetizaron 4 homopolímeros con diferente grado de polimerización.



Esquema 6.1 Polimerización por apertura de anillo (ROP) de ϵ -caprolactona (CL) empleando decamolibdato de amonio como catalizador.

6.3 Síntesis de polimetileno con grupos telequéricos diol (HO–PM–OH)

Se prepararon diferentes muestras de polimetileno (PM) con grupo terminal diol o hidroxil telequérico (un polímero análogo al polietileno) mediante el mecanismo de polihomologación el cual es una ruta para obtener PM bajo una polimerización viva y con distribución angosta de pesos moleculares. Esta ruta utiliza un metiluro de dimetilsulfoxonio como monómero, un organoborano actuando como iniciador, con un solvente y temperatura adecuada y bajo atmósfera inerte en una línea Schlenk.

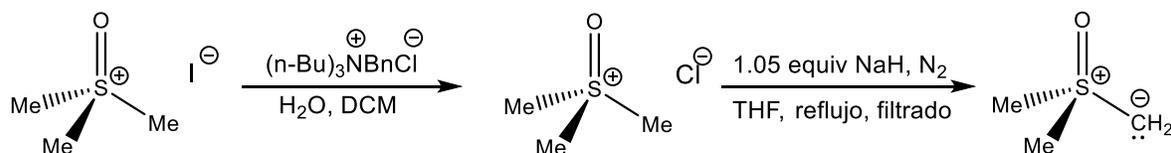
Los experimentos fueron efectuados en colaboración con un grupo de la Universidad de California en Irvine.

6.3.1 Síntesis del iluro (Metiluro de dimetilsulfoxonio)

En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se añadió yoduro de trimetilsulfoxonio (21.38 g, 97.15 mmol) y cloruro de benciltributil amonio (30.94 g, 99.18 mmol), se agregó agua desionizada (250 mL) y diclorometano (125 mL). El matraz se cubrió con papel aluminio para proteger la reacción de la luz y se agitó vigorosamente la solución a temperatura ambiente durante toda la noche. Pasado el tiempo, se separó la fase acuosa y se lavó con 60 mL de diclorometano por tres veces. El agua restante se evaporó en un rotavapor y el producto obtenido (TMSOCl) se secó durante la noche en horno de vacío (100 °C, 22Hg).

Hidruro de sodio (1.70 g, 70.9 mmol) 60% de dispersión en aceite mineral (2,83 g) se colocó en un matraz de tres bocas de fondo redondo de 250 mL seco y caliente, conectado a un condensador y a la línea Schlenk, inmediatamente el sistema fue evacuado y rellenado con nitrógeno 3 veces. Posteriormente, se agregó hexano seco y degasificado (20 mL) y se agitó por 10 minutos y después dejando asentar el hidruro (5 min), el hexano que contenía el aceite mineral disuelto se removió utilizando una aguja y jeringa. Esta operación se realizó tres veces. Posteriormente, se añadió THF degasificado y seco (20 ml) al hidruro de sodio, y luego la septa se abrió bajo flujo de nitrógeno y se adicionó cloruro de trimetilsulfoxonio seco y caliente (TMSOCl, 8.61 g, 66.9 mmol) usando un cono macho de embudo de vidrio caliente. Se adaptó una nueva septa y el matraz se evacuó y se rellenó con nitrógeno tres veces antes de la adición de 58 ml de THF seco y degasificado para tener el volumen total de 78 ml. La mezcla se calentó en un baño de aceite precalentado a reflujo (80 °C) durante 4 horas. Una vez concluido el tiempo, el matraz se enfrió a temperatura ambiente, permitiendo también que el hidruro y el TMSOCl se asentaran. Luego, casi toda la solución se tomó en porciones de 20 ml y se filtró utilizando Celite® 521 en un embudo Büchner de vidrio con placa filtrante conectado a un matraz en forma de pera (ambos bajo el sistema de nitrógeno/vacío). Se obtuvo una solución transparente de iluro, el esquema general de reacción se muestra en **Esquema 1.12**. Para determinar la concentración de iluro en THF, se disolvieron 0.1 ml de solución de iluro en un vial

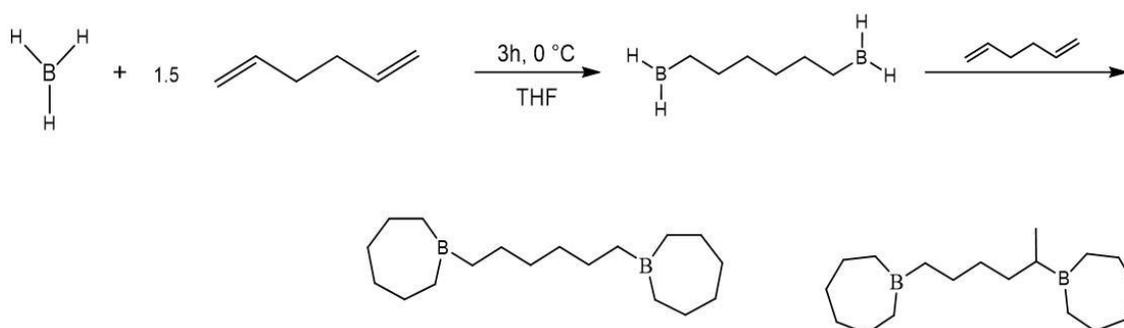
con 2 ml de agua desionizada, y luego se añadieron dos gotas de fenolftaleína [0.5% en peso en etanol:agua (1:1)] y la solución se tituló con ácido clorhídrico estándar (0.1 M). Al menos cinco alícuotas fueron tituladas. Concentración de iluro=0.77 M (rendimiento=90%). La solución de iluro se almacenó a 3 °C durante varias semanas. Cada solución de iluro se desgasificó con nitrógeno durante 20 minutos y luego se tituló antes de cualquier reacción de polimerización.



Esquema 6.2 Síntesis del iluro de Corey a partir de yoduro de trimetilsulfoxonio y cloruro de benciltributil amonio

6.3.2 Hidroboración

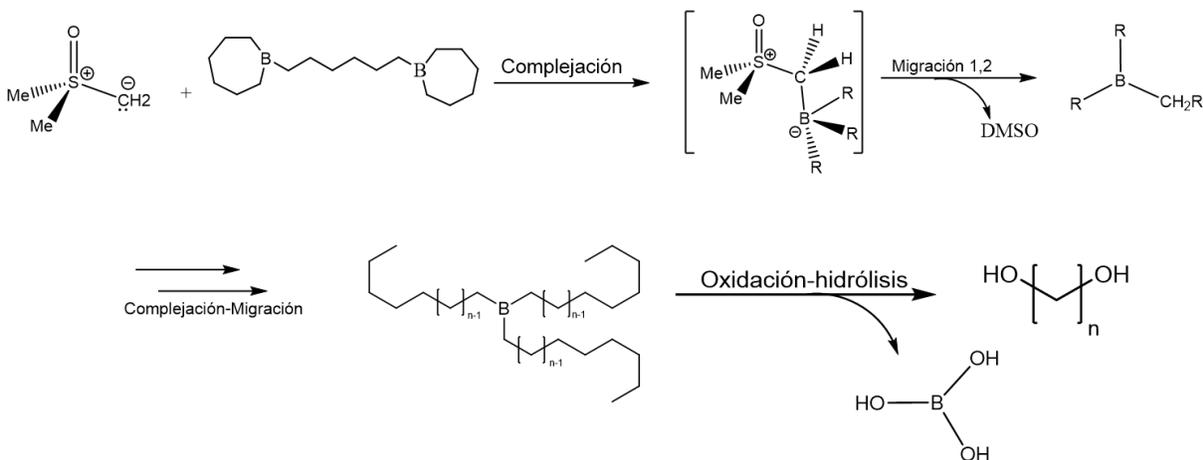
Se añadió lentamente una solución de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1.0 M en THF, 0.56 mL) durante 5 minutos a una solución de 1,5-hexadieno (0.25 mL, 1.88 mmol) en THF (2.4 mL) a 0 °C. La reacción se dejó agitando a temperatura ambiente durante 2 h. El iniciador (0,19 M en THF) se usó inmediatamente sin más purificación.



Esquema 6.3 Reacción de hidroboración de 1,5-hexadieno y borano

6.3.3 Síntesis de α,ω -hidroxil polimetileno (HO-PM-OH)

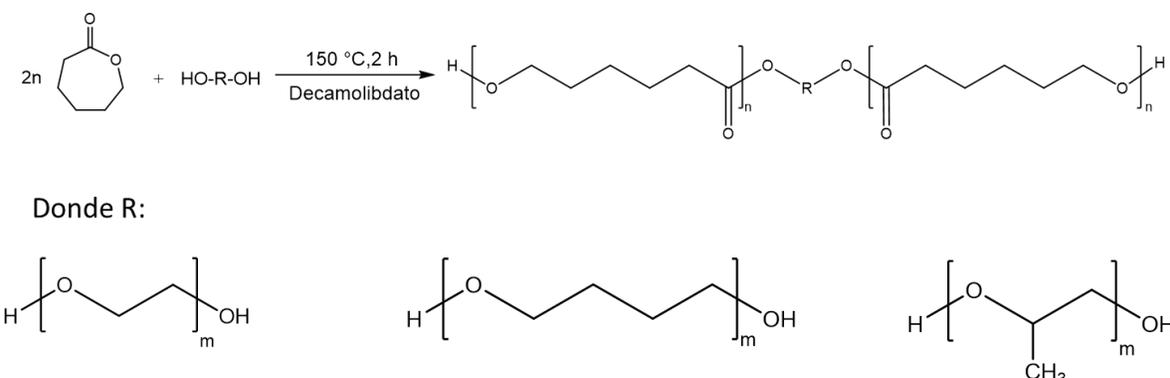
Se colocó una solución de iluro (14 ml, 0.77 M, 10.78 mmol) en un matraz de fondo redondo Schlenk de 250 ml adaptado a un condensador seco y lleno de nitrógeno. Para reducir la concentración de iluro a 0.3 M, se agregó THF (22 ml). La solución se calentó en un baño de aceite precalentado a 90 ° C y luego se añadió y agitó rápidamente una solución de hidroborano (38.08 mg, 0.36 mmol en 5 ml de THF). Se observó una reacción exotérmica en aproximadamente 1 minuto una vez adicionada la solución de trihexilborano. Después de diez minutos de reacción, una titulación de una parte alícuota de la solución mostró que se había consumido todo el iluro. Para comenzar la etapa de oxidación del alquilborano, se inyectó N-óxido de trimetilamina (TAO, 191.5 mg, 2.55 mmol) previamente disuelto en DMSO (10 ml) y desgasificado en el medio de reacción y la mezcla de reacción se agitó a reflujo (80 ° C) durante 24 h. Luego, se desgasificó NaOH (aq) (10 ml, 10 mmol, 1,0 M) y se inyectó a la mezcla de reacción para comenzar la hidrólisis de los ésteres borónicos a reflujo (80 ° C) durante 24 h. Después de enfriar, el THF se evaporó de la mezcla en un rotavapor y el polímero se precipitó en exceso de agua, que se dejó agitando durante 12 horas. Posteriormente, se filtró, se lavó dos veces con agua y luego con metanol y se secó en un horno de vacío a 50 °C durante la noche para producir un polvo blanco. (134 mg, rendimiento = 75%)



Esquema 6.4 Reacción de polihomologación seguida de la oxidación e hidrólisis para obtención de polimetileno diol.

6.4 Síntesis de copolímeros tribloque PCL-PEG-PCL, PCL-PTHF-PCL y PCL-PPG-PCL

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo bajo condiciones experimentales similares a los homopolímeros derivados de la PCL previamente mencionados, con la diferencia de utilizar polietilenglicol (PEG), politetraetilenglicol (PTHF) y polipropilenglicol (PPG) (**Esquema 6.5**).



Esquema 6.5 Síntesis de copolímeros tribloque

En una reacción general, se procedió de la siguiente forma: en un matraz de 25 mL de fondo redondo con agitador magnético (previamente lavado y secado en una estufa a 80 °C por al menos 12 h), se pesó el monómero CL (4.56 g, 40 mmol), iniciador (poliéter lineal, 8 mmol) y $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hep, 3-5 mg, aprox. 3.24×10^{-3} mmol) en una relación molar CL/alcohol lineal = 5 y un DP = 5, con fin de controlar el peso molecular de las muestras; relación molar CL/Hep = 12300. Se colocó en un baño de aceite a 150 °C, para llevar a cabo la polimerización por calentamiento, agitando la mezcla por 2 horas, hasta observar un cambio en la viscosidad del medio de reacción y evidencia de conversión de monómero a polímero [Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)], mediante RMN ^1H . El decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ se formó in situ a esta temperatura por descomposición térmica del heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La solubilización progresiva del decamolibdato de amonio en el medio de reacción se observó visualmente. Siguiendo esta metodología se sintetizaron 36 copolímeros tribloque con el segmento central de diferentes longitudes y pesos moleculares.

6.5 Caracterización

La caracterización tiene como fin el estudio de la microestructura en homopolímeros y copolímeros, su morfología, así como las propiedades de autoensamble en los copolímeros tribloque. Por ello para cada uno de los compuestos obtenidos se obtuvieron sus espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y de carbono, así como sus espectros infrarrojos. También se caracterizó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y MALDI-TOF.

6.5.1 Resonancia Magnético Nuclear

Se obtuvieron espectros de ^1H RMN para todos los copolímeros y PM sintetizados, así como de los monómeros (CL) y macroiniciadores empleando un Varian Mercury 400 (400 MHz), utilizando cloroformo-d (CDCl_3) y tolueno-d (Tolueno-d_8) como disolventes, dependiendo del tipo de muestra, disolviendo una cantidad mínima de la muestra (10 mg) en el disolvente deuretado. En los espectros de ^1H RMN se referenció con la señal del CDCl_3 residual a desplazamiento $\delta = 7.26$ ppm. El Tolueno-d8 ^1H RMN se referenció a $\delta = 2.11$ ppm y para ^{13}C RMN a $\delta = 129.33$ ppm. Este estudio fue llevado a cabo en la Universidad de California y también en la Universidad de Guanajuato.

6.5.2 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los espectros FT-IR se obtuvieron para todos los macrodioles y PEUs mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) de polvos y películas, depositado sobre un diamante en cristal de Seleniuro de Zinc (ZnSe), en un espectrómetro Perkin Elmer 1600 y con ayuda del software Spectrum 100, tomando una cantidad mínima de muestra para el análisis. Todos los experimentos fueron realizados a 16 exploraciones y en el rango de número de onda = $(4000-650) \text{ cm}^{-1}$.

2.5.3 Cromatografía de Permeación en Gel

La medición de peso molecular por GPC se realizó para todas las muestras sintetizadas con ayuda de un equipo Waters 1515 equipado con una bomba isocrática de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), utilizando un detector de índice de refracción (RI) Waters 2414. Se utilizó un set de tres columnas Waters a 35 °C para eluir muestras a la velocidad de flujo de tetrahidrofurano (THF) grado HPLC de 1 mL/min para los macrodioles, mientras que para los PEUs se empleó N, N-dimetilformamida (DMF). Estándares de poliestireno (Polymer Laboratories) fueron usados para la calibración. Este estudio fue llevado a cabo con ayuda de

6.5.4 Calorimetría Diferencial de Barrido

Se realizó para todas las muestras, con un DSC Q 2000 TA instrument. Se pesó una cantidad de 5 mg de muestra, se colocó en PANs Tzero Aluminium Hermetic originales de tamaño apropiado y se selló herméticamente con una prensa. La rampa utilizada fue la siguiente: 25 °C - 100 °C con una isoterma de 1 min a 100 °C, 100 °C -30 °C con una isoterma de 1 min a -30 °C y -30 °C a 100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y la velocidad más rápida de enfriamiento del equipo entre cada corrida, bajo purga de nitrógeno. Se obtuvieron las temperaturas de fusión y cristalización para todos los macrodioles, mientras que para los PEUs se obtuvieron temperaturas de fusión, cristalización y de transición vítrea. Los puntos de fusión (T_m) se dan como el máximo de la transición endotérmica, y los datos informados se toman de la segunda exploración.

6.5.5 Desorción/Ionización laser asistida por una matriz-tiempo de vuelo (MALDI-TOF)

Se eligieron algunas muestras de copolímeros tribloque y se obtuvieron los espectros MALDI-TOF. Se registraron en un Espectrómetro de masas AB SCIEX TOF/TOF® 5800 equipado con un láser de nitrógeno que emite a $\lambda = 337$ nm con

un ancho de pulso de 3 ns y que funciona en modo de ion positivo y extracción retardada. Se empleó un alto voltaje de aceleración de 20 kV. Como matriz se usó ácido 2, 5-dihidroxibenzoico (DHB) a una concentración de 15 mg/ml en tetrahidrofurano (80%) y agua (20%). Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano y se mezclaron con la matriz en una relación molar de aproximadamente 1: 100. Este estudio fue realizado en la Universidad de California en Estados Unidos.

7. Resultados y Discusión

7.1 Copolímeros tribloque PCL-PEG-PCL, PCL-PTHF-PCL y PCL-PPG-PCL

Tres series de copolímeros tribloque con PCL fueron preparadas por ROP de la ϵ -CL con $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ como catalizador, en presencia de diferentes macroiniciadores HOPCL-R-PCLOH [donde R = polietilenglicol (PEG), politetrahidrofurano (PTHF) o polipropilenglicol (PPG) de diferentes pesos moleculares]. El control del grado de polimerización en los copolímeros HOPCL-R-PCLOH fue función de la relación molar en la alimentación CL/macroiniciador. Los valores experimentales de M_n fueron obtenidos por ^1H RMN, y para algunas muestras también se empleó GPC y MALDI-TOF; en general estos resultados muestran el siguiente patrón: $M_n(\text{calcd}) < M_n(\text{RMN}) < M_n(\text{GPC})$. La diferencia entre los valores de M_n es esperada, debido al uso de la técnica de RMN (análisis de grupo terminal). La naturaleza química de las muestras se corroboró por RMN ^1H , ^{13}C y FT-IR para ilustrar los grupos terminales que fueron insertados como parte de la cadena principal de la CL. Las propiedades térmicas de los copolímeros se analizaron mediante DSC, detectándose señales que indican temperatura de fusión (T_m) en el análisis de las muestras.

La ROP de la CL se realizó en presencia de $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ y politetrahidrofurano (PTHF) con peso molecular de 250 g/mol como catalizador y macroiniciador, respectivamente. Después de 2 h a 150 °C, una conversión de buena a muy buena (93-99%) fue observada mediante RMN ^1H (Tabla 7.2). Esta reacción se realizó en un matraz de 25 mL, donde se colocó monómero CL (4.6 g, 40 mmol), PTHF (4 mmol, 1.0 g) y $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hep, 3-5 mg, aprox. 3.24×10^{-3} mmol) en una relación molar CL/PTHF = 10 y DP = 10, con fin de controlar el peso molecular de las muestras; relación molar CL/Hep = 12 350. Siguiendo esta metodología se sintetizaron 40 copolímeros tribloque con el segmento central de diferentes longitudes y pesos moleculares, así como 4 grados de polimerización diferentes (DP):

PEG	DP			
PEG 200	5	10	15	20
PEG 400	5	10	15	20
PEG 1000	5	10	15	20

PTHF	DP			
PTHF 250	5	10	15	20
PTHF 650	5	10	15	20
PTHF 1000	5	10	15	20

PPG	DP			
PPG 425	5	10	15	20
PPG 725	5	10	15	20
PPG 1000	5	10	15	20

36 Copolímeros tribloque

Figura 7.1 Número de copolímeros tribloque totales indicando los pesos moleculares de cada tipo de macroiniciador y los grados de polimerización (DP) a utilizar.

Las familias de copolímeros tribloque presentaron un aspecto de viscoso a ceroso, con variaciones de color.

7.1.1 Resonancia Magnético Nuclear

7.1.1.1 RMN ¹H

Con la finalidad de calcular el peso molecular de manera más certera, se tomó una muestra de los diez macroiniciadores, las muestras fueron derivatizadas para la caracterización por RMN ¹H y el cálculo del M_n . Se añadió una cantidad en exceso de anhídrido trifluoroacético (TFAA) a una solución de macroiniciador en CDCl₃ (100 mg/0,75 ml) a temperatura ambiente. La derivatización total de la muestra se confirmó cuando el protón ácido del subproducto del ácido trifluoroacético apareció como un pico agudo alrededor de 11 ppm. Se realizó la

asignación de señales y se calculó el peso molecular real de cada iniciador, que resultó cercano al reportado en el envase del reactivo (**Tabla 7.1**).

Tabla 7.1. Comparación de pesos moleculares reales de los iniciadores, determinado por RMN ^1H en CDCl_3 derivatizado con TFAA.

Tipo de iniciador	M_n (ind) (g/mol) ^a	M_n (RMN) (g/mol) ^b
PEG	200	214.24
PEG	400	408.28
PEG	1000	987.98
PTHF	250	253.77
PTHF	650	643.83
PTHF	1000	989.19
PPG	425	395.71
PPG	725	705.55
PPG	1000	985.27

^aPeso molecular indicado en el envase de cada uno de los reactivos.

^bObtenido mediante la ecuación $M_n(\text{RMN}) = (\text{DP}_{(\text{iniciador})} \times \text{MW}_{(\text{EG})}) + \text{MW}_{(\text{ROH})}$, donde MW es el peso molecular del macroiniciador (HOROH).

Con ayuda de esta técnica se determinó el peso molecular ($M_n(\text{RMN})$), así como el grado de conversión en los copolímeros y el porcentaje de grupo éter presente en la estructura (**Tabla 7.2**) tomando las señales mencionadas. En las Figuras 8.1, 8.2 y 8.3 se muestran espectros de algunos copolímeros tribloque sintetizados a partir del polietilenglicol ($M_n = 400$ g/mol) (**Figura 7.1**), politetrahydrofurano ($M_n = 250$ g/mol) (**Figura 7.2**) y polipropilenglicol ($M_n = 425$ g/mol) (**Figura 7.3**), con diferentes grados de polimerización (DP). En dichos espectros se observa un triplete en $\delta = 3.70$ ppm que corresponde a los protones de metilenos unidos a los hidroxilos del grupo terminal ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), un triplete del metileno adyacente al carbonilo del éster de CL ($-\text{CH}_2\text{-C-OO-}$) $\delta = 2.35$ ppm, y finalmente un triplete ($\epsilon\text{-CL}$) $\delta = 4.35$ ppm, correspondiente a monómero residual presente las muestras. A partir del área bajo la curva de las señales identificadas ($\delta = 2.35$ ppm, $\delta = 3.85$ ppm, $\delta = 4.50$ ppm) se calculó el peso molecular promedio en número (M_n) de los macrodioles en dos pasos: (1) grado de polimerización (DP) con la siguiente formula:

$$DP_{(RMN)} = \left(\frac{I_{pol}}{\#H_{pol}} \right) / \left(\frac{I_{ter}}{\#H_{ter}} \right) \times 2$$

donde I_{pol} e I_{ter} representa el valor de las integrales de los metilenos del poliéster (-CH₂-O-) y del grupo terminal α , ω -hidroxi (HO-CH₂-OH), respectivamente, mientras que $\#H_{pol}$ y $\#H_{ter}$ representa el número de protones que contribuyen en la señal. Se multiplica por 2, debido a la bifuncionalidad de las moléculas. A partir del DP se calculó el M_n :

$$M_n (RMN) = (DP_{RMN})(M_W (CL)) + M_W (GT)$$

dónde $M_W (CL)$ y $M_W (GT)$ es el peso molecular de la unidad repetitiva (ϵ -CL), y del iniciador o grupo terminal, respectivamente. Para calcular el DP de los copolímeros sintetizados se debió tomar en cuenta el valor de la integral de los protones de la unidad repetitiva (unidos al éster).

Con el valor de la integral del triplete en 4.35 ppm, correspondiente al monómero residual, se obtuvo el porcentaje de conversión empleando la siguiente expresión:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{I_{pol} / \#H_{pol}}{I_{CL} / \#H_{CL} + I_{pol} / \#H_{pol}} \times 100$$

dónde I_{CL} e I_{pol} corresponden a la integral del monómero (ϵ -CL) y del poliéster, y $\#H_{CL}$ y $\#H_{pol}$ al número de protones contribuyentes en los picos.

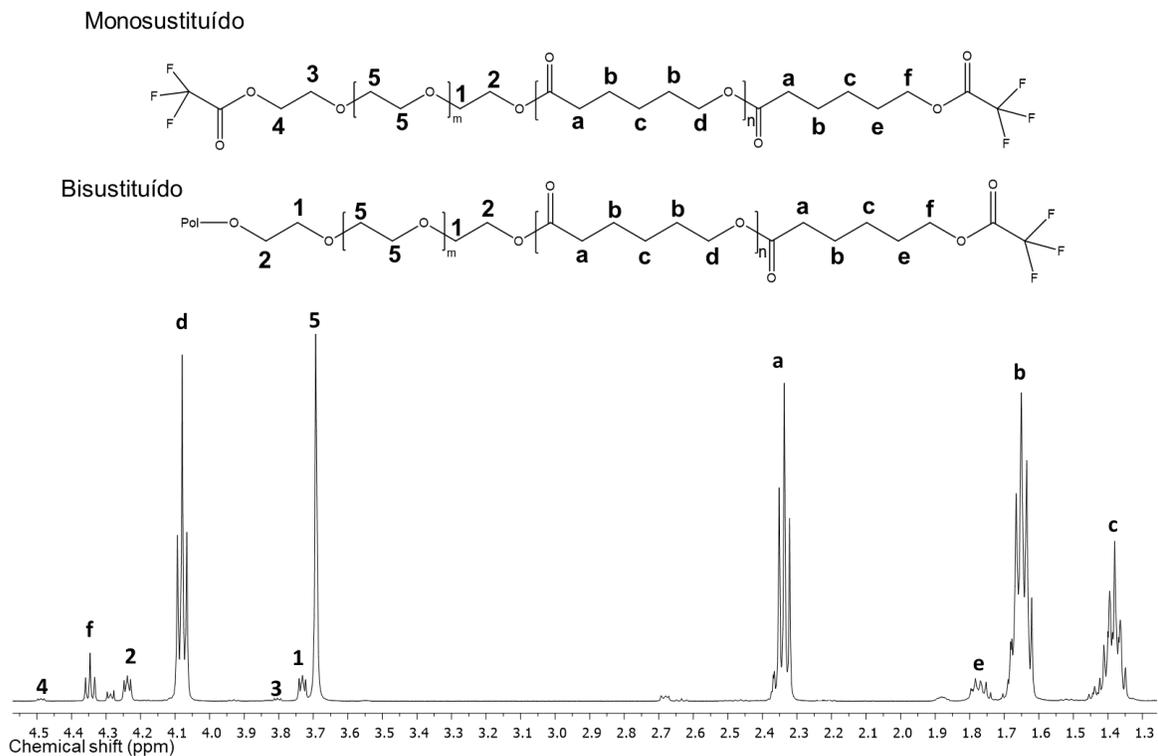


Figura 7.2 Espectro RMN ^1H (400 MHz) de PCL-PEG₄₀₀-PCL₂₀ (DP=20) en CDCl_3 derivatizado con TFAA a temperatura ambiente.

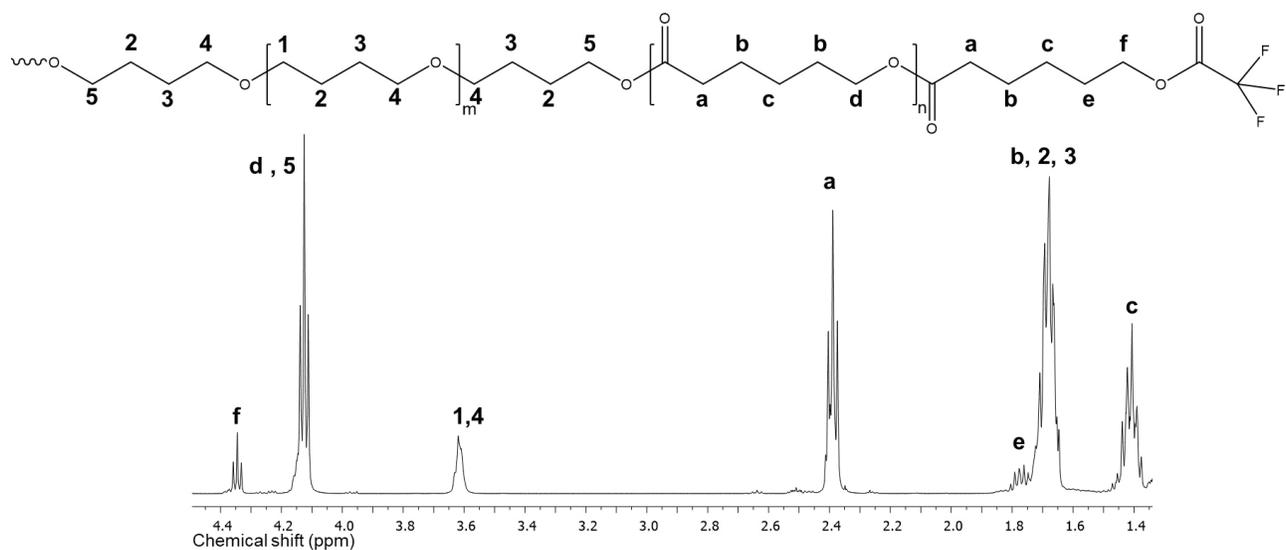


Figura 7.3 Espectro RMN ^1H (400 MHz) de PCL-PTHF₂₅₀-PCL₁₅ (DP=15) en CDCl_3 derivatizado con TFAA a temperatura ambiente.

Algunas señales poseen ambientes químicos similares por lo que sus señales se encuentran traslapadas, por ejemplo, el grupo de señales entre 1,3-1-7 ppm que corresponden a los protones de los metilenos de la cadena del grupo terminal, así como algunos de la unidad repetitiva de la CL (señales relevantes, ya que corroboran que el sustituyente se encuentra incrustado en la PCL). Para algunos macroiniciadores, al lado de la señal (a) existe una señal parcial o totalmente traslapada que corresponde a los hidrógenos de los metilenos unidos al hidroxilo del diol monosustituido.

En general los grados de polimerización (DP(RMN)) (**Tabla 7.2, 7.3 y 7.4**) son cercanos al DP teórico y al alimentado, y el peso molecular promedio en número (M_n) sigue la tendencia esperada (incrementa con el aumento del número de metilenos en los tres tipos de macroiniciador empleados).

Tabla 7.2. Pesos moleculares de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y politetrahydrofurano de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP).

Muestra	Iniciador	Éter (%) ^a	PCL (%) ^b	DP(calcd) ^c	DP(RMN) ^{d,e}	M_n (calcd) ^f	M_n (RMN) ^{d,g}	M_n (GPC) ^h	M_w/M_n ^h	Conv (%) ^d
PTHF ₂₅₀		-	-	-	3.3	250	254			
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₅	PTHF ₂₅₀	28	72	5	5.6	820	890	1601	1.19	96
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₀	PTHF ₂₅₀	16	84	10	11.4	1390	1560	3273	1.23	97
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₅	PTHF ₂₅₀	12	88	15	16.2	1960	2100	4853	1.16	99
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₂₀	PTHF ₂₅₀	10	90	20	20.3	2530	2570	5483	1.40	99
PTHF ₆₅₀		-	-	-	8.7	650	644			
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₅	PTHF ₆₅₀	53	47	5	5.0	1220	1210	2512	1.28	96
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₁₀	PTHF ₆₅₀	35	65	10	10.6	1790	1850	3799	1.30	98
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₁₅	PTHF ₆₅₀	27	73	15	15.2	2360	2380	4825	1.17	99
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₂₀	PTHF ₆₅₀	22	78	20	19.4	2930	2850	5862	1.36	99
PTHF ₁₀₀₀		-	-	-	13.5	1000	989			
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₅	PTHF ₁₀₀₀	63	37	5	5.1	1580	1570	3002	1.35	96
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₁₀	PTHF ₁₀₀₀	46	54	10	10.2	2150	2150	4267	1.34	94
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₁₅	PTHF ₁₀₀₀	38	62	15	13.4	2720	2590	4789	1.40	98
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₂₀	PTHF ₁₀₀₀	33	67	20	17.4	3290	2970	6279	1.39	98

^a Obtenido de la ecuación % Éter = $(MW_{\text{iniciador}}/M_n(\text{RMN})) \times 100$ donde $MW_{\text{iniciador}}$ es el peso molecular del macroiniciador (PTHF)

^b Porcentaje en peso

^c Obtenido de la relación molar de alimentación CL/PTHF

^d Determinado por RMN ¹H en CDCl₃

^e Usando análisis de grupo terminal

^f Obtenido de la ecuación $M_n(\text{calcd}) = (MW(\text{CL})) \cdot (\text{mmol CL} / \text{mmol PTHF}) + MW(\text{PTHF})$, donde MW es el peso molecular del monómero ϵ -caprolactona (CL) o del macroiniciador (PTHF).

^g Obtenido de la ecuación $M_n(\text{RMN}) = (DP(\text{PCL}) \times MW(\text{CL})) + MW(\text{PTHF})$, donde MW es el peso molecular del monómero de ϵ -caprolactona (CL) o macroiniciador (PTHF).

^h Determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno

Tabla 7.3. Pesos moleculares de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y polietilenglicol de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP).

Muestra	Iniciador	Éter(%) ^a	PCL (%) ^b	DP(calcd) ^c	DP(RMN) ^{d,e}	M_n (calcd) ^f	M_n (RMN) ^{d,g}	M_n (GPC) ^h	M_w/M_n ^h	Conv (%) ^d
PEG ₂₀₀	-	-	-	-	4.5	200	214			
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₅	PEG ₂₀₀	28	73	5	4.9	780	770	1410	1.18	92
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₁₀	PEG ₂₀₀	14	84	10	11.5	1350	1530	3145	1.24	95
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₁₅	PEG ₂₀₀	11	89	15	14.3	1990	1850	3988	1.22	98
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₂₀	PEG ₂₀₀	8	91	20	21.0	2440	2610	5628	1.24	98
PEG ₄₀₀	-	-	-	-	8.9	400	408			
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₅	PEG ₄₀₀	51	58	5	3.4	980	800	1419	1.17	89
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₁₀	PEG ₄₀₀	29	74	10	11.2	1550	1680	2969	1.14	98
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₁₅	PEG ₄₀₀	19	81	15	14.7	2110	2080	3939	1.13	99
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₂₀	PEG ₄₀₀	15	85	20	19.8	2670	2660	5367	1.19	98
PEG ₁₀₀₀	-	-	-	-	22.0	1000	988			
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₅	PEG ₁₀₀₀	67	33	5	4.3	1570	1470	1668	1.09	83
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₁₀	PEG ₁₀₀₀	49	51	10	8.9	2120	2000	3431	1.13	98
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₁₅	PEG ₁₀₀₀	41	63	15	13.4	2710	2410	4429	1.15	98
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₂₀	PEG ₁₀₀₀	35	58	20	18.2	3120	2830	4871	1.26	97

^a Obtenido de la ecuación % Éter = $(MW_{iniciador}/M_n(RMN)) \times 100$ donde $MW_{iniciador}$ es el peso molecular del macroiniciador (PEG)

^b Porcentaje en peso

^c Obtenido de la relación molar de alimentación CL/PEG

^d Determinado por RMN ¹H en CDCl₃

^e Usando análisis de grupo terminal

^f Obtenido de la ecuación $M_n(calcd) = (MW(CL) \cdot (mmol CL / mmol PEG) + MW(PEG))$, donde MW es el peso molecular del monómero ϵ -caprolactona (CL) o del macroiniciador (PEG).

^g Obtenido de la ecuación $M_n(RMN) = (DP(PCL) \times MW(CL)) + MW(PEG)$, donde MW es el peso molecular del monómero de ϵ -caprolactona (CL) o macroiniciador (PEG).

^h Determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno

Tabla 7.4. Pesos moleculares de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y polipropilenglicol de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP).

Muestra	Iniciador	Éter (%) ^a	PCL (%) ^b	DP(calcd) ^c	DP(RMN) ^{d,e}	M_n (calcd) ^f	M_n (RMN) ^{d,g}	M_n (GPC) ^h	M_w/M_n ^h	Conv(%) ^d
PPG ₄₂₅										
PCL-PPG ₄₂₅ -PCL ₅	PPG ₄₂₅	43	57	5	6.8	425	396	2373	1.15	89
PCL-PPG ₄₂₅ -PCL ₁₀	PPG ₄₂₅	27	73	10	14.2	1567	2020	4102	1.16	96
PCL-PPG ₄₂₅ -PCL ₁₅	PPG ₄₂₅	20	80	15	18.7	2136	2530	6079	1.14	98
PCL-PPG ₄₂₅ -PCL ₂₀	PPG ₄₂₅	16	84	20	22.7	2677	2980	5719	1.48	98
PPG ₇₂₅										
PCL-PPG ₇₂₅ -PCL ₅	PPG ₇₂₅	56	44	5	8.4	1294	1664	2623	1.40	90
PCL-PPG ₇₂₅ -PCL ₁₀	PPG ₇₂₅	39	61	10	13.9	1862	2290	3743	1.44	96
PCL-PPG ₇₂₅ -PCL ₁₅	PPG ₇₂₅	30	70	15	18.1	2438	2270	4799	1.53	97
PCL-PPG ₇₂₅ -PCL ₂₀	PPG ₇₂₅	24	76	20	24.2	3015	3460	6357	1.41	98
PPG ₁₀₀₀										
PCL-PPG ₁₀₀₀ -PCL ₅	PPG ₁₀₀₀	64	36	5	8.2	1573	1920	2685	1.24	90
PCL-PPG ₁₀₀₀ -PCL ₁₀	PPG ₁₀₀₀	47	53	10	13.6	2135	2530	3764	1.35	96
PCL-PPG ₁₀₀₀ -PCL ₁₅	PPG ₁₀₀₀	37	63	15	16.2	2701	2830	4585	1.35	98
PCL-PPG ₁₀₀₀ -PCL ₂₀	PPG ₁₀₀₀	30	70	20	22.5	3286	3550	5596	1.45	98

^a Obtenido de la ecuación % Éter = $(MW_{iniciador}/M_n(RMN)) \times 100$ donde $MW_{iniciador}$ es el peso molecular del macroiniciador (PPG)

^b Porcentaje en peso

^c Obtenido de la relación molar de alimentación CL/PPG

^d Determinado por RMN ¹H en CDCl₃

^e Usando análisis de grupo terminal

^f Obtenido de la ecuación $M_n(calcd) = (MW(CL)) \cdot (mmol CL / mmol PPG) + MW(PPG)$, donde MW es el peso molecular del monómero ϵ -caprolactona (CL) o del macroiniciador (PPG).

^g Obtenido de la ecuación $M_n(RMN) = (DP(PCL) \times MW(CL)) + MW(PPG)$, donde MW es el peso molecular del monómero de ϵ -caprolactona (CL) o macroiniciador (PPG).

^h Determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno

7.1.1.2 RMN ^{13}C

Adicionalmente, se obtuvieron espectros de RMN ^{13}C para algunos de los macrodioles. En la **Figura 7.4** y **7.5** se muestran los espectros correspondientes a PCL-PEG₄₀₀-PCL₁₀ (DP = 10) y PCL-PTHF₆₅₀-PCL₁₀ (DP = 10), respectivamente. Para la **Figura 7.4**, en la región de la zona del carbonilo del éster, de derecha a izquierda la señal del carbono carbonílico del éster de la cadena polimérica (a) $\delta = 174.7$ ppm seguido de la señal del carbono carbonílico del éster de la PCL terminal (a') $\delta = 174.2$. Se observan también metilenos de la cadena principal (e, c, d) $\delta = 28.1$ a 24.4 ppm y el metilo adyacente al carbonilo (b) $\delta = 34.1$ ppm. También se observan metilenos del sustituyente (3) $\delta = 67.8$ ppm, unidos al oxígeno del éster de la PCL, en (2) $\delta = 69.1$ ppm metilenos unidos al oxígeno de la cadena repetitiva del sustituyente y metilenos de la cadena repetitiva del sustituyente (1) $\delta = 70.2$ ppm. Se observa en (f) $\delta = 64.5$ ppm la señal del carbono del metileno unido al oxígeno de la cadena polimérica de la PCL y en (f') $\delta = 63.4$ ppm la señal correspondiente al carbono del metileno unido al oxígeno del extremo terminal.



Figura 7.4 Espectro RMN ^{13}C (100 MHz) de PCL-PEG₄₀₀-PCL₁₀ (DP=10) en CDCl_3 derivatizado con TFAA a temperatura ambiente.

La **Figura 7.5** para PCL-PTHF₆₅₀-PCL₁₀ muestra la señal del carbono carbonílico del éster de la cadena polimérica (a) $\delta = 173.9$ ppm seguido de la señal del carbono carbonílico del éster de la PCL terminal (a') $\delta = 173.7$. Se identifican metilenos de la cadena principal (e, c, d) $\delta = 28.1$ a 24.3 ppm y el metilo adyacente al carbonilo (b) $\delta = 34.0$ ppm. También se pueden ver los metilenos del sustituyente (4) $\delta = 67.8$ ppm, unidos al oxígeno del éster de la PCL, en (1) $\delta = 70.1$ ppm metilenos unidos al oxígeno de la cadena repetitiva del sustituyente y metilenos de la cadena repetitiva del sustituyente (5) $\delta = 70.4$ ppm. Los carbonos de los metilenos de la cadena del sustituyente se encuentran en (2, 3) $\delta = 25.9$ ppm. Se observa en (f) $\delta = 64.2$ ppm la señal del carbono del metileno unido al oxígeno de la cadena polimérica de la PCL y traslapado (f') $\delta = 64.1$ ppm la señal correspondiente al carbono del metileno unido al oxígeno del extremo terminal.



Figura 7.5 Espectro RMN ¹³C (100 MHz) de PCL-PTHF₆₅₀-PCL₁₀ (DP=10) en CDCl₃ derivatizado con TFAA a temperatura ambiente.

En los espectros también se observan señales pertenecientes al disolvente ($\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.0$ ppm) y al TFAA. En la **Figura 7.6** se muestran las señales de productos de la derivatización para PCL-PEG₄₀₀-PCL₁₀. En (k) $\delta = 115.6$ y $\delta = 113.6$ se observan las señales del carbono unido a flúor, en (l) $\delta = 157.9$ y $\delta = 156.9$ las señales de carbonilo del ácido trifluoroacético. También hay anhídrido trifluoroacético sin reaccionar con señales del carbonilo (j) $\delta = 158.4$ y 157.4 ppm, así como en (i) $\delta = 111.3$ ppm. También están presentes las señales del copolímero tribloque derivatizado; para extremos de PCL unidos al TFAA, hay señales del carbonilo (g) $\delta = 158.1$ y 157.8 ppm y del carbono unido a flúor (h) $\delta = 114.2$ y 111.9 ppm. Para extremos de PEG unidos al TFAA, hay señales en (6) $\delta = 157.6$ y 157.3 ppm para el carbonilo y (7) $\delta = 115.8$ y 113.6 ppm para carbono unido a flúor.

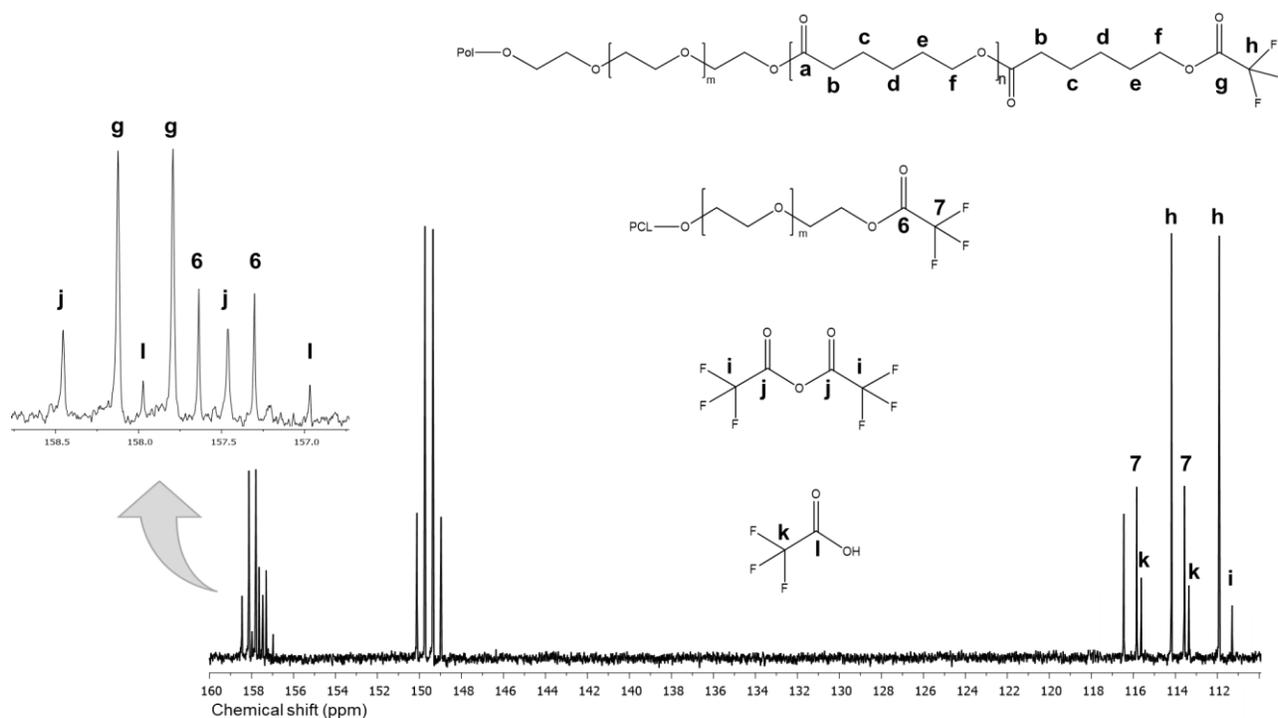


Figura 7.6 Ampliación del espectro RMN ¹³C (100 MHz) de PCL-PEG₄₀₀-PCL₁₀ (DP=10) en CDCl₃ derivatizado con TFAA a temperatura ambiente para las señales pertenecientes a los productos de la derivatización.

7.1.2 Cromatografía de Permeación en gel

Se obtuvo el peso molecular (M_n) de algunos macrodioles de la PCL por GPC, además de obtenerlo como fue mostrado anteriormente, por RMN ^1H . Los valores de $M_n(\text{GPC})$ son aproximadamente el doble que los valores de $M_n(\text{calcd})$. Este resultado es esperado debido al uso de estándares de poliestireno para la curva de calibración. Estos resultados se muestran en las Tablas **7.2**, **7.3** y **7.4**.

7.1.3 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier

Se muestran los espectros FT-IR obtenidos para tres muestras con DP = 10; HOPCL-PTHF₂₅₀-PCLOH (**Figura 7.7 (a)**), HOPCL-PEG₂₀₀-PCLOH (**Figura 7.7 (b)**), HOPCL-PPG₄₂₅-PCLOH (**Figura 7.7 (c)**) sintetizados a partir de PTHF con peso molecular de 250 g/mol, PEG 200 g/mol y PPG de 425 g/mol, respectivamente. Se usó la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) de polvos. Los espectros muestran un patrón similar, con variación en la intensidad de algunas señales, debido al número de metilenos (CH_2)_m con vibración asimétrica (ν_{as}). Se identificaron las bandas características de los grupos funcionales principales de los copolímeros, asignando la primera señal en 3432-3444 cm^{-1} al estiramiento simétrico (ν_s) del hidroxilo. Después se observan las bandas correspondientes a los metilenos de la PCL, al estiramiento asimétrico (ν_{as} , 2920 - 2940 cm^{-1}) y al estiramiento simétrico (ν_s , 2860-2865 cm^{-1}). En 1721-1723 cm^{-1} la banda característica de estiramiento simétrico del grupo carbonilo C=O del éster de la PCL. La señal entre 1461-1472 cm^{-1} es correspondiente a la flexión de "tijereteo" simétrico (δ_s) de los metilenos de la PCL. Entre 1159-1171 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento asimétrico del grupo éster C-(C=O)O de la PCL. En 1040 y 1044 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento asimétrico del oxígeno del éster unido a dos

carbonos O-C-C de la PCL. Finalmente hay una señal en el rango de 734-960 cm^{-1} debida a la flexión "rocking" ρ de los metilenos.

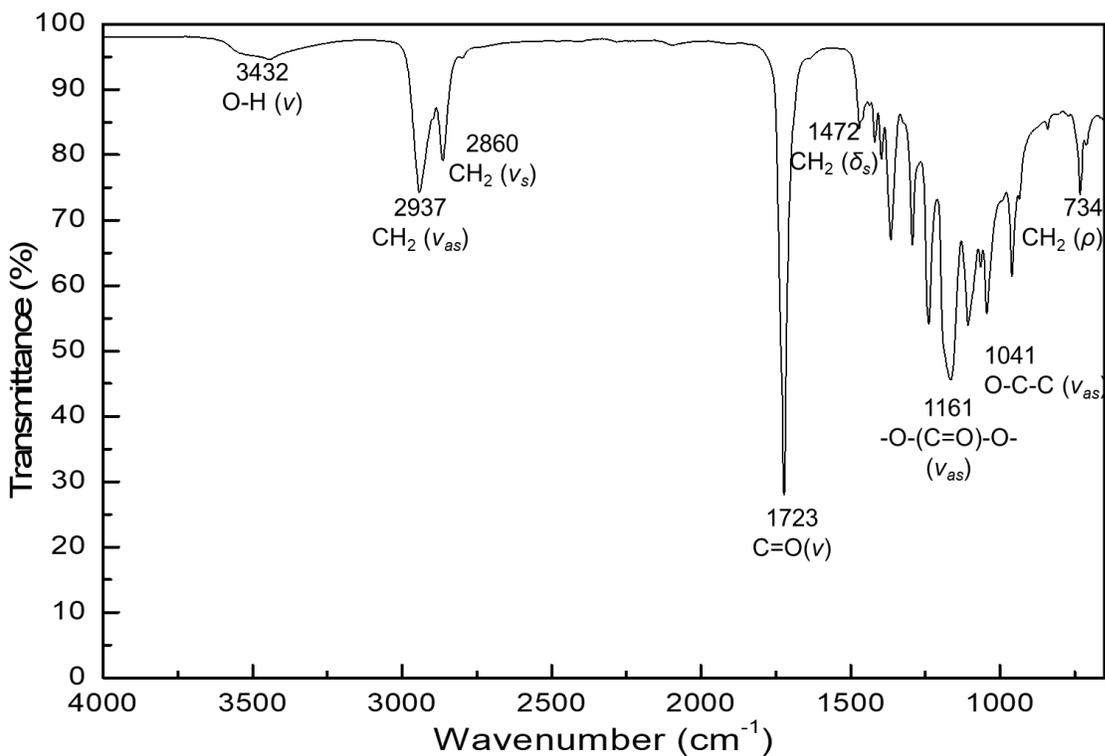


Figura 7.7 (a) Espectro FT-IR de PCL-PTHF₂₅₀-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 1560, DP = 10).

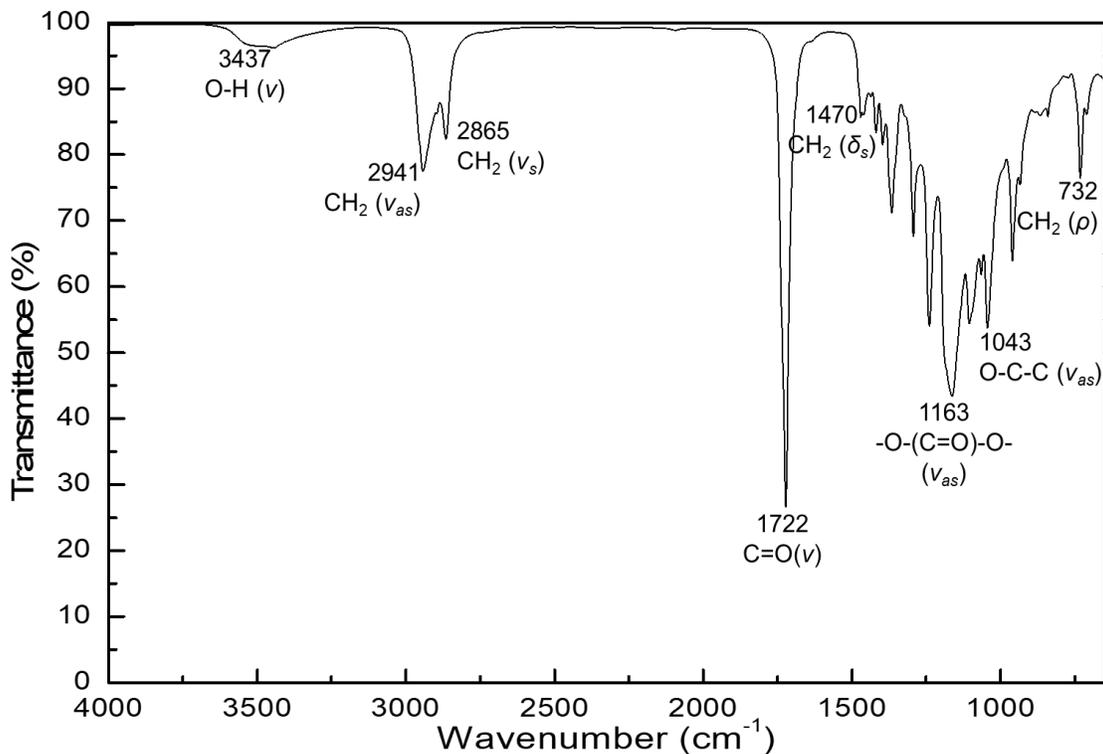


Figura 7.7 (b) Espectro FT-IR de PCL-PEG₂₀₀-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 1530, DP = 10).

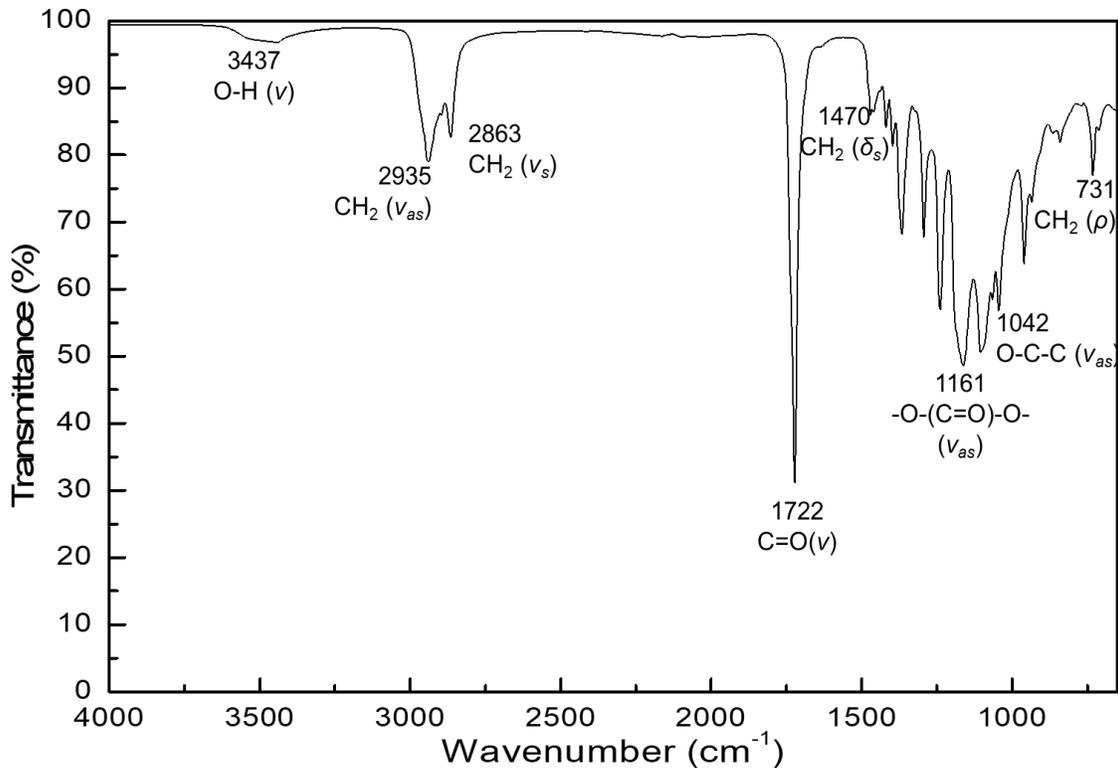


Figura 7.7 (c) Espectro FT-IR de PCL-PPG₄₂₅-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 2020, DP = 10).

7.1.4 Ionización/Desorción Láser Asistida por una Matriz-Tiempo De Vuelo (MALDI-TOF)

Se obtuvieron los espectros de MALDI-TOF de algunos copolímeros tribloque. En las **Figuras 8.8 (a, b)** y **8.9 (a,b)** se presentan los espectros de los copolímeros preparados a partir de PEG y PTHF, respectivamente. En los espectros se muestra la señal en un recuadro y sobre ésta, el número de unidades de caprolactona y el número de unidades de macrodiol. Para esto se realizaron cálculos variando las unidades de CL y las del macroiniciador, suponiendo la formación de aductos con iones sodio o potasio hasta encontrar el valor que coincidiera con el de la señal. En los espectros de MALDI-TOF se observó una distribución de señales, esto debido a que se trata de un copolímero tribloque.

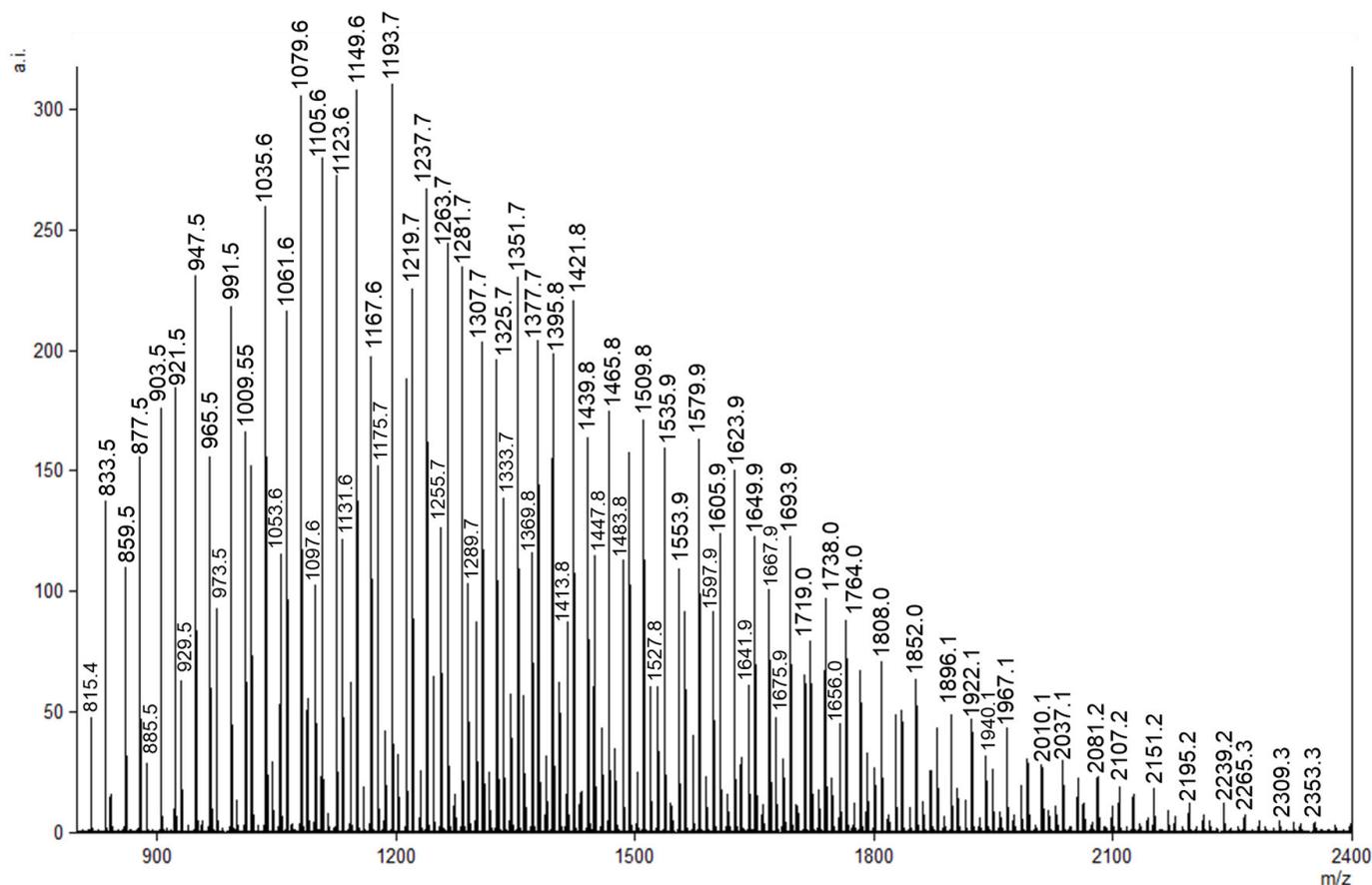


Figura 7.8 (a). Espectro completo de MALDI-TOF para el copolímero tribloque PCL-PEG₁₀₀₀-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 2000, DP = 10) en matriz de DHB y agua.

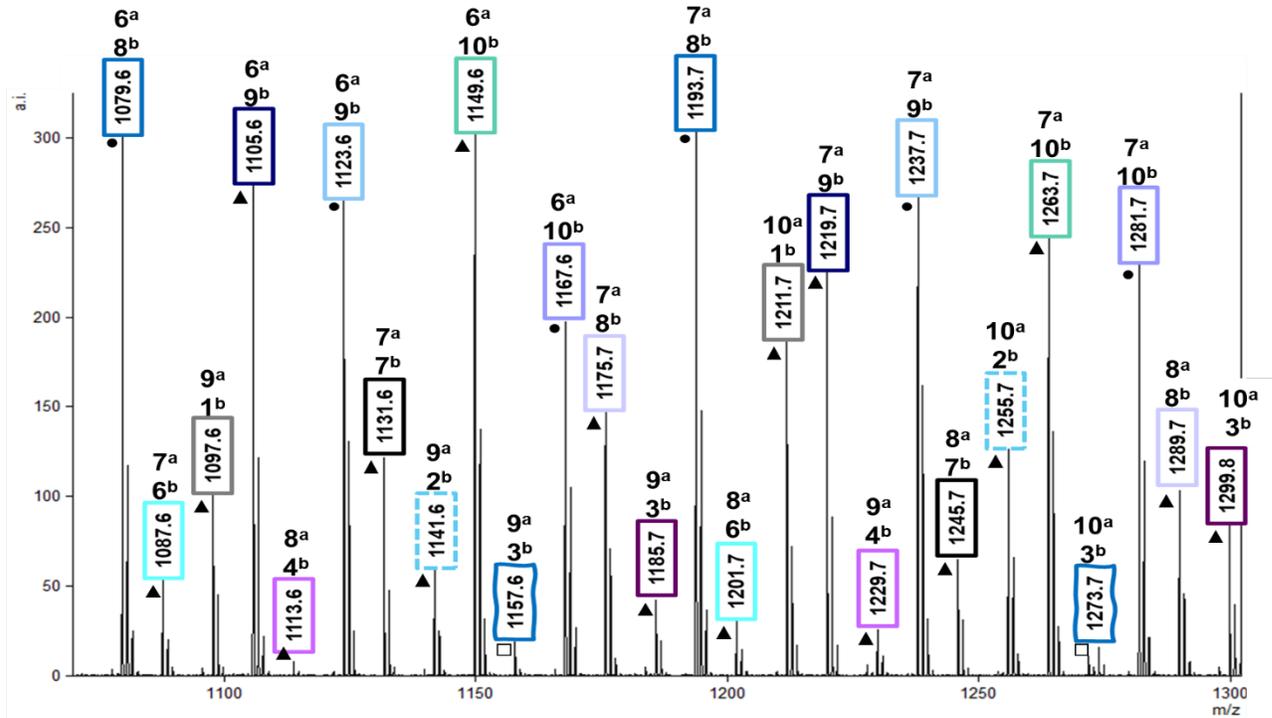


Figura 7.8 (b). Ampliación del espectro de MALDI-TOF (1070-1300 m/z) para el copolímero tribloque PCL-PEG₁₀₀₀-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 2000, DP = 10) en matriz de DHB y agua. ^a Número de unidades de CL en la cadena, ^b Número de unidades de macroiniciador en la cadena. ● Aducto formado con iones K⁺, ▲ Aducto formado con iones Na⁺, □ Sin formación de aducto

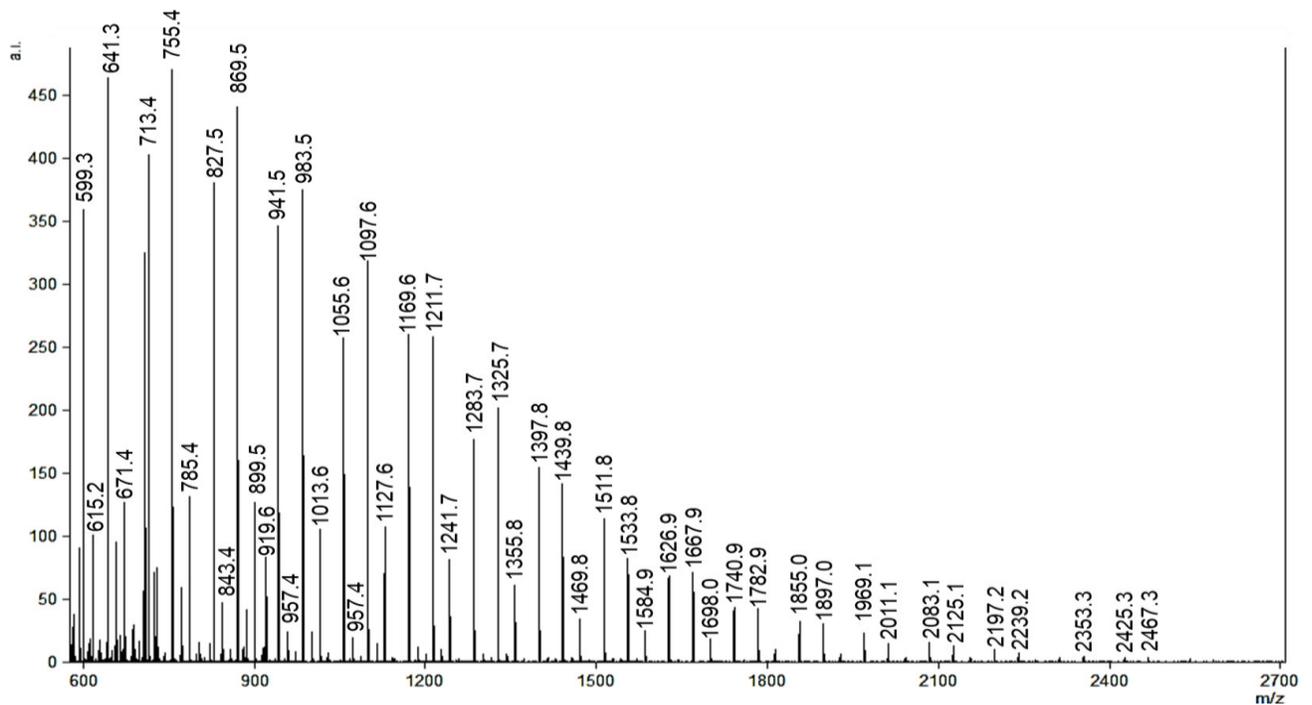


Figura 7.9 (a) Espectro completo de MALDI-TOF para el copolímero tribloque PCL-PTHF₂₅₀-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 1560, DP = 10) en matriz de DHB y agua.

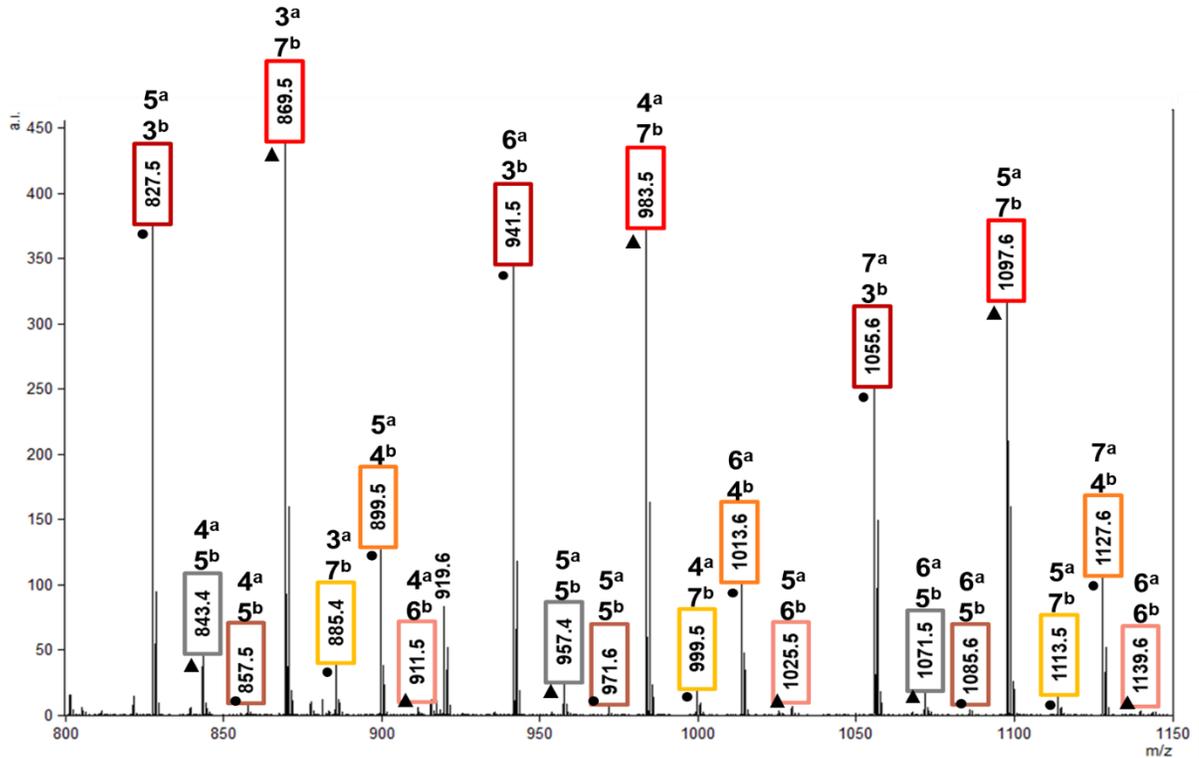


Figura 7.9 (b). Ampliación del espectro de MALDI-TOF (800-1150 m/z) para el copolímero tribloque PCL-PTHF₂₅₀-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 1560, DP = 10) en matriz de DHB y agua. ^a Número de unidades de CL en la cadena, ^b Número de unidades de macroiniciador en la cadena. ● Aducto formado con iones K⁺, ▲ Aducto formado con iones Na⁺

En la **Figura 7.9 (b)** se observa un patrón repetitivo, por ejemplo; en el caso de las señales marcadas con el rojo oscuro, la primera señal (827.5) equivale a 3 unidades de PTHF repetidas dentro de la cadena, 5 unidades de PCL que pueden estar distribuidas de manera aleatoria al inicio o al final de la cadena y un ion de potasio. La siguiente señal (941.5) equivale a la misma suma, pero con la adición de una unidad más de PCL y así sucesivamente en los cuadrados rojo oscuro. En el caso de las señales indicadas con el cuadrado rojo (869.5, 983.5, 1097.6), se sigue una metodología similar, con diferencia en el ion empleado siendo sodio en este caso y 7 unidades de PTHF. Esto nos corrobora que la muestra se trata de un copolímero tribloque.

7.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A continuación, se muestran algunos termogramas correspondientes al análisis de copolímeros PCL-PTHF-PCL con DP = 10 (**Figura 7.10**) y PCL-PEG-PCL con DP=20 (**Figura 7.13**), sintetizados a partir de PTHF de tres pesos moleculares y con PEG de tres pesos moleculares, respectivamente. En las figuras mencionadas anteriormente, se muestran las curvas para la temperatura de fusión de los copolímeros, en todas las curvas se aprecia una señal perteneciente a la T_m de la PCL, que no corresponde a los valores reportados comúnmente de la PCL (T_m PCL= 60 °C) [105], lo cual puede indicar que hay contribuciones tanto de los segmentos de PTHF como de los segmentos PEG. Se observa en la **Figura 7.10** que al aumentar la longitud del segmento perteneciente al macroiniciador, el pico de fusión del PTHF incrementa y la T_m perteneciente a la PCL aumenta ligeramente conforme se hace mayor la longitud del PTHF (de 34.1 a 36.6 °C). Contario a este comportamiento, en la **Figura 7.13**, al aumentar la longitud del segmento perteneciente al PEG, la T_m de la PCL disminuye (de 42.8 a 36.7 °C). Este comportamiento puede atribuirse a la interacción de la PCL con la naturaleza del macroiniciador [106]. Cuando la longitud de los bloques de PEG es corta, no hay separación de microfases de PEG y PCL, a mayor contenido de PCL el efecto del bloque de PEG es descartado y la cristalización más temprana de PCL restringe la cristalización del bloque de PCL [107]. Hay una mayor disrupción de la cristalinidad en el caso de los copolímeros tribloque con PTHF como segmento central en comparación con los de PEG, lo cual se atribuye a una mayor flexibilidad de la cadena de PTHF por el aumento de metilenos dentro de esta [108].

En los termogramas donde se obtuvo T_m de la PCL, se observaron 2 picos de fusión unidos (entre 30 a 45 °C), lo cual puede deberse a: (1) que la muestra no funde toda al mismo tiempo, causando que los cristales más internos fundan al final, es decir, a una temperatura más alta; (2) que existan dos tamaños de cristal en la muestra, por lo que los cristales más pequeños van a fundir a una temperatura ligeramente menor que los cristales más grandes; (3) los cristales se encuentran en diferentes ambientes, algunos cristales en un ambiente más cristalino, es decir, con

una T_m relativamente más alta y el resto en dominios amorfos, es decir, a T_m ligeramente más bajas.

En la **Tabla 7.5** y **7.6**, se muestra que conforme aumenta el grado de polimerización, DP, la entalpía de fusión incrementa, a excepción del caso de los copolímeros preparados con DP = 5 para PEG 200, PEG 400, PTHF 250, PTHF 650 y PTHF 1000, en los cuales no se observó una T_m relacionada a la PCL ya que el contenido de PCL en el copolímero era poco con relación al del macroiniciador.

Los copolímeros tribloque de PCL-PEG-PCL sintetizados a partir de PEG de 1000 g/mol y PCL-PTHF-PCL sintetizados a partir de PTHF de 1000 g/mol pueden exhibir fases segregadas, ya que presentan dos puntos de fusión distintos, lo cual es esperado debido a que se trata de copolímeros bloque [109]. Podría esperarse que mientras más largas sean las cadenas de ambos bloques, eventualmente podrían inducir a más dominios cristalinos de manera individual.

La **Figura 7.12** y **7.15** muestran de manera visual el aumento del porcentaje de cristalización de la PCL (x_i) al aumentar el DP de los copolímeros, en el caso de los copolímeros con PTHF, mientras mayor es la longitud del segmento del macroiniciador, el porcentaje de cristalización disminuye en aproximadamente 17 unidades. Y en el caso de los copolímeros con PEG, al emplear PEG de 1000 g/mol el porcentaje de cristalización tiene una disminución mayor que en el caso del PTHF, ya que con PEG disminuye aproximadamente 27 unidades.

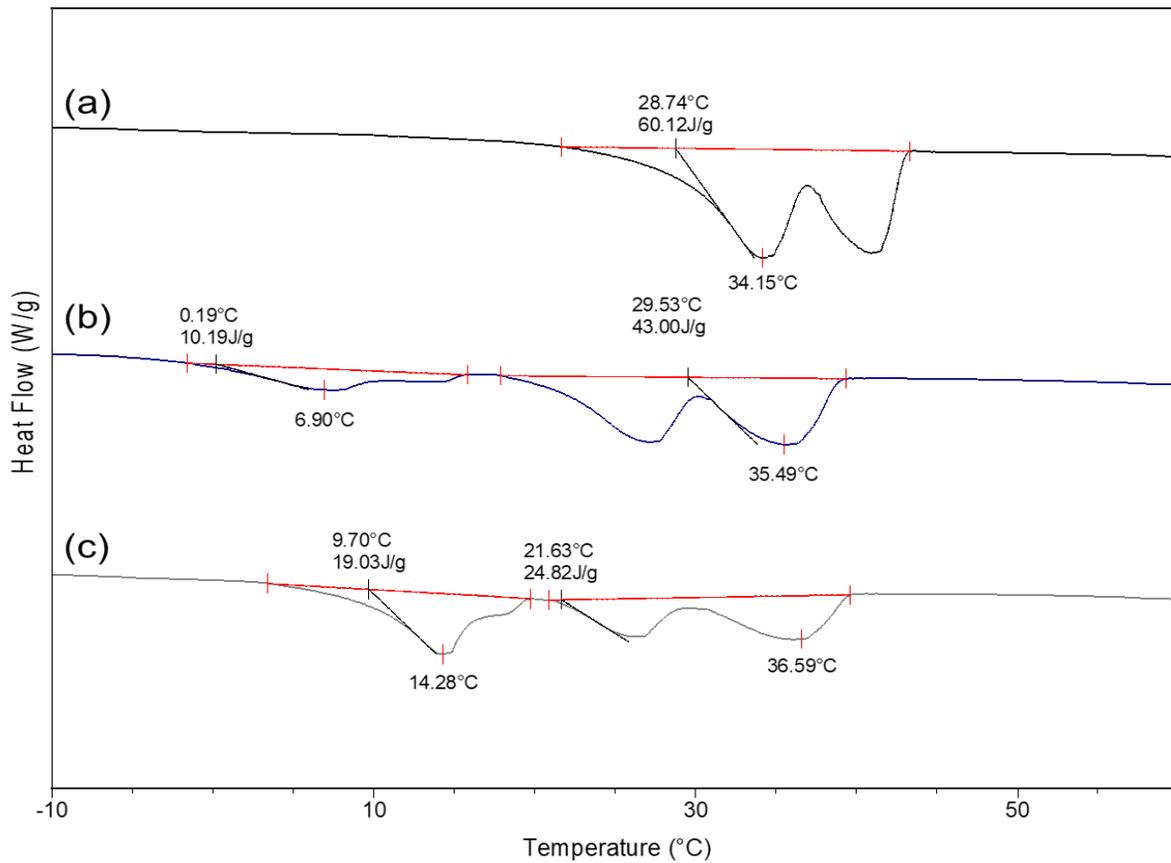


Figura 7.10. Curvas de DSC (segundo calentamiento) para los copolímeros tribloque con PTHF con DP = 10 para (a) PCL-PTHF₂₅₀-PCL₁₀, (b) PCL-PTHF₆₅₀-PCL₁₀ y PCL-PTHF₁₀₀₀-PCL₁₀.

Tabla 7.5. Propiedades térmicas de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y politetrahidrofurano de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP).

Muestra	Iniciador	Éter (%) ^a	PCL (%) ^b	DP(calcd) ^c	DP(RMN) ^{d,e}	M _n (calcd) ^f	M _n (RMN) ^{d,g}	T _m (°C) ^h	ΔH_m (J/g) ^h	ΔH_{mPCL} (J/g)	X _i (%) ^j
PTHF ₂₅₀	PTHF 250	-	-	-	3.3	250	254	-16	53	-	-
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₅	PTHF 250	28	72	5	5.6	820	890	-16 ^k	-	-	-
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₀	PTHF 250	16	84	10	11.4	1390	1560	34	63	52	47
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₁₅	PTHF 250	12	88	15	16.2	1960	2100	39	76	66	56
PCL-PTHF ₂₅₀ -PCL ₂₀	PTHF 250	10	90	20	20.3	2530	2570	41	72	65	53
PTHF ₆₅₀	PTHF 650	-	-	-	8.7	650	644	15	71	-	-
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₅	PTHF 650	53	47	5	5.0	1220	1210	2 ^k	-	-	-
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₁₀	PTHF 650	35	65	10	10.6	1790	1850	7 ^k ,35	44	29	22
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₁₅	PTHF 650	27	73	15	15.2	2360	2380	32	64	46	34
PCL-PTHF ₆₅₀ -PCL ₂₀	PTHF 650	22	78	20	19.4	2930	2850	40	65	51	37
PTHF ₁₀₀₀	PTHF 1000	-	-	-	13.5	1000	989	19	80	-	-
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₅	PTHF 1000	63	37	5	5.1	1580	1570	10 ^k	-	-	-
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₁₀	PTHF 1000	46	54	10	10.2	2150	2150	14 ^k ,37	58	20	20
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₁₅	PTHF 1000	38	62	15	13.4	2720	2590	13 ^k ,42	64	40	30
PCL-PTHF ₁₀₀₀ -PCL ₂₀	PTHF 1000	33	67	20	17.4	3290	2970	12 ^k ,45	61	42	31

^a Obtenido de la ecuación % Éter = (MW_{iniciador}/M_n(RMN)) x 100 donde MW_{iniciador} es el peso molecular del macroiniciador (PTHF)

^b Porcentaje en peso

^c Obtenido de la relación molar de alimentación CL/PTHF

^d Determinado por RMN ¹H en CDCl₃

^e Usando análisis de grupo terminal

^f Obtenido de la ecuación $M_n(\text{calcd}) = (\text{MW}(\text{CL})) \cdot (\text{mmol CL / mmol PTHF}) + \text{MW}(\text{PTHF})$, donde MW es el peso molecular del monómero ϵ -caprolactona (CL) o del macroiniciador (PTHF).

^g Obtenido de la ecuación $M_n(\text{RMN}) = (\text{DP}(\text{PCL}) \times \text{MW}(\text{CL})) + \text{MW}(\text{PTHF})$, donde MW es el peso molecular del monómero de ϵ -caprolactona (CL) o macroiniciador (PTHF).

^h Determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

ⁱ Calculado con la ecuación $\Delta H_{mPCL} = \Delta H_m - (\Delta H_m \cdot X_{\text{éter}})$ donde X_{éter} es la fracción en peso del grupo éter en el copolímero tribloque.

^j Cuantificado de ΔH_{mPCL} .

^k Pico de T_m del PTHF.

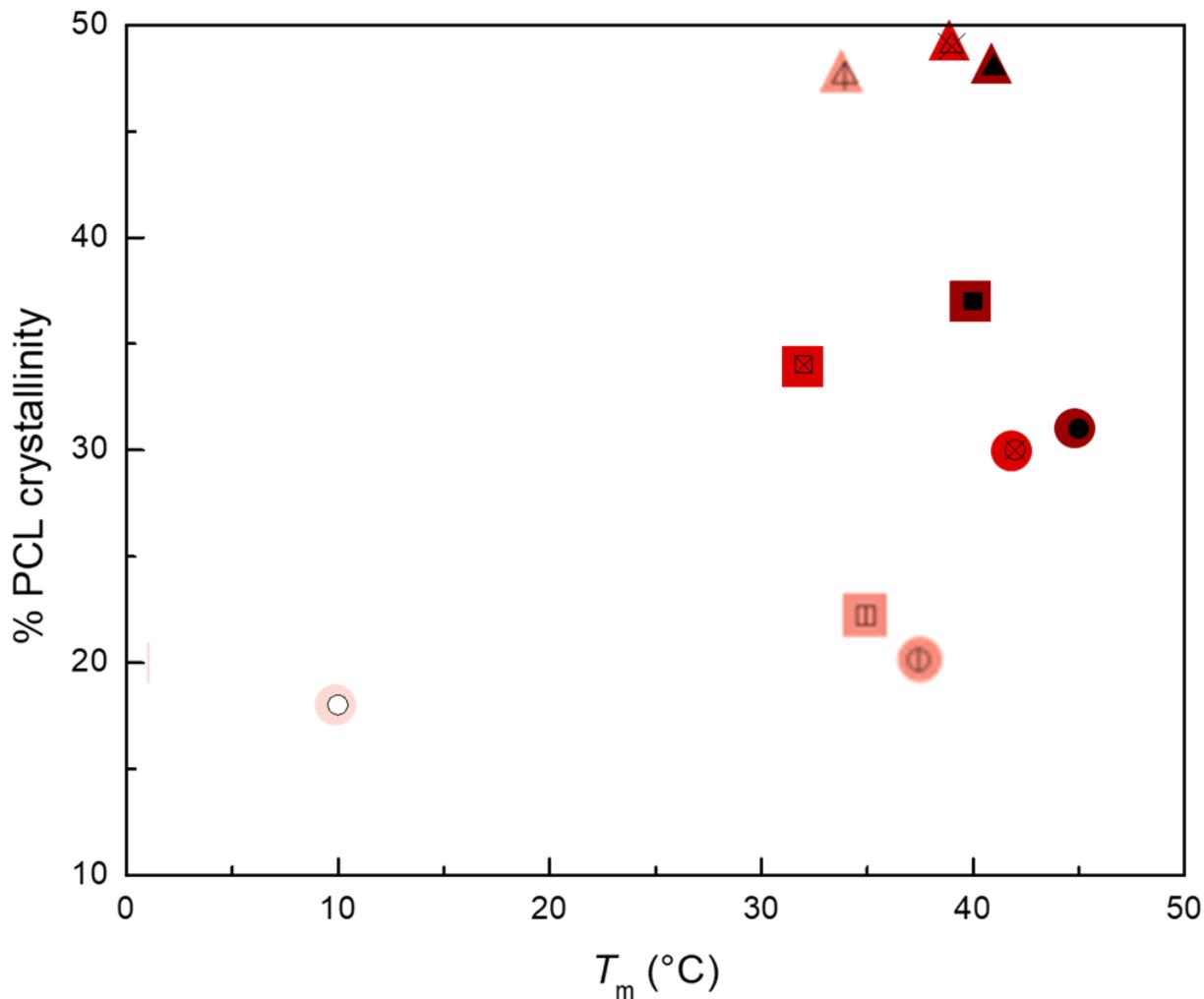


Figura 7.11. Dependencia del punto de fusión (T_m) y % de cristalinidad de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y politetrahidrofurano. Los copolímeros con PTHF de 250 g/mol están indicados con triángulos (\triangle DP=5, \triangle DP=10, \otimes DP=15 y \blacktriangle DP=20). Con PTHF 650 g/mol están indicados con cuadrados (\square DP=5, \square DP=10, \otimes DP=15 y \blacksquare DP=20) y con PTHF de 1000 g/mol están señalados por círculos (\circ DP=5, \circ DP=10, \otimes DP=15 y \bullet DP=20).

Tabla 7.6. Propiedades térmicas de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y politetrahidrofurano de distintos pesos moleculares y grados de polimerización (DP).

Muestra	Iniciador	Éter(%) ^a	PCL (%) ^b	DP(calcd) ^c	DP(RMN) ^{d,e}	M_n (calcd) ^f	M_n (RMN) ^{d,g}	T_m (°C) ^h	ΔH_m (J/g) ^h	ΔH_{mPCL} (J/g) ⁱ	x_i (%) ^j
PEG ₂₀₀		-	-	-	4.5	200	214	-50*	-	-	-
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₅	PEG ₂₀₀	28	73	5	4.9	780	770	6 ^k	-	-	-
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₁₀	PEG ₂₀₀	14	84	10	11.5	1350	1530	41	50	50	37
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₁₅	PEG ₂₀₀	11	89	15	14.3	1990	1850	42	74	74	55
PCL-PEG ₂₀₀ -PCL ₂₀	PEG ₂₀₀	8	91	20	21.0	2440	2610	43	75	75	56
PEG ₄₀₀		-	-	-	8.9	400	408	1	86	-	-
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₅	PEG ₄₀₀	51	58	5	3.4	980	800	2 ^k	-	-	-
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₁₀	PEG ₄₀₀	29	74	10	11.2	1550	1680	29	52	52	38
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₁₅	PEG ₄₀₀	19	81	15	14.7	2110	2080	40	68	68	50
PCL-PEG ₄₀₀ -PCL ₂₀	PEG ₄₀₀	15	85	20	19.8	2670	2660	41	69	69	51
PEG ₁₀₀₀		-	-	-	22.0	1000	988	60	98	-	-
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₅	PEG ₁₀₀₀	67	33	5	4.3	1570	1470	-7 ^k ,20	64	21	15
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₁₀	PEG ₁₀₀₀	49	51	10	8.9	2120	2000	-7 ^k ,17	57	29	22
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₁₅	PEG ₁₀₀₀	41	63	15	13.4	2710	2410	16 ^k ,30	53	33	24
PCL-PEG ₁₀₀₀ -PCL ₂₀	PEG ₁₀₀₀	35	58	20	18.2	3120	2830	18 ^k ,37	43	29	23

^a Obtenido de la ecuación % Éter = $(MW_{iniciador}/M_n(RMN)) \times 100$ donde $MW_{iniciador}$ es el peso molecular del macroiniciador (PEG)

^b Porcentaje en peso

^c Obtenido de la relación molar de alimentación CL/PEG

^d Determinado por RMN ¹H en CDCl₃

^e Usando análisis de grupo terminal

^f Obtenido de la ecuación $M_n(calcd) = (MW(CL)) \cdot (mmol CL/mmol PEG) + MW(PEG)$, donde MW es el peso molecular del monómero ϵ -caprolactona (CL) o del macroiniciador (PEG).

^g Obtenido de la ecuación $M_n(RMN) = (DP(PCL) \times MW(CL)) + MW(PEG)$, donde MW es el peso molecular del monómero de ϵ -caprolactona (CL) o macroiniciador (PEG).

^h Determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

ⁱ Calculado con la ecuación $\Delta H_{mPCL} = \Delta H_m - (\Delta H_m \cdot x_{CL})$ donde x_{CL} es la fracción en peso del grupo éter en el copolímero tribloque.

^j Cuantificado de ΔH_{mPCL} .

^k Pico de T_m perteneciente al PEG.

* Valor reportado [110]

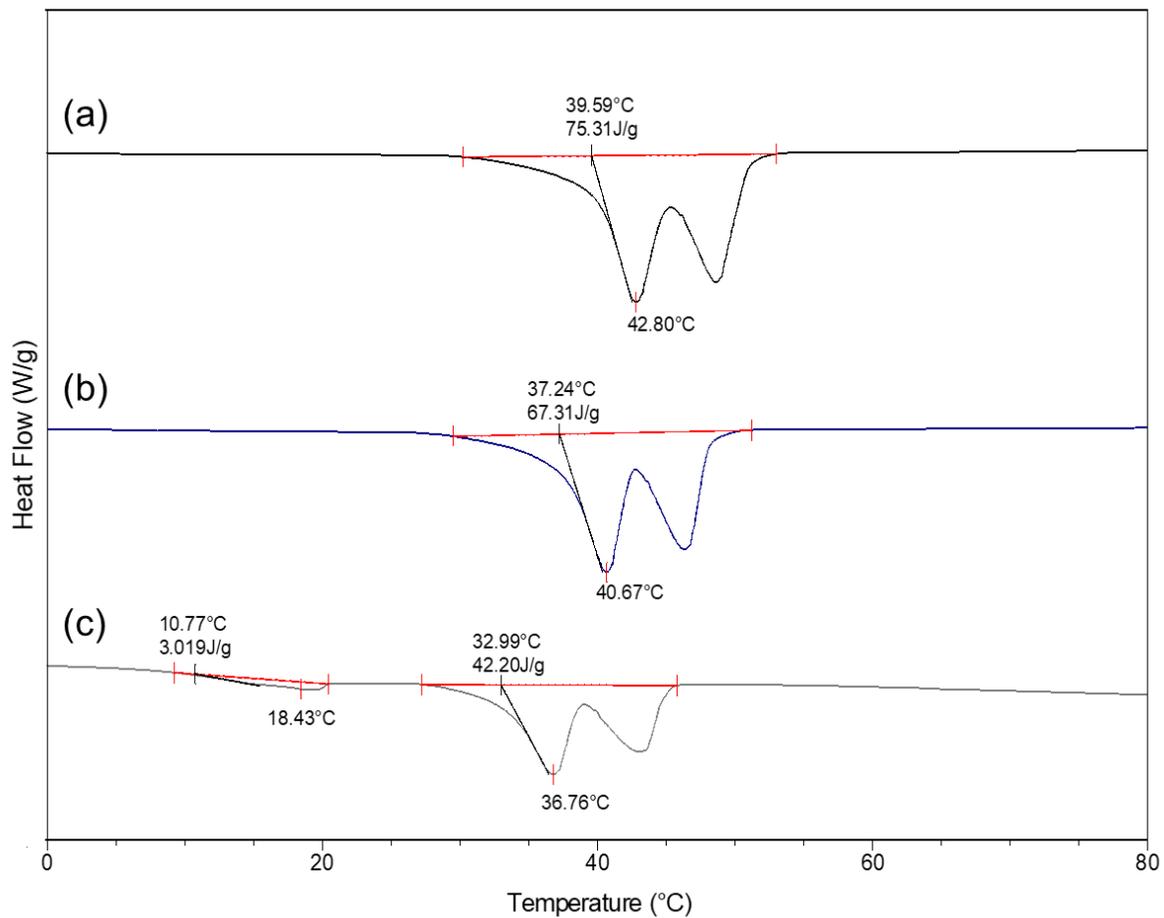


Figura 7.12. Curvas de DSC (segundo calentamiento) para los copolímeros tribloque con PEG con DP = 20 para (a) PCL-PEG₂₀₀-PCL, (b) PCL-PEG₄₀₀-PCL y (c) PCL-PTHF₁₀₀₀-PCL.

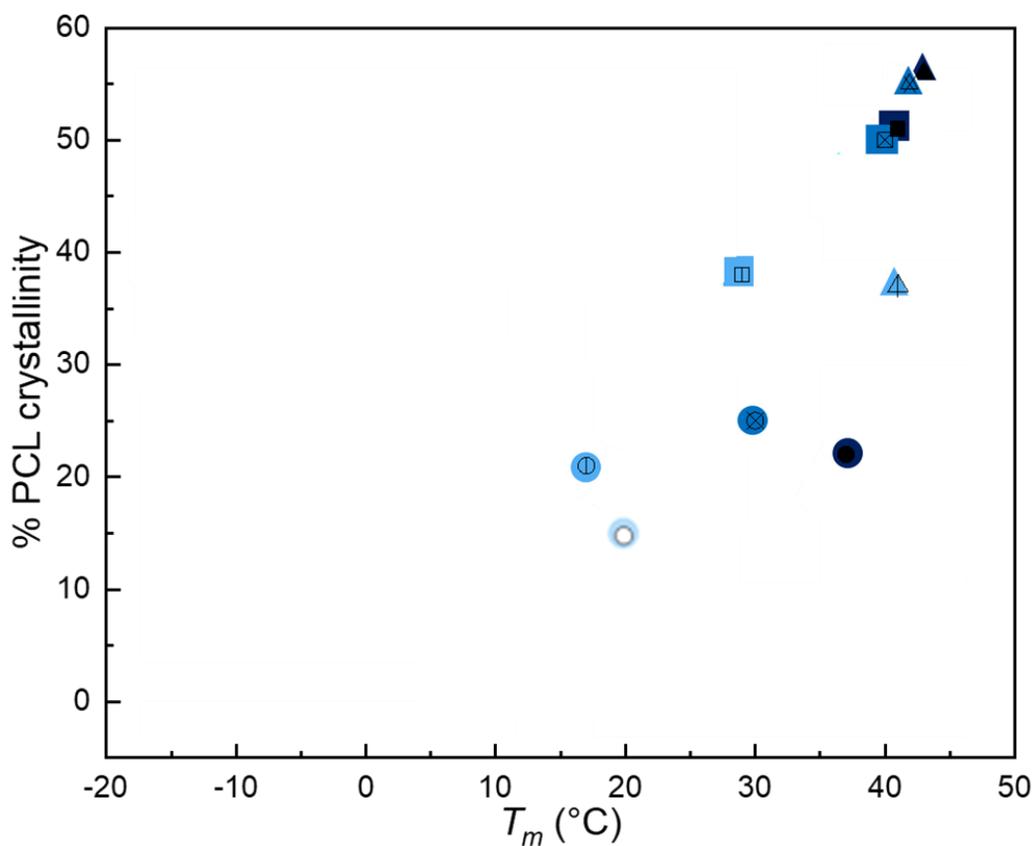


Figura 7.13. Dependencia del punto de fusión (T_m) y % de cristalinidad de copolímeros tribloque derivados de poli(ϵ -caprolactona) y polietilenglicol. Los copolímeros con PEG de 200 g/mol están indicados con triángulos (\triangle DP=5, \triangle DP=10, \boxtimes DP=15 y \blacktriangle DP=20). Con PEG 400 g/mol están indicados con cuadrados (\square DP=5, \square DP=10, \boxtimes DP=15 y \blacksquare DP=20) y con PEG de 1000 g/mol están señalados por círculos (\circ DP=5, \odot DP=10, \otimes DP=15 y \bullet DP=20).

7.2 Homopolímeros PCL-1,8-octanodiol-PCL

Una serie de homopolímeros con PCL fue preparada por ROP de la ϵ -CL con $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ como catalizador, en presencia de 1,8-octanodiol HOPCL-1,8-octanodiol-PCLOH. El control del grado de polimerización fue función de la relación molar en la alimentación CL/iniciador. Los valores experimentales de M_n fueron obtenidos por ^1H RMN, y para algunas muestras también se empleó GPC y MALDI-TOF; en general estos resultados muestran el siguiente patrón: $M_n(\text{calcd}) < M_n(\text{RMN}) < M_n(\text{GPC})$. La diferencia entre los valores de M_n es esperada, debido al uso de la técnica de RMN (análisis de grupo terminal). La naturaleza química de las muestras se corroboró por RMN ^1H , ^{13}C y FT-IR para ilustrar los grupos terminales que fueron insertados como parte de la cadena principal de la CL. Las propiedades térmicas de los homopolímeros se analizaron mediante DSC observándose picos correspondientes a temperatura de fusión (T_m).

7.2.1 Resonancia Magnético Nuclear ^1H

Por medio de RMN ^1H se identificaron las señales relacionadas con la estructura de los homopolímeros. Se encontró la señal perteneciente a los hidrógenos de los metilenos unidos a los grupos terminales. También se determinó el peso molecular de los homopolímeros con 1,8-octanodiol (M_n) por medio de estos espectros, así como el grado de conversión (**Tabla 7.7**). En la **Figura 7.14** se muestra un espectro de RMN ^1H de homopolímero sintetizado a partir de 1,8-octanodiol (HO-PCL-(CH₂)₈-PCL-OH), se observa un triplete a 2.3 ppm (señal a) que corresponde con los hidrógenos de los metilenos adyacentes al grupo carbonilo del éster. También se observa un triplete del metileno terminal (d') a 3.64 ppm, adyacente al grupo terminal hidroxilo (CH₂-OH), justo al lado de la señal (d') existe otra señal (e') traslapada que corresponde a los hidrógenos de los metilenos unidos al hidroxilo del diol monosustituido. A partir de la proporción de las áreas bajo la curva de los picos mencionadas (señal (a) y señal (d', e')) se calculó el peso molecular promedio en número (M_n) de los homopolímeros. Para obtener el grado de polimerización experimental (DP) se emplearon las señales mencionadas mediante la siguiente fórmula:

$$DP_{(RMN)} = \frac{I_{pol} / \#H_{pol}}{I_{ter} / \#H_{ter}} \times 2$$

Donde I_{pol} es la integral de la señal (a), $\#H_{pol}$ es el número de hidrógenos para los que integra la señal (a), I_{ter} es la integral de la señal (d',e'), $\#H_{ter}$ es el número de hidrógenos para los que integra la señal (d', e'). Se multiplica por 2 debido a que las moléculas de polímero son bifuncionales. A partir del DP obtenido se calculó el $M_n(RMN)$:

$$M_n(RMN) = DP_{(RMN)} \times M_{W\ CL} + M_{W\ diol}$$

En los espectros también se pueden encontrar un pequeño triplete a 2.64 ppm que corresponde a una señal del monómero ϵ -caprolactona, con el área bajo la curva de esta señal y el área bajo la curva del triplete a 2.3 ppm (señal a) se obtuvo el grado de conversión mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{I_{pol} / \#H_{pol}}{I_{CL} / \#H_{CL} + I_{pol} / \#H_{pol}} \times 100$$

Donde I_{CL} es la integral de la señal del monómero, $\#H_{CL}$ es el número de hidrógenos de la integral de la señal del monómero de ϵ -caprolactona. I_{pol} es la integral de la señal de los hidrógenos del metileno que está unido al carbonilo éster polímero (señal a), $\#H_{pol}$ es el número de hidrógenos en la señal de los hidrógenos del metileno que está unido al carbonilo del éster (señal a).

Existen otras señales que por tener ambientes químicos muy parecidos sus señales se encuentran traslapadas, como es el triplete en ~ 4.05 ppm que está relacionada con los protones del metileno (d) y (e) adyacente al oxígeno del grupo éster. También hay un grupo de señales en ~ 1.65 ppm de metilenos (b) y (f). A campo más alto (entre 1.30 a 1.40 ppm) se encuentran los protones de los metilenos más protegidos (c y g).

Tabla 7.7 Pesos moleculares de homopolímeros derivados de poli(ϵ -caprolactona) y 1,8-octanodiol con distintos grados de polimerización (DP).

Muestra	Iniciador	Alquil(%) ^a	DP(calcd) ^b	DP(RMN) ^c	M_n (calcd) ^d	M_n (RMN) ^{e,f}	Conv(%) ^c
PCL-1,8-PCL ₅	1,8-octanodiol	20	5	5.0	680	710	99
PCL-1,8-PCL ₁₀	1,8-octanodiol	12	10	9.7	1270	1260	99
PCL-1,8-PCL ₁₅	1,8-octanodiol	8	15	15.8	1870	1940	99
PCL-1,8-PCL ₂₀	1,8-octanodiol	6	20	19.1	2400	2320	99

^a Obtenido de la ecuación $\% \text{ Alquil} = (MW_{\text{iniciador}}/M_n(\text{RMN})) \times 100$ donde $MW_{\text{iniciador}}$ es el peso molecular del 1,8-octanodiol

^b Obtenido de la relación molar de alimentación CL/1,8-octanodiol

^c Determinado por RMN ¹H en CDCl₃.

^d Obtenido de la ecuación $M_n(\text{calcd}) = (MW(\text{CL}) \cdot (\text{mmol CL} / \text{mmol 1,8-octanodiol}) + MW(1,8\text{-octanodiol}))$, donde MW es el peso molecular del monómero ϵ -caprolactona (CL) o del iniciador (1,8-octanodiol).

^e Usando análisis de grupo terminal

^f Obtenido de la ecuación $M_n(\text{RMN}) = (\text{DP}(\text{PCL}) \times MW(\text{CL}) + MW(1,8\text{-octanodiol}))$, donde MW es el peso molecular del monómero de ϵ -caprolactona (CL) o iniciador (1,8-octanodiol).

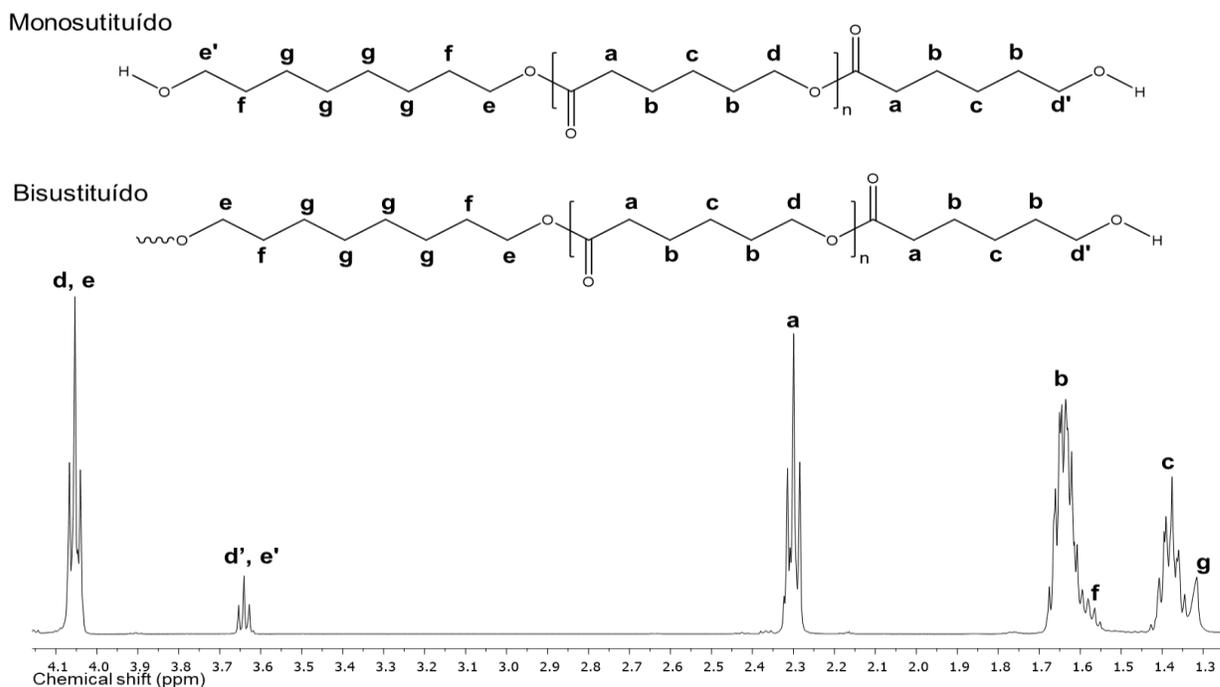


Figura 7.14 Espectro RMN ¹H de 400 MHz para PCL-1,8-PCL₁₀ (DP = 10) en CDCl₃ a temperatura ambiente.

7.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Además de obtenerse los pesos moleculares de los homopolímeros a través de RMN ^1H , se obtuvo el peso por GPC (**Tabla 7.8**). Los valores de $M_n(\text{GPC})$ son aproximadamente el doble que los valores de $M_n(\text{calcd})$. Estos resultados son esperados para la PCL debido al uso de estándares de poliestireno para la construcción de la curva de calibración [111].

Tabla 7.8 Comparación de pesos moleculares de los homopolímeros por diferentes técnicas

Muestra	Iniciador	Alquil(%) ^a	$M_n(\text{calcd})$ ^b	$M_n(\text{RMN})$ ^{c,d}	$M_n(\text{GPC})$ ^e	M_w/M_n ^e
PCL-1,8-PCL ₅	1,8-octanodiol	20	680	710	1577	1.35
PCL-1,8-PCL ₁₀	1,8-octanodiol	12	1270	1260	2486	1.45
PCL-1,8-PCL ₁₅	1,8-octanodiol	8	1870	1940	3540	1.54
PCL-1,8-PCL ₂₀	1,8-octanodiol	6	2400	2320	4548	1.49

^a Obtenido de la ecuación $\% \text{ Alquil} = (MW_{\text{iniciador}}/M_n(\text{RMN})) \times 100$ donde $MW_{\text{iniciador}}$ es el peso molecular del 1,8-octanodiol

^b Obtenido de la ecuación $M_n(\text{calcd}) = (MW(\text{CL})) \cdot (\text{mmol CL} / \text{mmol 1,8-octanodiol}) + MW(1,8\text{-octanodiol})$, donde MW es el peso molecular del monómero ϵ -caprolactona (CL) o del iniciador (1,8-octanodiol).

^c Usando análisis de grupo terminal

^d Obtenido de la ecuación $M_n(\text{RMN}) = (DP_{(\text{PCL})} \times MW_{(\text{CL})}) + MW_{(1,8\text{-octanodiol})}$, donde MW es el peso molecular del monómero de ϵ -caprolactona (CL) o iniciador (1,8-octanodiol).

^e Obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC).

7.2.3 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier

Se muestra un espectro FT-IR donde se empleó la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) de polvos obtenido de la muestra PCL-1,8-PCL (**Figura 7.15**) sintetizada a partir de 1,8-octanodiol. El espectro muestra un patrón similar a los de los copolímeros tribloque, con variación en la intensidad de algunas señales, debido al número de metilenos (CH_2)_m con vibración asimétrica (ν_{as}). Se identificaron las bandas características de los grupos funcionales principales de los copolímeros, asignando la primera señal en 3432-3444 cm^{-1} al estiramiento simétrico (ν_s) del hidroxilo. Las bandas correspondientes a los metilenos de la PCL, al estiramiento asimétrico (ν_{as} , 2920-2940 cm^{-1}) y al estiramiento simétrico (ν_s , 2860-2865 cm^{-1}). En 1721-1723 cm^{-1} la banda característica de estiramiento simétrico del grupo carbonilo C=O del éster de la PCL. La señal entre 1461-1472 cm^{-1} es correspondiente a la flexión de "tijereteo" simétrico (δ_s) de los metilenos de PCL. Entre 1159-1171 cm^{-1} se observa la banda de estiramiento asimétrico del grupo éster C-(C=O)O de la PCL. Entre 1040 y 1044 cm^{-1} está la banda de estiramiento asimétrico del oxígeno del éster unido a dos carbonos O-C-C de la PCL. Por la flexión "rocking" ρ de los metilenos, se observa una señal en el rango de 734-960 cm^{-1} .

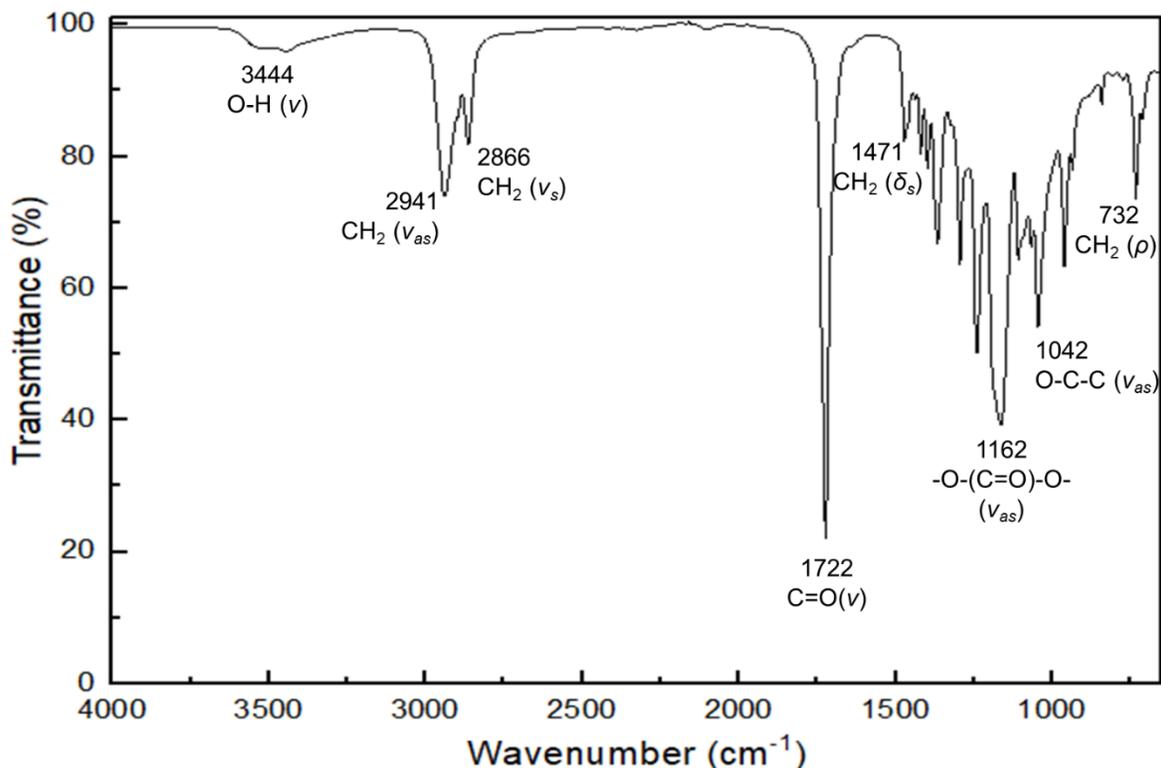


Figura 7.15 Espectro FT-IR de PCL-1,8-PCL₁₀ (M_n (RMN) = 1260, DP = 10)

7.1.4 Ionización/Desorción Láser Asistida por una Matriz-Tiempo De Vuelo (MALDI-TOF)

Se obtuvo el espectro de MALDI-TOF del homopolímero PCL-1,8-PCL₁₀, como se muestra en la **Figura 7.16**. Se visualizan fragmentos entre 800 y 2010 amu; la zona corresponde a fragmentos con 6-16 unidades de repetición de CL (iones Na⁺), donde se observa solamente un tipo de patrón ya que lo único que varía durante la cadena es el segmento de la PCL mientras que el segmento central de 1,8-octanodiol permanece constante. Caso contrario de los espectros de copolímeros tribloque, donde se observaron dos patrones diferentes: (1) donde cada DP del bloque PCL tiene su propia distribución y (2) una distribución en la que cada DP del bloque del PEG o PTHF tenía una longitud diferente de CL.

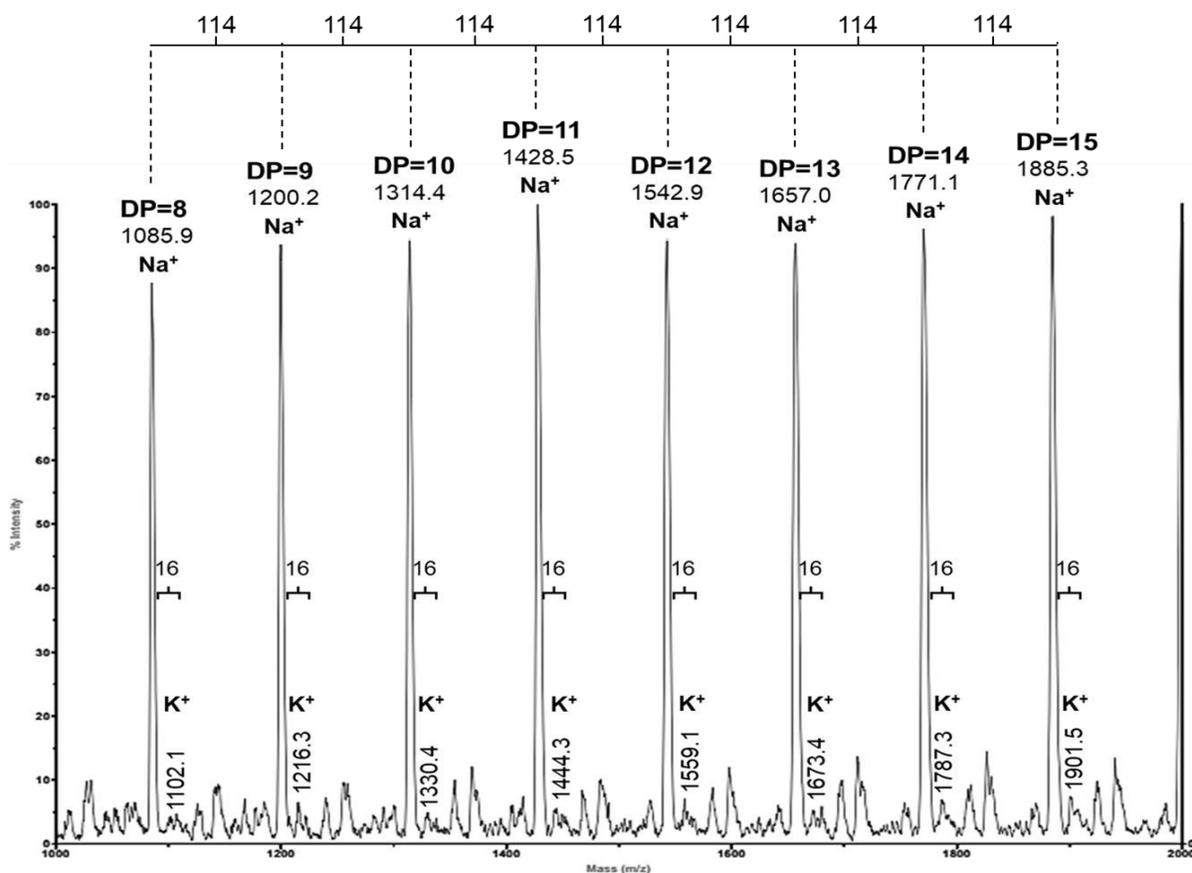


Figura 7.16 Espectro de MALDI-TOF de PCL-1,8-PCL₁₀ (M_h (RMN) = 1260, DP = 10)

7.2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La temperatura de fusión se cuantificó por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la familia de homopolímeros sintetizada a partir de PCL y 1,8-octanodiol. Para las cuatro muestras preparadas, se observó solamente una temperatura de fusión (T_m) (**Tabla 7.9**), lo que sugiere que en los homopolímeros no hay fases segregadas como en el caso de los copolímeros tribloque o que el pico de fusión de los segmentos alifáticos está traslapado con el de la PCL. Es decir que, al insertar un macrodiol como segmento central del copolímero tribloque, se interrumpen los dominios cristalinos de PCL disminuyendo la cristalinidad y la T_m , especialmente al ir aumentando la longitud de este bloque, lo cual no ocurre con los homopolímeros ya que el bloque central permanece constante y cristalinidad y T_m se ven afectados solamente por el grado de polimerización. En los cuatro termogramas se observaron 2 picos de fusión unidos lo que puede deberse a lo discutido previamente en la sección de DSC de los copolímeros tribloque.

Tabla 7.9 Propiedades térmicas de la familia de homopolímeros PCL-1,8-PCL.

Muestra	Iniciador	Alquil(%) ^a	DP(calcd) ^b	DP(RMN) ^c	M_n (calcd) ^d	M_n (RMN) ^{e,f}	T_m (°C) ^g	ΔH_m (J/g) ^g	ΔH_{mPCL} (J/g) ^h	x_i (%) ⁱ
PCL-1,8-PCL ₅	1,8-octanodiol	20	5	5.0	680	710	26	61	48	35
PCL-1,8-PCL ₁₀	1,8-octanodiol	12	10	9.7	1270	1260	37	77	68	50
PCL-1,8-PCL ₁₅	1,8-octanodiol	8	15	15.8	1870	1940	43	80	74	54
PCL-1,8-PCL ₂₀	1,8-octanodiol	6	20	19.1	2400	2320	45	78	73	54

^a Obtenido de la ecuación $\%Alquil = (MW_{iniciador} / Mn(RMN)) \times 100$ donde $MW_{iniciador}$ es el peso molecular de 1,8-octanodiol

^b Obtenido de la relación molar de alimentación CL/1,8-octanodiol

^c Determinado por RMN ¹H en CDCl₃

^d Obtenido de la ecuación $Mn(calcd) = (MW(CL)) \cdot (mmol\ CL / mmol\ 1,8-octanodiol) + MW(1,8-octanodiol)$, donde MW es el peso molecular del monómero ε-caprolactona (CL) o del iniciador (1,8-octanodiol).

^e Usando análisis de grupo terminal

^f Obtenido de la ecuación $Mn(RMN) = (DP(PCL) \times MW(CL)) + MW(1,8-octanodiol)$, donde MW es el peso molecular del monómero de ε-caprolactona (CL) o iniciador (1,8-octanodiol).

^g Obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

^h Calculado de la ecuación $\Delta H_{mPCL} = \Delta H_m - (\Delta H_m \cdot x_{alquil})$ donde x_{alquil} es fracción en peso del grupo alquilo en el homopolímero.

ⁱ Cuantificado de ΔH_{mPCL} .

7.3 Síntesis del polimetileno con grupos telequéricos diol (HO-PM-OH)

Se utilizó la técnica de polihomologación para sintetizar polimetileno α,ω -hidroxi telequérico, que se obtuvo en mezcla con α -hidroxi- ω -metil polimetileno. El control del grado de polimerización del polimetileno diol HO-PM-OH fue función de la relación molar en la alimentación iluro/hidroborano. La naturaleza química de las muestras se corroboró por RMN ^1H y ^{13}C , se empleó RMN ^1H para calcular el peso molecular experimental; que también se obtuvo por GPC.

Para la reacción de polihomologación, se sintetizó primero el iluro de Corey [$\text{CH}_2\text{-}^+\text{SOMe}_2$] en THF a partir de yoduro de trimetilsulfoxonio y cloruro de benciltributil amonio. Posteriormente, en un matraz limpio, se realizó una reacción de hidroboração con una solución de $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (1.0 M en THF, 0.56 mL) y una solución de 1,5-hexadieno (0.25 mL, 1.88 mmol) en THF (2.4 mL) a 0°C . Una vez listos, el iluro de Corey empleado como monómero y el hidroborano, usado como iniciador, se procedió a la reacción de polihomologación. A un matraz con iluro en su interior conectado a sistema de reflujo, se le adicionó rápidamente el hidroborano; aproximadamente un minuto después se observó burbujeo dentro del matraz lo cual arroja el primer indicio de que la reacción se realizó exitosamente. El burbujeo corresponde a la ebullición del solvente, THF en este caso, ya que la reacción de polihomologación es una reacción exotérmica. Se corroboró que no hubiera iluro sin reaccionar mediante una titulación, lo que demostró que todo el iluro se consumió. Posterior a la polimerización, se procedió con una oxidación e hidrólisis, se secó el producto y se caracterizó. Los valores experimentales de peso molecular promedio en número (M_n) por Cromatografía de Permeación en gel (M_n (GPC)) fueron similares a los valores teóricos M_n (calcd) y consistentes con los valores reportados anteriormente.

7.3.1 Resonancia Magnético Nuclear

7.3.1.1 RMN ^1H

Pasadas 24 horas en la estufa para secar el polimetileno diol crudo ($\text{HOPM}_{10}\text{OH}_{\text{crudo}}$), se obtuvo un espectro de RMN ^1H en benceno deuterado a 65°C

(Figura 7.17). En el espectro se aprecia un triplete (a) $\delta = 3.38$ ppm que corresponde a los protones del metileno unido al hidroxilo terminal ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), (b) $\delta = 1.42$ ppm que corresponde al metileno unido al metileno mencionado anteriormente y (c) $\delta = 1.35$ ppm, siendo la señal más intensa que corresponde a los metilenos dentro de la cadena de polimetileno. También se observaron dos señales, un triplete $\delta = 0.88$ ppm y un doblete en $\delta = 0.83$ ppm. Se encontraron varias impurezas en el espectro atribuidas a grasa empleada para el sistema de reflujo, restos de disolvente y agua, por lo que se procedió a realizar una purificación del compuesto disolviéndolo en la mínima cantidad de cloroformo y precipitando en un exceso de metanol frío, seguido de filtración y secado.

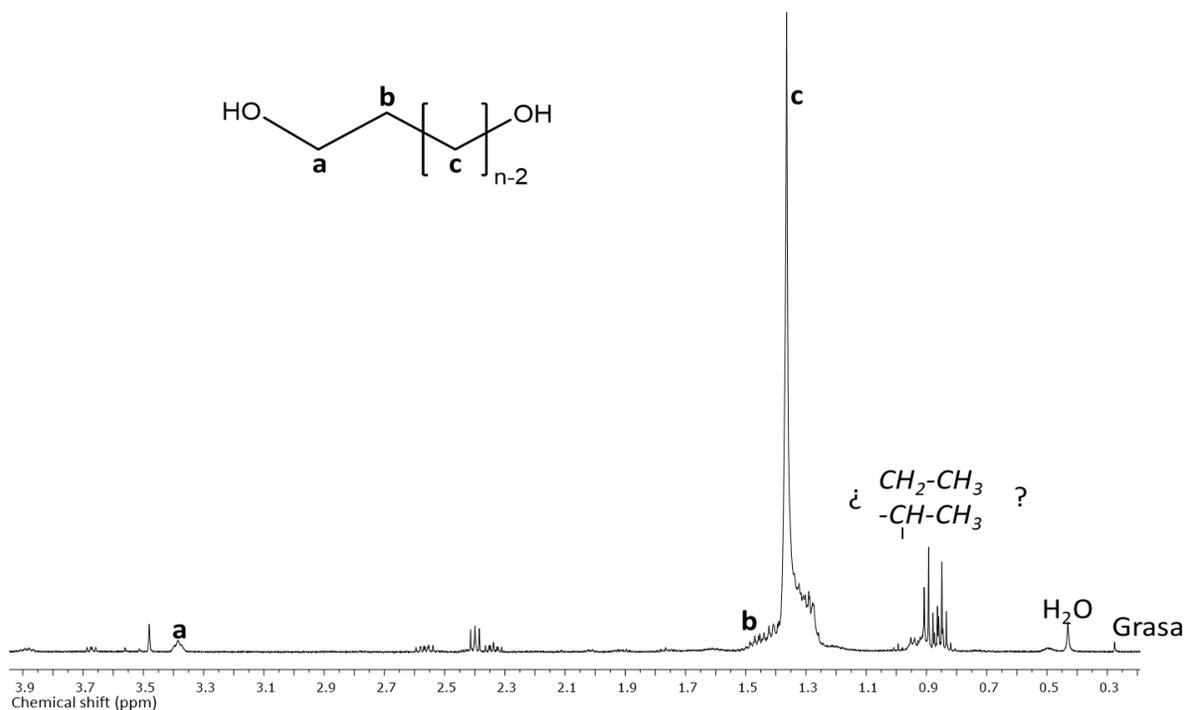


Figura 7.17 Espectro RMN ¹H de 500 MHz para HOPM₁₀OH_{crudo} (DP=10) en C₆D₆ a 65°C.

Una vez que el HOPM₁₀OH purificado se secó por 48 horas, obteniendo un polvo más blanco y fino, se hizo una nueva RMN ¹H. En el espectro se observa nuevamente un triplete (a) $\delta = 3.61$ ppm que corresponde a los protones del metileno unido al hidroxilo terminal ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), (b) $\delta = 1.55$ ppm que corresponde al metileno unido al metileno mencionado anteriormente y (c) $\delta = 1.26$ ppm, siendo la

señal más intensa que corresponde a los metilenos dentro de la cadena de polimetileno. El triplete en $\delta = 0.89$ ppm y un doblete en $\delta = 0.84$ ppm, volvieron a observarse. El triplete corresponde a un metilo terminal y el doblete a un metilo unido al carbono al lado de un hidroxilo terminal. Esta asignación se realizó tomando como base la formación de borohidruros como se muestra en el **Esquema 6.3** y la presencia de metilos por regio isómeros de la hidroborcación [112].

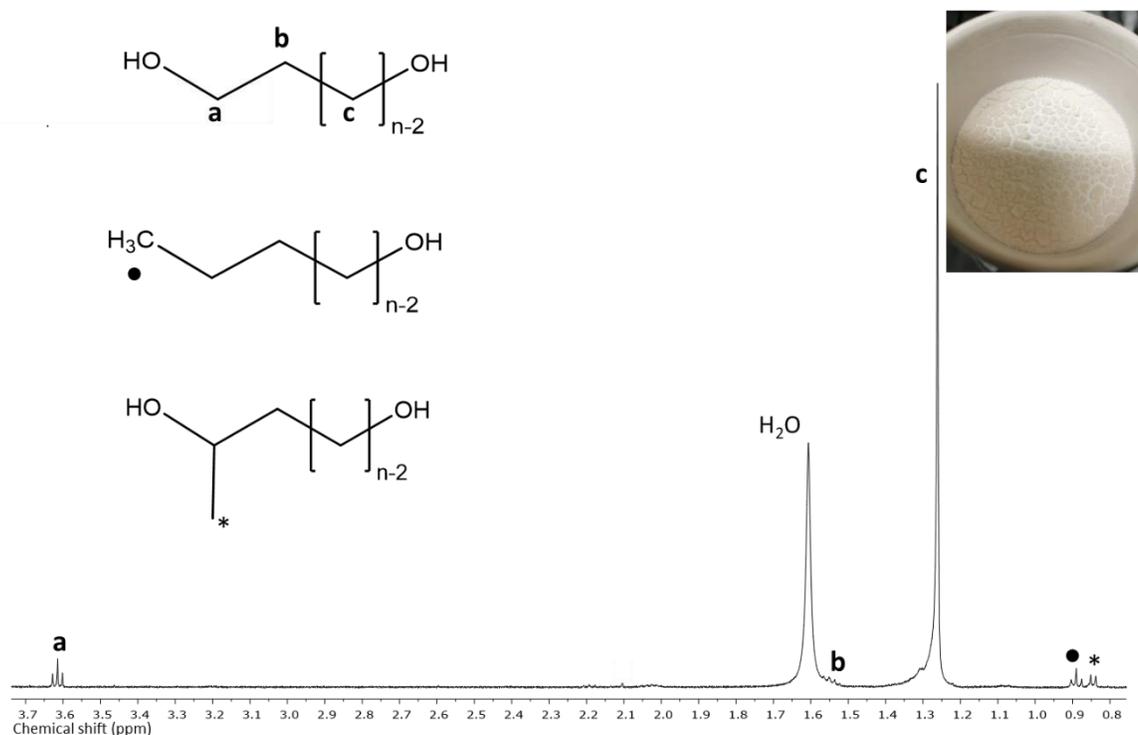


Figura 7.18 Espectro RMN ¹H de 500 MHz para HOPM₁₀OH (DP=10) en TCE-*d*₂ a temperatura ambiente. En la esquina superior derecha se observa el compuesto HOPM₁₀OH.

7.3.1.2 RMN ¹³C

Se obtuvo el espectro de ¹³C RMN para el HOPM₁₀OH (DP=10), mostrado en la **Figura 7.19**. En el espectro se observan las siguientes señales, que son similares a las reportadas por Zhao en 2016 [112]: (a) $\delta = 63.1$ ppm, carbono del metileno unido al hidroxilo terminal, (b) $\delta = 32.9$ ppm correspondiente al carbono siguiente, (c) $\delta = 25.8$ ppm y (d) $\delta = 29.8$ ppm. En $\delta = 23.5$ ppm se observa (a') que es el carbono perteneciente al metileno que se encuentra siguiente al metilo terminal, (b') $\delta = 29.5$ ppm y (c') $\delta = 29.7$ ppm.

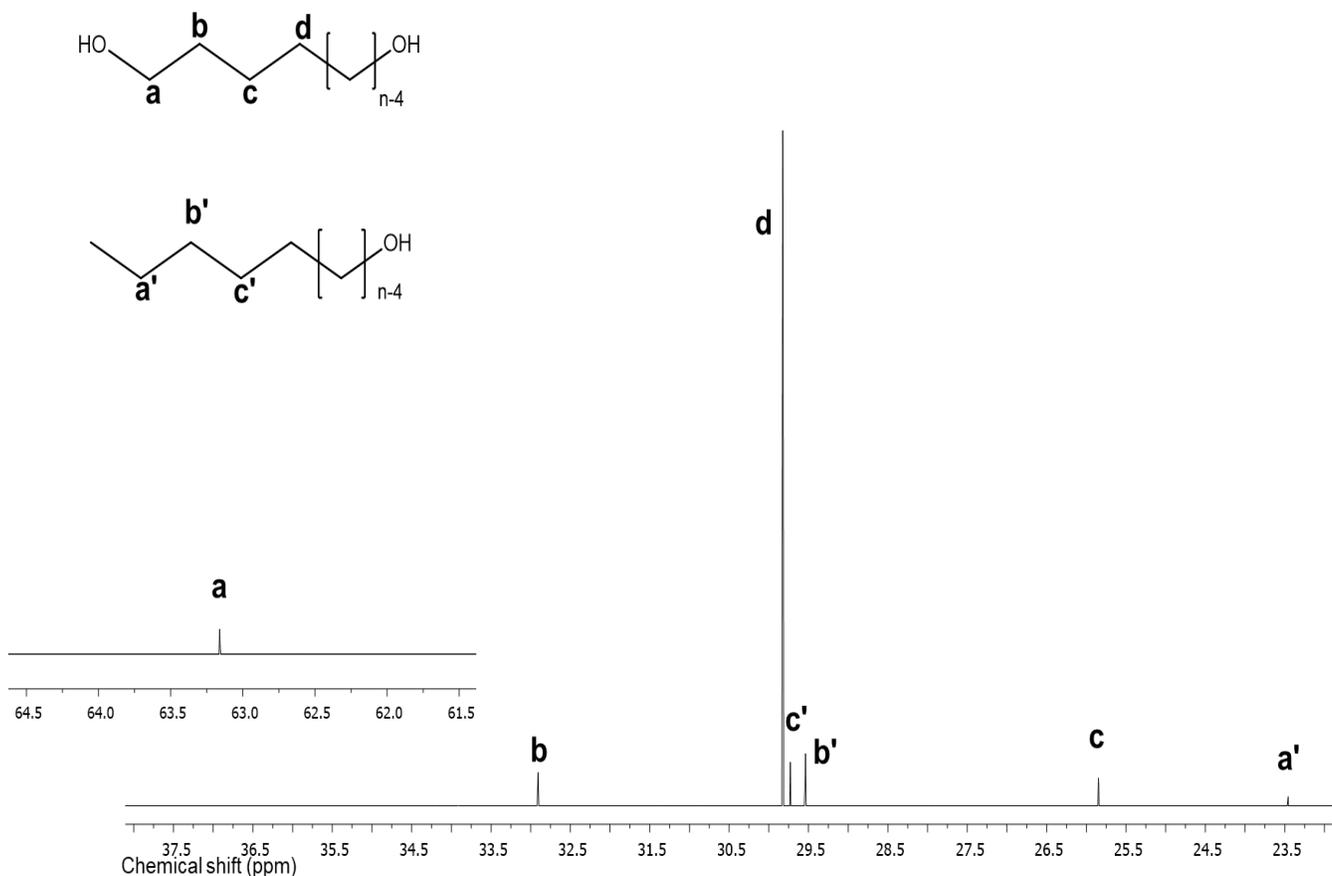


Figura 7.19 Espectro RMN ^{13}C de 125 MHz para $\text{HOPM}_{10}\text{OH}$ (DP=10) en TCE-d_2 a temperatura ambiente.

7.3.2 Cromatografía en Capa Fina

Una vez realizada la RMN, las señales asignadas a metilos en 0.85 y 0.9 ppm se realizó una cromatografía en capa fina para comparar el compuesto obtenido $\text{HOPM}_{10}\text{OH}_{\text{crudo}}$ con 1,12-dodecanodiol y 1-docosanol. En la **Figura 7.20** se observa el arrastre que tuvieron los tres compuestos.

Se determinó que el compuesto es una mezcla de α,ω -hidroxi polimetileno y α -hidroxi- ω -metil polimetileno, ya que en la RMN ^1H se corrobora la presencia de metilos y la TCL muestra que el compuesto sintetizado tiene una gran similitud con el 1-docosanol. La **Figura 7.21** muestra las estructuras del 1-docosanol y del 1,12-dodecanodiol, donde puede observarse las semejanzas entre ellas.

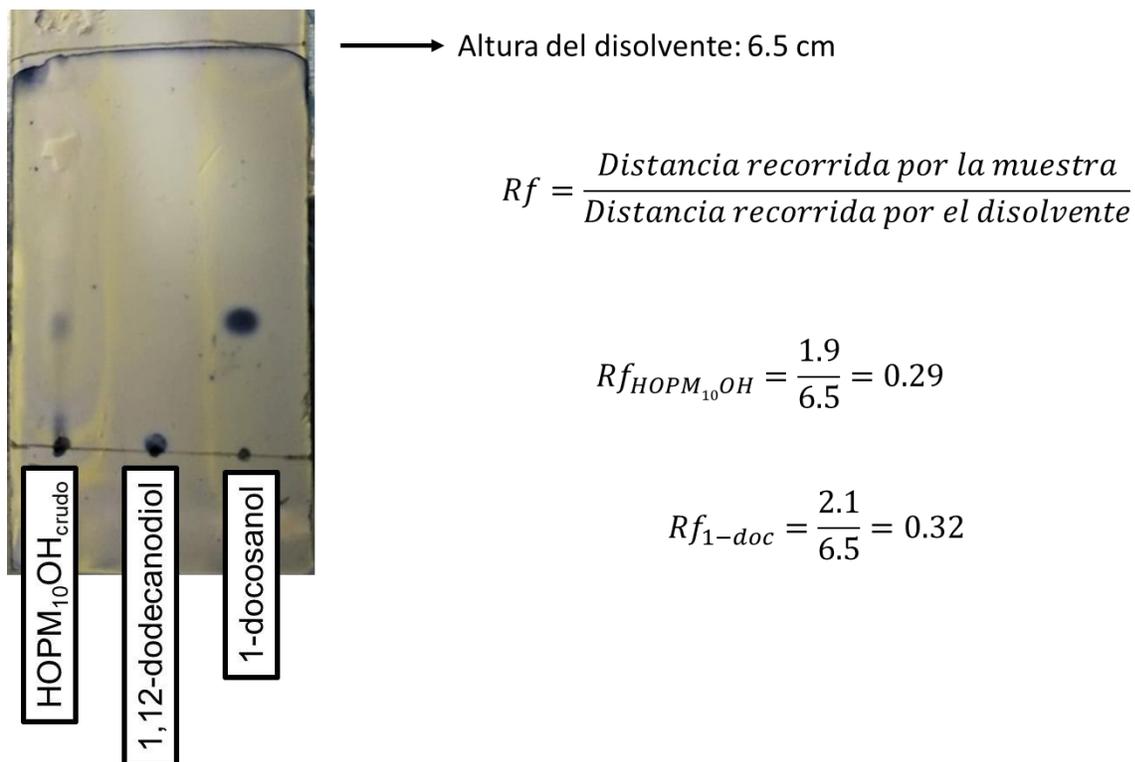


Figura 7.20 Placa de TLC comparando HOPM₁₀OH_{crudo} (DP=10), 1,12-dodecanodiol y 1-docosanol y sus Rf.

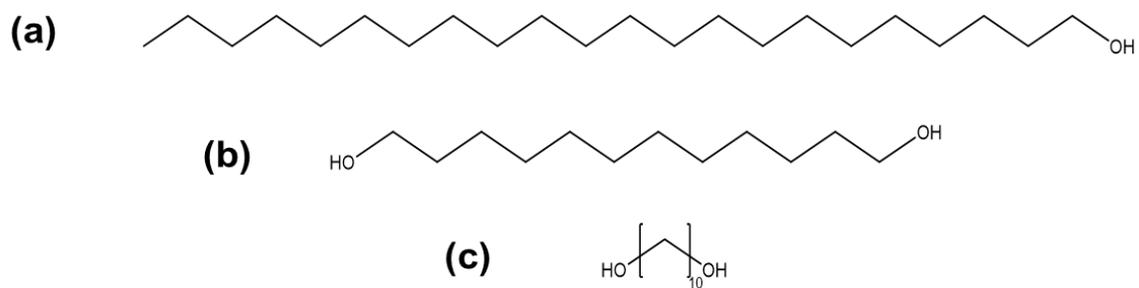


Figura 7.21 Estructuras de (a) 1-docosanol, (b) 1,12-dodecanodiol y (c) α,ω-hidroxi polimetileno

7.3.3 Cromatografía de Permeación en gel

Se obtuvo el peso molecular (M_n) de la mezcla de α,ω -hidroxi polimetileno y α -hidroxi- ω -metil polimetileno por GPC (**Tabla 7.10**), además de compararlo por RMN ^1H . Los valores de $M_n(\text{GPC})$ son aproximadamente el doble que los valores de $M_n(\text{calcd})$. Este resultado es esperado debido al uso de estándares de poliestireno para la curva de calibración.

Tabla 7.10 Pesos moleculares de la mezcla de α,ω -hidroxi polimetileno y α -hidroxi- ω -metil polimetileno

Muestra	DP (calcd) ^a	$M_n(\text{calcd})^b$	DP (RMN) ^c	$M_n(\text{RMN})^{c,d}$	$M_n(\text{GPC})^e$	M_w/M_n^e	Conv (%) ^c
HOPMO ₁₀ H	10.0	170	10.5	180	2129	1.05	97

^a Obtenido de la relación molar de alimentación iluro/hidroborano

^b $M_n(\text{calcd}) = (\text{DP}(\text{calcd}) \times \text{MW}(\text{CH}_2)) + 36$

^c Determinado por RMN ^1H en CDCl_3 .

^d Obtenido de la ecuación $M_n(\text{RMN}) = (\text{DP}(\text{RMN}) \times \text{MW}(\text{CH}_2)) + (2 \times \text{MW}(\text{OH}))$

^e Obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC)

Referencias Resultados y Discusión

- [105] Schawe, J. E. K., & Bergmann, E. (1997) *Thermochimica Acta*, 304-305, 179–186. doi:10.1016/s0040-6031(97)00187-1
- [106] Sakurai, T., & Nojima, S. (2011) *Polym. J.*, 43(4), 370–377. doi:10.1038/pj.2011.4
- [107] Zamani, S., & Khoei, S. (2012) *Polymer*, 53(25), 5723–5736. doi:10.1016/j.polymer.2012.09.051
- [108] Zhou, W., Zhang, Y., Xu, Y., Wang, P., Gao, L., Zhang, W., & Ji, J. (2014) *Polym. Deg. Stab.*, 109, 21–26. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.018
- [109] Wunderlich, B. (1980) *Macromolecular Physics. Vol 3. Crystal Melting*. Academic Press.
- [110] Polietilenglicol 200. Hoja de seguridad (2020). Recuperado de https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/msds/MDA_CHEM-807483?Origin=PDP [Revisado 12/09/2020].
- [111] José E. Báez, Ángel Marcos-Fernández, Antonio Martínez-Richa, Plácido Galindo-Iranzo (2017) *Polymer-Plastics Tech. and Eng.*, 56: 889-898. doi:10.1080/03602559.2016.1247273
- [112] Zhao, R., Zhang, Y., Chung, J., Shea, K.J. (2016) *ACS Macro Letters*. Supporting Information. doi:10.1021/acsmacrolett.6b00427

8. Conclusiones

- Se sintetizaron mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -caprolactona (CL) tres familias de copolímeros tribloque A-B-A donde A = poli(ϵ -caprolactona) y B = polietilenglicol (PEG), politetrahidrofurano (PTHF) y polipropilenglicol (PPG). Todos los copolímeros tribloque fueron caracterizados (RMN de ^1H y ^{13}C , FTIR, GPC y MALDI-TOF) y se corroboró la inserción del bloque B.
- Los copolímeros tribloque A-B-A presentaron un patrón de distribución de pesos moleculares más complejo MALDI-TOF que el homopolímero PCL (A).
- Un control gradual del grado de polimerización (DP) en el segmento A del copolímero tribloque A-B-A exhibió una relación proporcional respecto a la cristalinidad.
- Sí, existe un efecto o correlación entre la naturaleza química de un bloque central "B" en un copolímero tribloque "A-B-A" donde A = poli(ϵ -caprolactona) y B = polietilenglicol (PEG) y politetrametilenglicol (politetrahidrofurano) (PTHF). Donde el PTHF mostró una mayor disrupción sobre la cristalinidad del segmento de PCL respecto al PEG.
- Los copolímeros tribloque A-B-A presentaron segregación de fases de ambos segmentos A y B cuando el segmento B incrementó gradualmente su DP.
- Dos especies poliméricas como el polimetileno diol (HOPMOH) y α -hidroxi- ω -metil polimetileno (PMOH) fueron sintetizados mediante reacción de polihomologación.

9. Perspectivas

- Para observar el efecto de un segmento central ramificado, polipropilenglicol (PPG), en copolímeros tribloque es necesario continuar con la obtención de termogramas de DSC.
- Realizar la síntesis de copolímeros tribloque que contengan α , ω -hidroxi polimetileno como segmento central y policaprolactona como segmentos inicial y final.
- Caracterizar copolímeros tribloque representativos mediante técnicas de microscopía como microscopía de luz polarizada para observar la morfología esferulítica de las muestras.
- Al tratarse de copolímeros tribloque que tiene capacidad de formar micelas, que pueden emplearse para transporte de fármacos, por ejemplo, realizar estudios para determinar la concentración micelar crítica (CMC) de algunos de los copolímeros tribloque sintetizados.
- Obtener las micelas formadas a partir de los copolímeros tribloque seleccionados y observar sus características mediante microscopía SEM.
- Obtención de poli(éster-uretanos) no segmentados representativos a partir de algunos copolímeros tribloque de policaprolactona y los diferentes macroiniciadores insertados como segmento central. Así como su caracterización (Resonancia Magnético Nuclear ^1H y ^{13}C , FT-IR, propiedades mecánicas, calorimetría diferencial de barrido) y su comparación posterior.
- Probar la capacidad de los copolímeros tribloque sintetizados a partir de policaprolactona y α , ω -hidroxi polimetileno como segmento central, como compatibilizantes de mezclas de policaprolactona y óxido de polietileno de alto peso molecular.