



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES
ELASTOMÉRICOS”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – POLÍMEROS

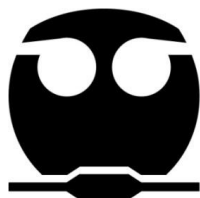
P R E S E N T A :

I. Q. ALONSO VALENCIA CASADO

TUTORA:

DRA. MARGARITA HERRERA ALONSO

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

Secretario: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA

Vocal: DRA. JUDITH CARDOSO MARTÍNEZ

1^{er}. Suplente: M. EN C. MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ

2^{do}. Suplente: DRA. MARGARITA HERRERA ALONSO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 213, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

TUTORA DE TESIS:

DRA. MARGARITA HERRERA ALONSO

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de Maestría, número de registro 207521.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado por el apoyo concedido para la conclusión de este proyecto.

Al H. Jurado por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Rafael Herrera, jefe del Laboratorio 213 Polímeros, por darme la oportunidad de trabajar en su equipo. Muchas gracias.

A la Dra. Margarita Herrera por toda la ayuda otorgada en este proyecto. Muchas gracias.

A la Q. Marisela Gutiérrez por su ayuda en la realización de las pruebas de espectroscopia de infrarrojo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y a sus profesores.

DEDICATORIA

A Francisco, Ernestina y Gilda.

ÍNDICE

RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	3
2 HIPÓTESIS	5
3 OBJETIVOS	6
4 ANTECEDENTES	7
4.1 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN	7
4.1.1 POLIMERIZACIÓN POR PASOS	7
4.1.2 POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN	8
4.2 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO	9
4.2.1 MECANISMO CATIONICO	10
4.2.2 MECANISMO ANIÓNICO	11
4.2.3 MECANISMO DE COORDINACIÓN-INSERCIÓN	12
4.2.3.1 REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN	14
4.2.3.2 COPOLÍMEROS	15
4.3 ELASTÓMEROS BIODEGRADABLES	17
5 DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
5.1 DISEÑO DE EXPERIMENTO	19
5.2 MATERIALES	19
5.3 COPOLIMERIZACIÓN	19
5.4 REACCIÓN DE ENTRECruzAMIENTO	20
5.5 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS	21
5.6 MÉTODO DE ENTRECruzAMIENTO	22

5.7	CARACTERIZACIÓN	25
5.7.1	CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)	25
5.7.2	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	25
5.7.3	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (^1H NMR)	25
5.7.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR)	26
6	PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
7	CONCLUSIONES	60
8	REFERENCIAS	61

RESUMEN

Este trabajo consistió en la síntesis de copolímeros biodegradables de ϵ -caprolactona y D,L-lactida en forma de estrella vía polimerización por apertura de anillo por el mecanismo de coordinación-inserción. La producción de materiales elastoméricos se efectuó por medio de una reacción de entrecruzamiento de los copolímeros precursores.

La primera etapa residió en la síntesis de los copolímeros con una composición equimolar, la cual se realizó por triplicado con el fin de verificar la reproducibilidad del protocolo de síntesis. Esta parte sirvió también para controlar el peso molecular de los polímeros.

La siguiente etapa radicó en sintetizar los copolímeros precursores de los materiales entrecruzados. Las series de experimentos de los polímeros sintetizados tienen tres diferentes pesos moleculares teóricos, tres composiciones monoméricas distintas y la cantidad de iniciador, 2-etilhexanoato de estaño (II), se mantuvo constante en todos los casos. En seguida, se efectuaron las reacciones de entrecruzamiento de estos copolímeros con dos agentes: el tetracloruro de silicio y el diclorometilsilano, respectivamente.

Los materiales elastoméricos difieren en términos de las siguientes variables:

- a) La composición monomérica de los copolímeros precursores (relación molar ϵ -caprolactona y D,L-lactida).
- b) El peso molecular de los copolímeros precursores.
- c) El agente entrecruzante (tetracloruro de silicio y diclorometilsilano).
- d) La relación OH:Cl utilizada para la reacción de entrecruzamiento.

Los copolímeros precursores con relaciones molares D,L-lactida a ϵ -caprolactona entre 75:25 y 25:75 fueron sintetizados utilizando el 2-etilhexanoato de estaño (II) y glicerol como iniciador y coiniciador, respectivamente. La composición monomérica real se determinó mediante ^1H NMR e, independientemente de la relación LA:CL, fue cercana al valor teórico ($\pm 5\%$).

Los precursores con pesos moleculares teóricos entre 2700 y 8100 g/mol fueron sintetizados variando únicamente la relación de catalizador y cocatalizador a monómeros. La diferencia entre los pesos moleculares teóricos y reales (de acuerdo a estándares de poliestireno) fue entre 5 y 37%.

Los agentes entrecruzantes utilizados fueron tetracloruro de silicio (funcionalidad $n = 4$) y diclorometilsilano (funcionalidad $n = 2$). Los resultados de gravimetría de la fracción insoluble (gel) de las redes indican que la reacción de entrecruzamiento con SiCl_4 fue más eficiente (32% gel) que para el $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (21% gel).

Así mismo, la reacción de entrecruzamiento con SiCl_4 se efectuó variando la relación molar OH (grupos terminales del precursor) a Cl (del agente entrecruzante) para encontrar el valor más adecuado. En este caso se observó que la relación 1:1 (OH:Cl) fue más eficiente (38% sol.) que aquellas llevadas a cabo con 1:0.75 (46% sol.) y 1:0.50 (53% sol.).

Los copolímeros entrecruzados (elastómeros) se caracterizaron mediante análisis térmico y espectroscopia por infrarrojo para determinar el efecto de la reacción de entrecruzamiento en sus propiedades térmicas y el porcentaje de funcionalización, respectivamente. Estos polímeros tienen aplicaciones tales como: sistemas de liberación controlada de fármacos, implantes médicos y materiales regeneradores de tejido.

1. INTRODUCCIÓN

Las polilactidas, poli(ϵ -caprolactona) y sus copolímeros han sido estudiados como polímeros biodegradables para aplicaciones biomédicas.¹ Sus características mecánicas varían desde la dureza y rigidez de las polilactidas, a la baja resistencia y bajos módulos de los copolímeros, a la dureza de la poli(ϵ -caprolactona) semicristalina. En los copolímeros, las secuencias de L-lactida y ϵ -caprolactona pueden cristalizar; por el contrario, los bloques de D,L-lactida son siempre amorfos.² Esto tiene un mayor efecto sobre las propiedades de los copolímeros. Los copolímeros de ϵ -caprolactona y D,L-lactida han sido citados como candidatos prometedores para la liberación controlada de fármacos.

La poli(ϵ -caprolactona) y la poli(L-lactida) son materiales termoplásticos que contienen estructuras lineales y se pueden procesar por plastificación. El flujo viscoso utilizado en el procesamiento distingue los polímeros termoplásticos de los termofijos, los cuales son estructuras entrecruzadas. El entrecruzamiento se puede emplear para sintetizar materiales que retienen sus formas. La alta densidad de entrecruzamiento tiende a proporcionar polímeros con alta resistencia. El entrecruzamiento es también responsable de las propiedades deseadas de muchos hules. Los polímeros entrecruzados de lactonas y lactidas han sido sintetizados incorporando un agente entrecruzante en la cadena polimérica.² El método más común para sintetizar polilactonas que pueden ser entrecruzadas ha sido la funcionalización con cloruro de acrililo o metacrililo.³

Varios grupos de investigadores han examinado recientemente el potencial de los polímeros biodegradables amorfos y semicristalinos tales como poli(D,L-lactida), poli(lactida-co-glicolida) y poli(ϵ -caprolactona) para su aplicación en tejido⁴ y la liberación de fármacos.⁵ En contraste, se ha prestado menos atención al potencial de los elastómeros biodegradables, los cuales tienen un número de posibles usos como biomateriales. Por ejemplo, se pueden utilizar como materiales para regenerar tejido suave *in vivo* o *in vitro*⁶ y en sistemas para la liberación localizada de fármacos.⁷

Los elastómeros biodegradables se pueden dividir en termoplásticos y termofijos. Los termoplásticos, debido a su naturaleza semicristalina, son degradados de manera heterogénea. Las regiones amorfas se degradan más rápido que las regiones cristalinas debido a la facilidad de la penetración de agua en las regiones amorfas.⁸ Este comportamiento de degradación puede ser una desventaja porque produce una pérdida no lineal de la resistencia respecto a la pérdida de masa en el tiempo y comúnmente sucede una falla mecánica del material antes de que haya ocurrido una pérdida significativa de masa. Por otro lado, los termofijos amorfos poseen propiedades de degradación más deseables ya que proveen una pérdida más lineal del esfuerzo con el tiempo y mantienen la estabilidad de su forma.⁹

La preparación de los elastómeros biodegradables comienza por la síntesis de los copolímeros en forma de estrella de los monómeros de D,L-lactida y ϵ -caprolactona. El empleo de estos monómeros es debido a su historia en dispositivos biomédicos así como su biocompatibilidad.¹⁰ La síntesis de los copolímeros se realizó vía polimerización por apertura de anillo, por el mecanismo de coordinación-inserción. Este tipo de polimerización produce un polímero viviente.¹¹ Este carácter fue aprovechado para entrecruzar los prepolímeros por medio de una reacción de tetracloruro de silicio o diclorometilsilano con los grupos hidroxilo terminales de los copolímeros. La reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo a temperatura ambiente debido a que las temperaturas de ebullición de los agentes entrecruzantes se encuentran entre 40 y 60 °C. Las ventajas de utilizar polímeros en forma de estrella son las siguientes: a bajos pesos moleculares cuando se encuentran fundidos tienen menor viscosidad que un polímero lineal del mismo peso molecular, lo cual es benéfico cuando se dispersa un fármaco como una partícula sólida en el polímero, ya que elimina la necesidad de un disolvente.⁷ Además, su arquitectura puede ser alterada para obtener diferentes propiedades físicas.⁵

Los requerimientos para la formación de un elastómero útil empleando un prepolímero en forma de estrella son que el precursor posea una temperatura de transición vítrea (T_g) baja y que sea amorfo. Cuando la copolimerización procede de manera aleatoria, el precursor resultante llega a ser amorfo, a menos que el contenido de uno de los componentes sea predominantemente alto.¹² Después de llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento la T_g aumenta. Esta transición debe estar por debajo de la temperatura fisiológica (37 °C) para que el elastómero se comporte como un hule y pueda ser utilizado en aparatos biomédicos. Conforme la T_g del prepolímero es más baja, la T_g del elastómero será también más baja. Por lo tanto, los copolímeros en los cuales un monómero tiene una T_g muy baja son los más convenientes. Como se mencionó anteriormente, la cristalinidad no es deseable debido a que las porciones cristalinas se degradan mucho más lento que las porciones amorfas.¹³

2. HIPÓTESIS

Se han desarrollado distintos métodos para realizar la producción de los poliésteres elastoméricos. A diferencia de esos procedimientos, la proposición de este trabajo consiste en producir los poliésteres elastoméricos a partir de una reacción química de entrecruzamiento de los copolímeros de ϵ -caprolactona y D,L-lactida en forma de estrella y los clorosilanos (funcionalidad $n \geq 2$).

3. OBJETIVOS

Objetivo general.

Efectuar la síntesis y caracterización de poliésteres elastoméricos. Estos materiales son copolímeros entrecruzados de ϵ -caprolactona y D,L-lactida.

Objetivos particulares.

Sintetizar y caracterizar poli(ϵ -caprolactona-co-D,L-lactida) con funcionalidad terminal $\text{OH} > 2$, a partir de un iniciador multifuncional. Específicamente, se usará el 2-etilhexanoato de estaño (II) y el glicerol como iniciador y coiniciador, respectivamente. Esto genera precursores con forma de estrella (tres ramas).

Sintetizar y caracterizar poliésteres elastoméricos a partir de una reacción de entrecruzamiento entre los precursores (funcionalidad $\omega = \text{OH}$) y clorosilanos con $n \geq 2$. En este caso se utilizará el diclorometilsilano y el tetracloruro de silicio como agentes entrecruzantes.

Caracterizar los materiales por técnicas de cromatografía de permeación en gel (pesos moleculares y polidispersidad), espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (composición molar real), calorimetría diferencial de barrido (temperaturas de transición vítrea y temperaturas de fusión) y espectroscopia de infrarrojo (entrecruzamiento). Estos materiales se pueden emplear como una matriz polimérica en sistemas de liberación controlada de fármacos.

4. ANTECEDENTES

4.1 TIPOS DE POLIMERIZACIÓN

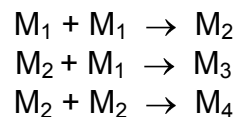
4.1.1 POLIMERIZACIÓN POR PASOS

En 1930 Carothers demostró que la química de las polimerizaciones de condensación es básicamente la misma que la empleada en las reacciones de condensación clásicas, que dan como resultado la formación de ésteres, amidas, etc.; la diferencia principal consiste en que los reactivos utilizados para la formación de polímeros son especies bifuncionales.¹⁴

Los monómeros que se encuentran involucrados en la polimerización por pasos no son los mismos que se utilizan en la polimerización por adición. La polimerización por pasos es llamada también polimerización por condensación porque se elimina una molécula durante la unión de los monómeros. Esta molécula es frecuentemente agua. Los monómeros utilizados en la polimerización por pasos deben tener dos características principales.¹⁴

- En vez de tener dobles enlaces en la molécula, estos monómeros deben tener grupos funcionales como alcohol, amino o carboxilos.
- Cada monómero tiene al menos dos sitios reactivos que usualmente significan dos grupos funcionales.

Debido a que cada monómero tiene dos sitios reactivos, estos pueden formar polímeros de cadenas largas por la creación de muchos enlaces de ésteres o aminas. A continuación se ejemplifica el crecimiento de la cadena:



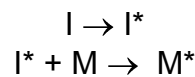
Algunos monómeros tienen más de dos sitios reactivos, permitiendo la ramificación entre cadenas, así como el incremento en el peso molecular del polímero.

4.1.2 POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

Es una reacción de crecimiento de cadena de polímero que adiciona unidades de monómero, una por una, a un sitio activo en la cadena creciente. La concentración de monómero decrece continuamente durante el tiempo de reacción. Hay tres reacciones principales que toman lugar en la polimerización por adición: iniciación, propagación y terminación.¹⁵

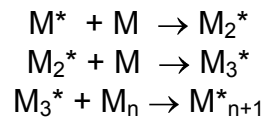
Iniciación.

Es el primer paso de la polimerización por adición. Este paso empieza cuando el iniciador se descompone, formando especies activas en presencia del monómero.



Propagación.

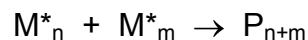
Iniciada la reacción, es decir, una vez que se llevó a cabo la producción de especies activas, las moléculas de monómero se agregan una por una para permitir el crecimiento de la cadena de polímero mediante la adición de una molécula de monómero a la vez.



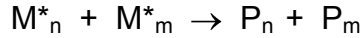
Terminación.

En principio, la reacción de propagación puede continuar hasta que la cantidad de monómero se consuma en su totalidad, de tal modo que el proceso de propagación termina una vez que se ha consumido el monómero. Sin embargo, este resultado es muy poco probable, ya que una cadena de polímero puede ser detenida por reacciones de terminación, por acoplamiento o desproporción.

El acoplamiento ocurre cuando dos cadenas crecientes forman una sola cadena de polímero que ya no tiene actividad, es decir, pierde la capacidad de propagar.



La desproporción detiene la reacción de propagación de cada una de las cadenas crecientes, convirtiéndolas en cadenas de polímero inactivas. La desproporción puede ocurrir también cuando las cadenas activas reaccionan con alguna impureza. Por lo tanto, es muy importante que la polimerización se lleve a cabo en condiciones libres de impurezas.¹⁵



De la polimerización por adición se derivan las polimerizaciones iónica (aniónica y catiónica), por radicales libres y con complejos de coordinación. En base a esta clasificación se pueden describir su iniciador y especie activa, estos son:¹⁵

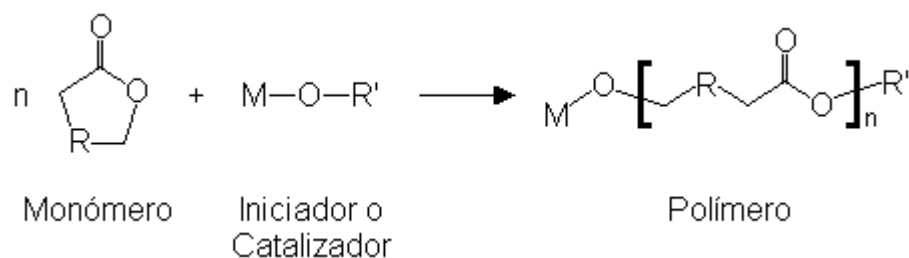
- Polimerización aniónica. El iniciador es un nucleófilo y la especie activa propagante es un carbanión.
- Polimerización catiónica. El iniciador es un ácido y la especie activa propagante es un carbocatión.
- Polimerización por radicales libres. El iniciador es un generador de radicales libres y la especie activa propagante es un carbono radical.
- Polimerización catalítica por coordinación. El iniciador es un complejo de metal de transición y la especie activa propagante es un complejo catalítico.

4.2 POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO

Las polilactonas y las polilactidas se pueden producir por dos rutas diferentes, por policondensación de ácidos hidroxicarboxílicos, o por apertura de anillo de los ésteres cíclicos. En la policondensación es difícil obtener polímeros de alto peso molecular, conseguir grupos terminales específicos y lograr copoliésteres con estructuras bien definidas.¹⁶ Por otro lado, la polimerización por apertura de anillo de lactonas y lactidas ha sido investigada ampliamente durante los últimos cuarenta años, debido a su versatilidad en la producción de una variedad de polímeros que tienen aplicación en el ámbito biomédico. En la polimerización por apertura de anillo se pueden controlar las variables principales que afectan las propiedades de los materiales. Una evidencia de este control es el incremento lineal de los pesos moleculares del polímero, respecto a la conversión, y también respecto a la relación monómero-iniciador. Otra prueba es la producción de copolímeros en bloque.¹⁷

La polimerización por apertura de anillo es una reacción por adición, en la cual el grupo terminal de la cadena polimérica actúa como un centro activo, en donde las moléculas de monómero se unen consecutivamente para formar una cadena más larga durante la etapa de propagación. A diferencia de la polimerización por pasos, una molécula de monómero no reacciona con alguna otra molécula de monómero y las especies de tamaño más grande generalmente no reaccionan una con otra.

Cuando los ésteres cíclicos reaccionan con un catalizador o iniciador se obtiene un poliéster. El Esquema 1 presenta el mecanismo de reacción.



Esquema 1. Polimerización por apertura de anillo de un éster cíclico. R = (CH₂)₀₋₃ y/o (CHR’’).

Cada macromolécula contiene generalmente una cadena terminada con un grupo funcional originado de la reacción de terminación y el otro extremo es finalizado con un grupo funcional originado del iniciador. Alterando el iniciador y la reacción de terminación se puede variar la naturaleza de los grupos funcionales y de esta manera determinar la aplicación del polímero. Los tipos de iniciador y grupos terminales juegan roles importantes y necesarios para determinar las estabilidades térmica e hidrolítica de los poliésteres resultantes.¹⁸

La polimerización por apertura de anillo se puede llevar a cabo como una reacción en masa, disolución, emulsión y dispersión.¹⁹ Bajo condiciones un poco severas, se pueden preparar poliésteres alifáticos de alto peso molecular y polidispersidades bajas, en períodos cortos. Los problemas asociados con la polimerización por condensación, tales como la necesidad de una estequiometría exacta, temperaturas de reacción elevadas y la separación de subproductos de bajo peso molecular (por ejemplo, agua) se ausentan en la polimerización por apertura de anillo.²⁰

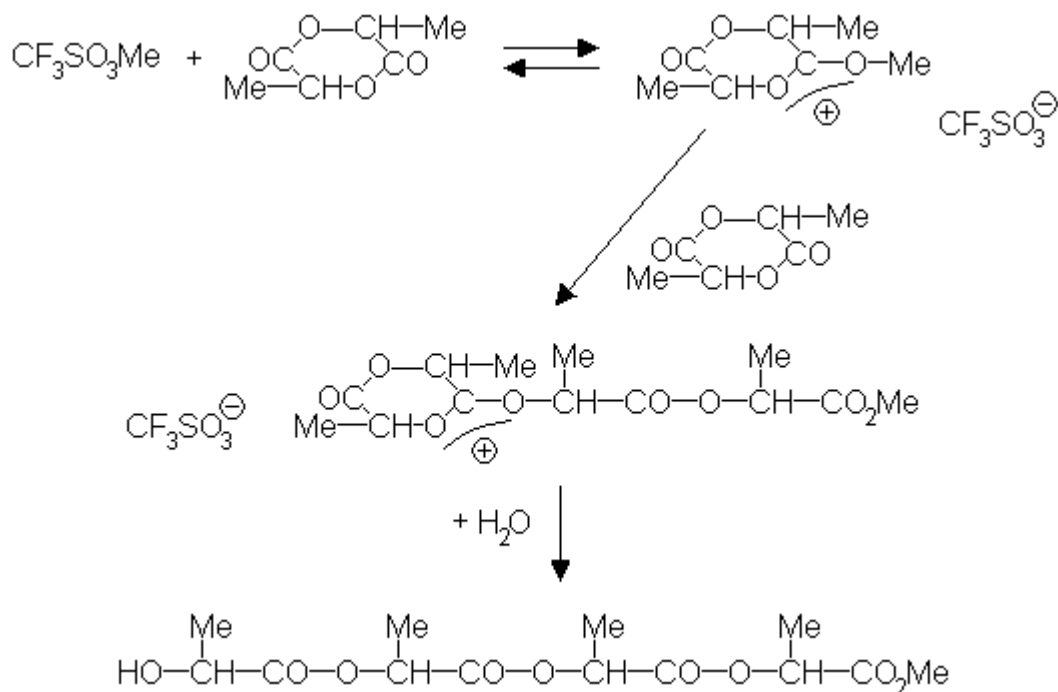
La polimerización por apertura de anillo se puede inducir por cuatro clases de iniciadores y mecanismos de reacción: catiónico, aniónico, enzimático y coordinación-inserción.^{1, 17} El caso de estudio que compete a este proyecto es la polimerización en masa por apertura de anillo vía el mecanismo de coordinación-inserción. Este fue el método empleado para preparar los poliésteres de ϵ -caprolactona y D,L-lactida porque es el que mejor permite controlar las características moleculares deseadas.

4.2.1 MECANISMO CATIÓNICO

Estudios extensos han mostrado que sólo algunos ácidos extremadamente fuertes o donadores de iones carbenio son capaces de iniciar una polimerización catiónica de lactidas.^{21, 22}

El mecanismo catiónico consiste en una protonación o alquilación del carbonilo que se encuentra unido al átomo de oxígeno exocíclico, con la consecuencia de

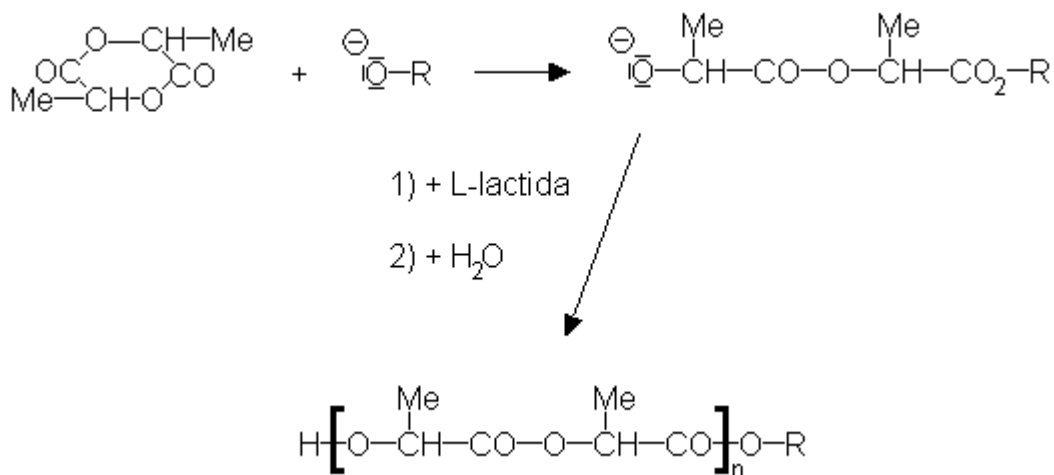
una activación electrofílica del enlace O-CH. Luego, este enlace es partido por el ataque nucleofílico de otro monómero, un proceso que se repite en cada etapa de propagación hasta que un nucleófilo monofuncional (por ejemplo, agua) causa la etapa de terminación. Desafortunadamente la polimerización catiónica es difícil de controlar, bastante lenta por debajo de los 50 °C y sólo produce de bajos a moderados pesos moleculares.¹⁷ El Esquema 2 muestra el mecanismo catiónico por apertura de anillo.



Esquema 2. Polimerización catiónica.

4.2.2 MECANISMO ANIÓNICO

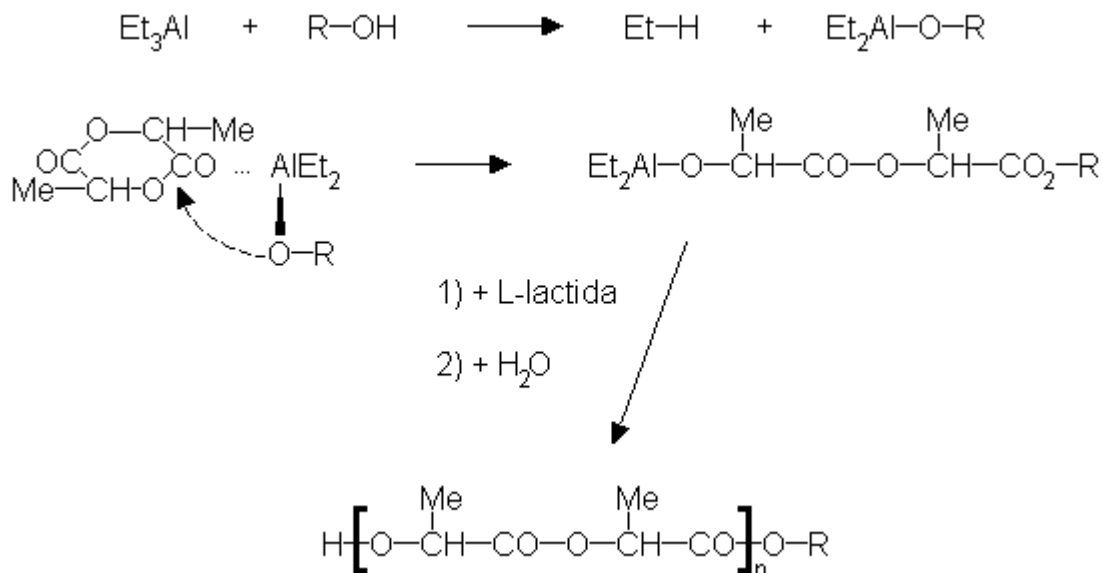
Los alcóxidos de metales alcalinos son los mejores iniciadores para la polimerización aniónica por apertura de anillo de las lactidas y lactonas. Las etapas de iniciación y propagación consisten de un ataque nucleofílico de un anión sobre el grupo CO (grupo éster) de la lactida, seguido por la apertura del enlace CO-O.^{23, 24} Un problema asociado con este método es la aparición de reacciones laterales, es decir, reacciones de transesterificación intramolecular o *back-biting* y en algunos casos sólo se pueden producir poliésteres de bajo peso molecular. El Esquema 3 presenta el mecanismo aniónico por apertura de anillo.



Esquema 3. Polimerización aniónica.

4.2.3 MECANISMO DE COORDINACIÓN-INSERCIÓN

La polimerización vía mecanismo de coordinación-inserción es iniciada por los alcóxidos de metal, los cuales tienen un enlace covalente metal-oxígeno y el carácter débil de los ácidos de Lewis.^{25, 26} La lactida juega temporalmente el papel de un ligante coordinado con el átomo del metal vía el átomo de oxígeno del carbonilo. Esta coordinación incrementa el carácter electrofílico del grupo CO y el carácter nucleofílico de los grupos OR, de tal forma que puede ocurrir una inserción de la lactona en el enlace metal-oxígeno. Los iniciadores típicos de este mecanismo son los alcóxidos de magnesio, aluminio, estaño, zirconio, titanio y zinc. Estos iniciadores son preparados y empleados usualmente como compuestos puros. Sin embargo, en el caso del dietil zinc o trietil aluminio, un método conveniente y práctico es preparar los iniciadores *in situ* por medio de una reacción con alcoholes o fenoles (coiniciadores). El alcohol o el fenol formará un grupo terminal éster de la polilactida y de esta manera se puede variar fácilmente al menos un grupo terminal. Esto permite también una incorporación de grupos terminales bioactivos, tales como: fármacos, vitaminas y hormonas; siempre que estos coiniciadores tengan al menos un grupo OH.¹⁷ Por otra parte, la polimerización es terminada por la hidrólisis formando un grupo terminal hidroxilo.¹⁶ El Esquema 4 muestra el mecanismo de coordinación-inserción.

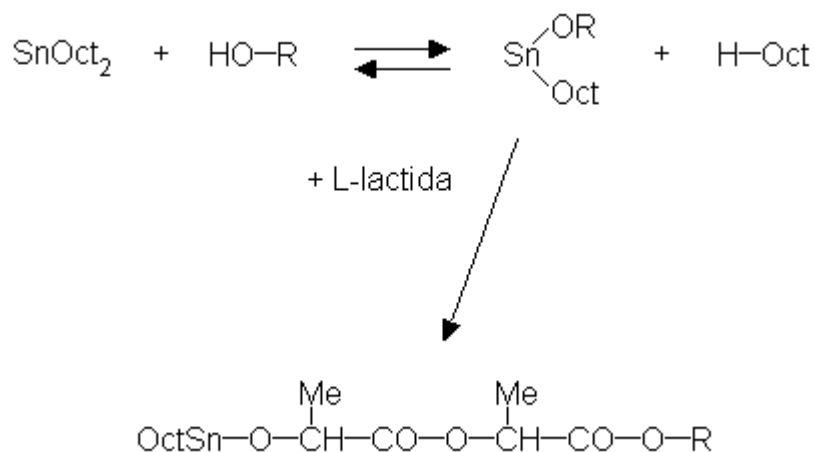


Esquema 4. Polimerización vía mecanismo de coordinación-inserción.

Otra ventaja de los iniciadores covalentes es el control de los pesos moleculares variando la relación monómero-iniciador. Además, el riesgo de que aparezcan reacciones laterales es menor en comparación con los iniciadores iónicos, por lo que se pueden obtener altos pesos moleculares.²⁷ La naturaleza covalente de estos iniciadores reduce significativamente el riesgo de racemización aún a temperaturas elevadas. Este aspecto es importante para la producción industrial de las polilactidas, debido a la temperatura final de la reacción, entre 190 y 200 °C, necesaria para extrudir la poli(L-lactida) fundida desde el reactor. En resumen, para propósitos industriales, los iniciadores de coordinación-inserción son más útiles en comparación con los iniciadores iónicos.

El iniciador ampliamente utilizado para la producción industrial de polilactidas es el 2-etilhexanoato de estaño (II) (SnOct_2). Este catalizador se encuentra disponible comercialmente, es fácil de manejar y es soluble en disolventes orgánicos, tales como: diclorometano, tolueno, etc.; inclusive en monómeros fundidos. Se cree que el SnOct_2 no es el verdadero iniciador de la polimerización debido a que el peso molecular no depende de la relación molar monómero- SnOct_2 .¹⁶ Estudios recientes han demostrado que el alcohol agregado como coiniciador sustituye al menos un grupo octanoato en un rápido equilibrio y el alcóxido de estaño resultante es el verdadero complejo iniciador de la polimerización. El tiempo de reacción típico de la polimerización en masa va desde minutos a algunas horas en un intervalo de temperatura de 140 a 180 °C.¹⁷ No obstante, la etapa de iniciación es diferente a temperaturas por arriba de 150 °C.^{28, 29} Por otro lado, el SnOct_2 permite la preparación de polímeros de alto peso molecular, del orden de 10^5 a 10^6 Da, en presencia de un alcohol.³⁰ El catalizador es un fuerte agente de

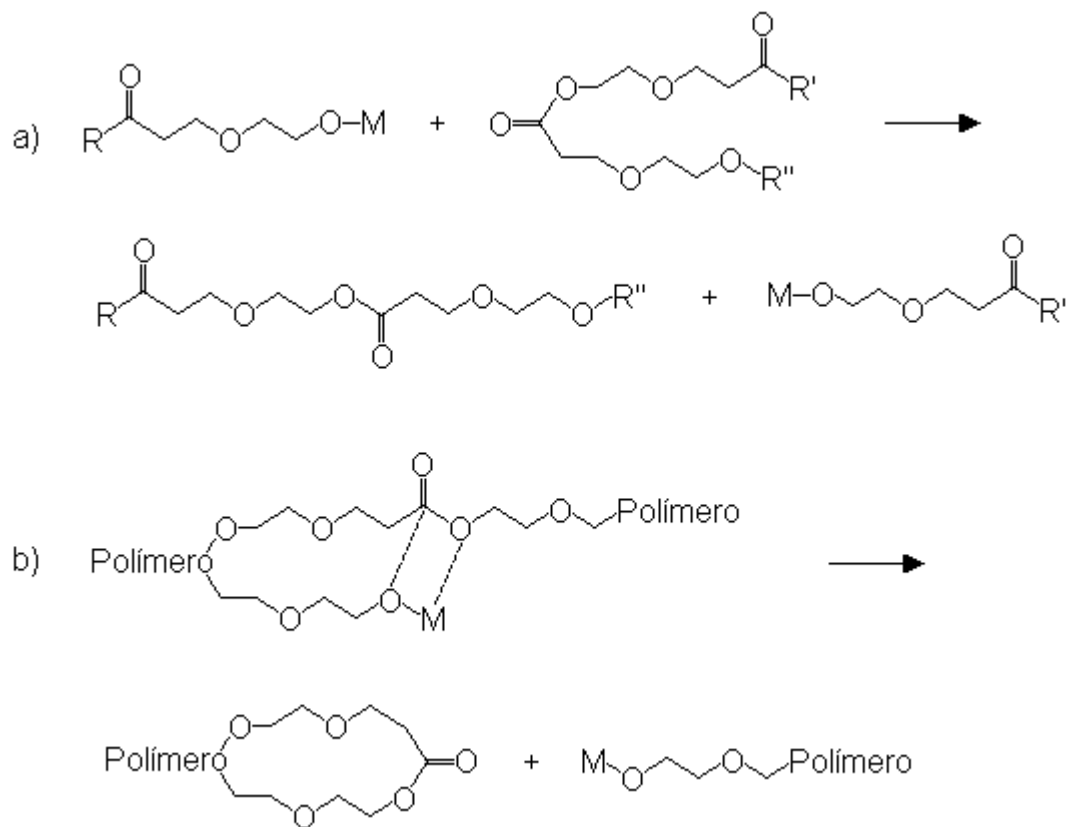
transesterificación y los copolímeros resultantes comúnmente tienen una microestructura aleatoria.³¹ El Esquema 5 presenta el equilibrio del catalizador y un alcohol.



Esquema 5. Equilibrio del 2-etilhexanoato de estaño (II).

4.2.3.1 REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

Es sabido que el catalizador o iniciador empleado en la polimerización por el mecanismo de coordinación-inserción causa reacciones de transesterificación a temperaturas elevadas o largos tiempos de reacción.³² Existen dos tipos de reacciones laterales. Las reacciones de transesterificación intermolecular previenen la formación de copolímeros en bloque, esto es, modifican las secuencias estructurales de los mismos. Las reacciones de transesterificación intramolecular o *back-biting* causan la formación de oligómeros cíclicos. Ambos tipos de reacciones de transesterificación amplían las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros.³³ El Esquema 6 muestra los tipos de reacciones de transesterificación.



Esquema 6. Reacciones de transesterificación: a) intermolecular y b) intramolecular.

Las variables que influyen sobre el número de transesterificaciones son la temperatura, el tiempo de reacción, el tipo de catalizador o iniciador y la concentración del mismo.³⁴ Sin embargo, la configuración de la lactida también influye en la cantidad de las reacciones de transesterificación que toman lugar durante la polimerización. La contribución de los procesos de transesterificación en el caso de la D,L-lactida es considerablemente más alta que para la L-lactida. La diferencia en el número de reacciones laterales se atribuye en parte a la rigidez de la cadena polimérica. La poli(D,L-lactida) es más flexible en comparación con la poli(L-lactida) debido a los bloques de lactida atáctica.³⁵

4.2.3.2 COPOLÍMEROS

La copolimerización de monómeros apropiados es la estrategia más utilizada para variar las propiedades de un polímero. A diferencia de los homopolímeros, la caracterización de los copolímeros involucra tres variables importantes: la estructura del comonómero, la composición molar del copolímero y la secuencia de ambos bloques.

La estructura del comonomero es conocida usualmente por el investigador. Sin embargo, se puede determinar fácilmente por la técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono trece (^1H , ^{13}C NMR). Los comonomeros más utilizados en las copolimerizaciones de la L-lactida o la D,L-lactida son la glicolida y la ϵ -caprolactona. La incorporación de la glicolida aumenta la rapidez de la degradación hidrolítica, lo que es deseado comúnmente cuando los copolímeros son utilizados como vehículos en la liberación controlada de fármacos. Por otra parte, la incorporación de ϵ -caprolactona reduce la rapidez de la degradación y disminuye la temperatura de transición vítrea. De este modo, la lactona incrementa la flexibilidad de las películas o fibras de copolímero.¹⁷

La composición molar de los copolímeros se puede determinar por la espectroscopia ^1H NMR. No obstante, los métodos cromatográficos o la espectroscopia de masa se pueden aplicar una vez que se complete la hidrólisis. La composición molar de los copolímeros no es idéntica a la relación de alimentación de ambos monómeros. La composición y la relación de alimentación serán iguales cuando la conversión de ambos monómeros sea de 100% o cuando ambos monómeros tengan las mismas reactividades. La glicolida es más reactiva que las lactidas a pesar del iniciador y del mecanismo de reacción involucrado en la copolimerización.³⁶

Las secuencias de las lactidas y los comonomeros se pueden caracterizar por espectroscopia ^{13}C NMR de las señales del grupo CO, las cuales son particularmente sensibles a cambios estructurales y conformacionales en sus vecindarios.³⁷

Los copolímeros en bloque de L-lactida son normalmente cristalinos. El comportamiento de la cristalización es mejor caracterizado por la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los copolímeros al azar son usualmente amorfos y de gran interés como películas transparentes o como matriz para sistemas de liberación de fármacos.¹⁷

Los copolímeros de ϵ -caprolactona y D-lactida tienen una morfología específica. La reducción de la cristalinidad del polímero debida a la lactida y la disminución de la temperatura de transición vítrea causada por la lactona dan como resultado que estos polímeros se degraden mucho más rápido que los homopolímeros de sus componentes. La degradación *in vivo* de la poli(D-lactida) es 2.8 veces más rápida que la degradación de la poli(ϵ -caprolactona) bajo las mismas condiciones.³⁸ Esto significa que la poli(ϵ -caprolactona) tiene un tiempo de degradación largo, lo cual normalmente es una desventaja en aplicaciones médicas.

Se han sintetizado copolímeros en forma de estrella con el objetivo de producir polímeros con nuevas propiedades mecánicas y térmicas, así como nuevos perfiles de degradación. Se puede obtener una arquitectura en forma de estrella utilizando un coiniciador multifuncional. Por ejemplo, el pentaeritritol y un

catalizador inician la polimerización por apertura de anillo de los monómeros adecuados.¹⁶

4.3 ELASTÓMEROS BIODEGRADABLES

Los elastómeros biodegradables tienen un buen número de aplicaciones como biomateriales. Los usos incluyen sistemas para la regeneración de tejido suave *in vivo* o *in vitro*⁶ y sistemas para la liberación localizada de fármacos.⁷

Los elastómeros biodegradables se pueden preparar como termoplásticos o como termofijos. Los elastómeros termoplásticos presentan dominios cristalinos los cuales se hidrolizan mucho más lento que las regiones amorfas. Por lo tanto, estos polímeros se degradan de manera heterogénea, lo cual puede ser una desventaja debido a que la red del elastómero experimenta una pérdida no lineal de resistencia durante la degradación. Esta pérdida de resistencia conduce a una falla mecánica antes de que una cantidad grande del material se haya degradado y la forma tridimensional de la red cambia durante toda la degradación.³⁸ Por el contrario, los elastómeros termofijos son amorfos. Esto es deseable porque los polímeros proporcionan una pérdida lineal de resistencia con el tiempo y mantienen la estabilidad de su forma.⁹

Un método usado recientemente para producir elastómeros termofijos es la síntesis de copolímeros de ϵ -caprolactona y D,L-lactida en forma de estrella que contengan un grupo aciloilo terminal. Esto se logra por medio de una reacción del cloruro de aciloilo con los grupos hidroxilos terminales de los prepolímeros, en presencia de un catalizador. De esta manera, los precursores de los elastómeros son preparados conteniendo porciones fotosensibles que, en presencia de un fotoiniciador, experimentan polimerización por radicales libres con exposición a luz ultravioleta o visible. Esta fotopolimerización posee algunas ventajas. Por ejemplo, la red polimérica se puede formar a temperatura ambiente cuando es mezclada con terapéuticos termosensibles tales como las proteínas, además de que el proceso ocurre rápidamente. Estos elastómeros muestran variaciones en sus propiedades mecánicas dependiendo del peso molecular del prepolímero en forma de estrella cuando se analizan en pruebas mecánicas de tensión. Amsden et. al., observaron que conforme disminuye el peso molecular del precursor, los elastómeros cambian de un material altamente extensible pero blando, a un elastómero duro. Esto es, el elastómero preparado del copolímero con el menor peso molecular exhibió un comportamiento casi Hookeano hasta la falla, mientras que el elastómero del precursor con el mayor peso molecular presentó un comportamiento clásico de hule.¹⁰

Un procedimiento alternativo para sintetizar elastómeros termofijos consiste en aprovechar el carácter viviente de la polimerización por apertura de anillo. Esta ventaja puede ser aprovechada para entrecruzar el copolímero en forma de estrella por medio de una reacción posterior con una dilactona. Una de las principales conclusiones de ese trabajo fue que el método de entrecruzamiento

produce regiones de alta densidad de entrecruzamiento, compuestas de la dilactona unida con la ϵ -caprolactona, enlazando regiones de copolímero no entrecruzado en forma de estrella. Estos elastómeros fueron sometidos a pruebas mecánicas de extensión uniaxial, las cuales revelaron que los materiales tuvieron un comportamiento casi Hookeano durante la extensión, sin mostrar alguna señal de endurecimiento de la deformación. Conforme se incrementó el peso molecular de los precursores en forma de estrella, los elastómeros se volvieron más blandos (el módulo de Young, E , decreció), más extensibles (la deformación final, ϵ_b , aumentó), y menos capaces de resistir el esfuerzo. Por otra parte, los autores de ese trabajo también demostraron que es posible manipular las propiedades mecánicas de los elastómeros variando la composición monomérica mientras se mantiene constante el peso molecular de los precursores. Para un peso molecular constante de los prepolímeros, los módulos de Young de los elastómeros son todos esencialmente constantes. Sin embargo, conforme el contenido de ϵ -caprolactona decreció, el esfuerzo final (σ_b) y ϵ_b aumentaron. Esto significa que el elastómero se volvió más fuerte y más elástico conforme aumentó el contenido de D,L-lactida.¹¹

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Diseño de experimento

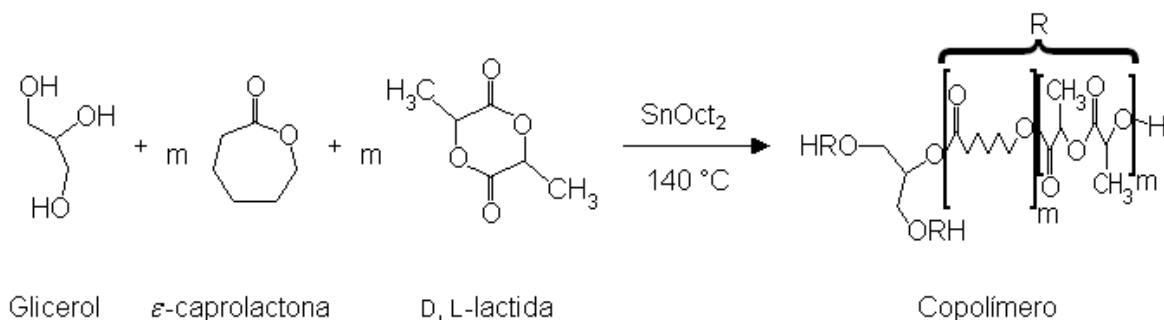
La producción de los materiales elastoméricos biodegradables comenzó por la síntesis de los copolímeros de ϵ -caprolactona y D,L-lactida en forma de estrella. Las series de experimentos de los copolímeros constaron de tres diferentes pesos moleculares teóricos y tres composiciones monoméricas distintas. Por medio de una reacción de entrecruzamiento de los copolímeros precursores y los clorosilanos (tetracloruro de silicio y diclorometilsilano, respectivamente), se produjeron los materiales elastoméricos.

5.2 Materiales

Los monómeros empleados fueron la D,L-lactida (Purac) y la ϵ -caprolactona (Fluka, $\geq 99\%$). Esta última fue secada en alúmina antes de ser utilizada en la reacción de copolimerización. Se realizó una disolución del iniciador, 2-etilhexanoato de estaño (II) (Sigma-Aldrich, $\sim 95\%$), en tolueno anhidro con una concentración 0.0117 M. El propano-1,2,3-triol anhidro (Fluka, $\geq 99.5\%$) fue utilizado como coiniciador. Los disolventes, el cloruro de metileno grado reactivo analítico (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) y el tolueno anhidro (Sigma-Aldrich, 99.8%), fueron secados en hidruro de calcio y destilados previo a su uso. Los silanos empleados fueron el diclorometilsilano (Sigma-Aldrich, 99%) y el tetracloruro de silicio (Sigma-Aldrich, $\geq 99.998\%$) que fue utilizado de una disolución en tolueno 2.5 M. La trietilamina (Sigma-Aldrich, 99.5%) y el metanol grado Q. P., fueron ocupados tal y como se recibieron.

5.3 Copolimerización

Se realizó la síntesis de copolímeros de ϵ -caprolactona y D,L-lactida en masa por el mecanismo de coordinación-inserción. Este tipo de polimerización requiere de un iniciador (octoato de estaño, SnOct_2) y un coiniciador (glicerol) que es el encargado de controlar el peso molecular de los copolímeros. El Esquema 7 presenta la reacción de copolimerización.

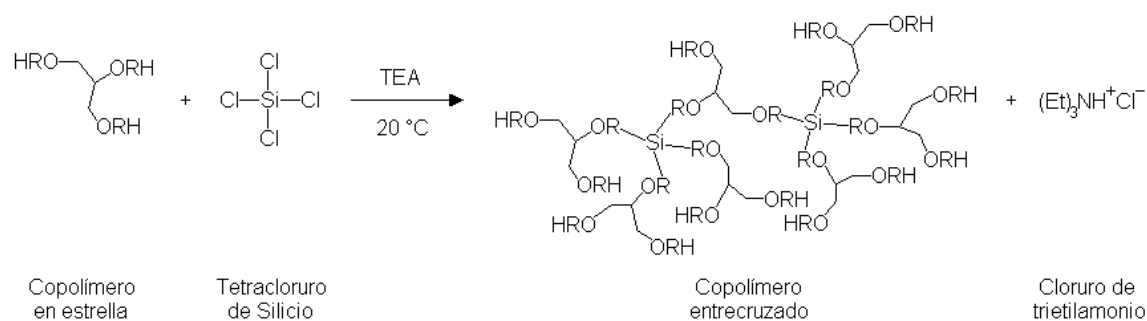


Esquema 7. Reacción de copolimerización.

Es importante señalar que esta reacción requiere de un manejo muy cuidadoso de los reactivos. Tanto el material como el sistema de reacción deben estar libres de agua, ya que su presencia puede detener el crecimiento de las moléculas de polímero.

5.4 Reacción de Entrecruzamiento

Los copolímeros sintetizados son polímeros en forma de estrella. Estos materiales son polímeros ramificados que consisten en tres cadenas lineales enlazadas a un núcleo central. La manera en que se producen los materiales entrecruzados involucra una reacción de entrecruzamiento del copolímero en forma de estrella con un agente entrecruzante. Los extremos de cada rama del polímero en forma de estrella pueden reaccionar con el agente entrecruzante. El Esquema 8 muestra la reacción de entrecruzamiento.



Esquema 8. Reacción de entrecruzamiento.

5.5 Procedimiento de Síntesis

Las polimerizaciones se realizaron en matraces de vidrio de 25 mL. Los monómeros de D,L-lactida (1.80 g, 12.5 mmol) y ϵ -caprolactona (1.42 g, 12.5 mmol) se introducen al matraz junto con un agitador magnético necesario para mantener la mezcla homogénea. Posteriormente, se acopló el matraz a un tubo conector cuyo extremo superior es sellado con un tapón de hule. Una vez cerrado el sistema de reacción, por medio de una aguja conectada a la línea del tanque de nitrógeno, se hace pasar el gas para liberar el reactor de la humedad contenida en el aire, la cual no es deseable en la reacción y además conseguir una atmósfera inerte en el sistema. El tapón de hule sirvió para agregar de manera secuencial el 2-etilhexanoato de estaño 0.0117 M en tolueno (2.13 mL, 0.025 mmol) y el glicerol (0.11 g, 1.25 mmol), con la ayuda de dos jeringas de precisión. Aquí cabe señalar que el SnOct₂ se agregó disuelto en tolueno, por lo que en los primeros instantes de la reacción se evaporó el disolvente en su totalidad.

La polimerización se llevó a cabo a 140 °C utilizando una parrilla de calentamiento y un baño con aceite de silicón. Una vez que el termómetro introducido en el baño mostró la temperatura deseada se sumergió el reactor dentro del mismo. Ya fundidos los monómeros, evaporado el tolueno y de nueva cuenta purgado el reactor comenzó el tiempo de reacción. La copolimerización se efectuó bajo agitación continua. La Figura 1 presenta el sistema de reacción y sus componentes.

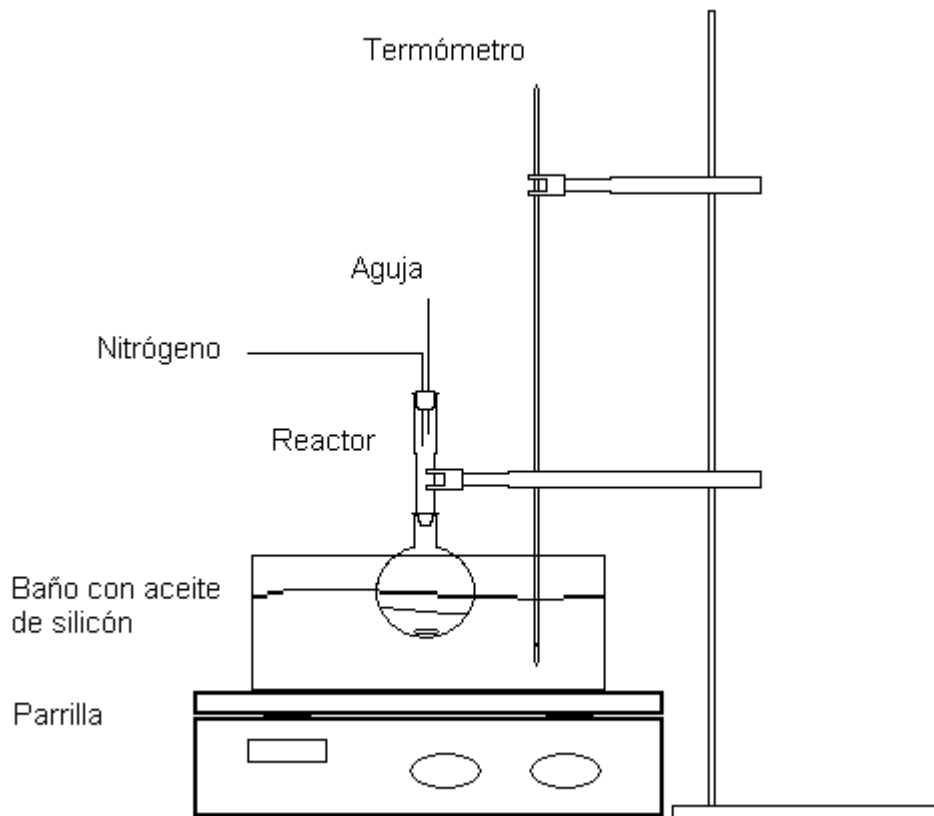


Figura 1. Sistema de reacción para la síntesis de los copolímeros.

Después de 24 horas se retiró el reactor del baño de aceite de silicón y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El siguiente paso consistió en disolver la mezcla que se encontraba dentro del reactor utilizando tolueno (6 mL) para obtener el copolímero y continuar con la reacción de entrecruzamiento.

5.6 Método de Entrecruzamiento

La reacción de entrecruzamiento se realizó una vez que el copolímero se disolvió en su totalidad. El copolímero (1.0 g) se introdujo en un tubo de ensaye, se agregó la trietilamina (TEA) estequiométrica para neutralizar el ácido clorhídrico (HCl) que se libera en la reacción de entrecruzamiento y se introdujo un agitador magnético para mantener la mezcla homogénea. En seguida, el tubo se selló con un tapón de hule y se purgó con nitrógeno seco.

El siguiente paso consistió en agregar el silano, diclorometilsilano o tetracloruro de silicio, necesario para entrecruzar la cantidad inicial de polímero. El silano contenido en una jeringa y por medio de una aguja lo suficientemente larga para llegar al seno de la disolución se agregó de manera rápida y en una sola

inyección. Esto se realizó para asegurar que el agente entrecruzante reaccionara en su totalidad, ya que éste es susceptible a reaccionar con la humedad del aire incluso antes de reaccionar con el polímero. Las condiciones para el entrecruzamiento fueron de 1 h a 20 °C. Concluido el tiempo, se obtuvo un producto que fue lavado y filtrado con tolueno para remover los remanentes de monómero, copolímero y silano sin reaccionar, así como la trietilamina. La Figura 2 muestra el sistema utilizado para realizar la reacción de entrecruzamiento de los copolímeros.

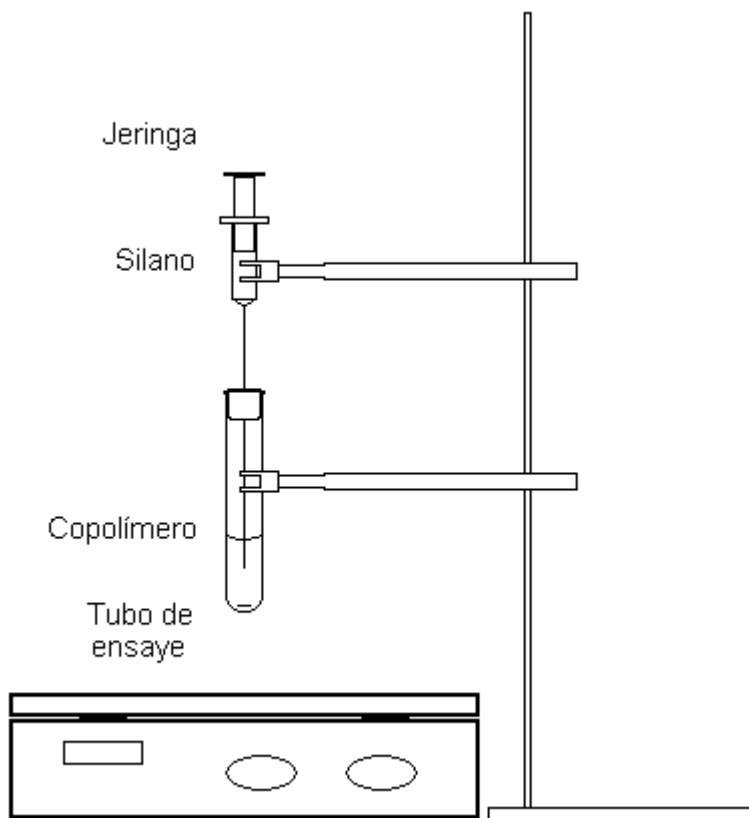


Figura 2. Sistema de la reacción de entrecruzamiento.

Posteriormente, se llevó a cabo la extracción Soxhlet del producto a reflujo con diclorometano durante una hora. El material fue contenido en un cono de papel filtro. La extracción se realizó con el objeto de medir el contenido de solubles del material entrecruzado (fracción de sol.). Después del tiempo de extracción, el cono se retiró del Soxhlet y se colocó dentro de la estufa conectada a la línea de vacío, una temperatura de 40 °C para que el producto fuera secado. La Figura 3 presenta el equipo de extracción Soxhlet utilizado.

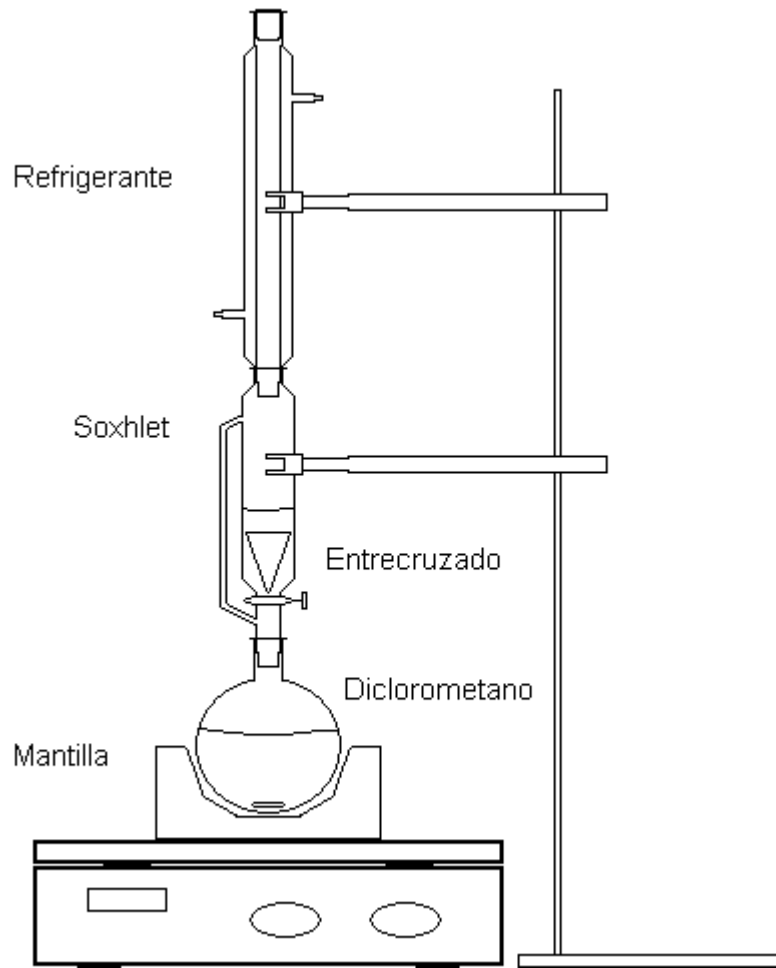


Figura 3. Equipo de extracción Soxhlet.

5.7 Caracterización

5.7.1 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los copolímeros sintetizados fueron caracterizados por la técnica de cromatografía de permeación en gel. Se usó un detector diferencial de índice de refracción acoplado al cromatógrafo. Ambos permiten conocer la distribución de pesos moleculares, además de calcular el peso molecular promedio número (M_n), el peso molecular promedio peso (M_w) y el índice de polidispersidad (PDI). Los cálculos están referidos a una curva de calibración constituida por estándares de poliestireno de diferentes pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares estrechas.

Las muestras de los polímeros se prepararon en disoluciones de tetrahidrofurano (2.4 mg/mL) y se utilizaron filtros de membrana de teflón de 0.20 μm para separar alguna posible impureza. Las disoluciones filtradas se colocaron en viales dentro del cromatógrafo de líquidos HP 1090 equipado con una columna empacada de poliestireno entrecruzado (Plgel 5 μm) cuya fase móvil fue tetrahidrofurano con un flujo de 1.0 mL/min y la temperatura de 35 °C.

5.7.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los copolímeros y los materiales entrecruzados fueron caracterizados por calorimetría diferencial de barrido. Aproximadamente 9.0 mg de polímero se colocaron sobre una charola de aluminio junto a una celda vacía de referencia dentro de la cámara de calentamiento. Para realizar las mediciones, el procedimiento que se llevó cabo es el siguiente: primero, se enfrió la muestra con nitrógeno líquido hasta -100 °C; luego, se calentó a razón de 10 °C/min hasta 180 °C; en seguida, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se agregó nitrógeno líquido para ser enfriado hasta la temperatura de -100 °C; por último, se calentó utilizando la misma rampa hasta 180 °C. Las corridas se realizaron en un calorímetro Du Pont 910. Los resultados reportados corresponden a la segunda corrida.

5.7.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H NMR)

La resonancia magnética nuclear de protón se realizó en un espectrómetro Varian de 300 MHz y se utilizó como referencia tetrametilsilano (TMS). Esta técnica se utilizó para conocer la concentración de monómeros incorporados al polímero y la fracción de grupos lactilos terminales en las cadenas de los polímeros. Las muestras fueron preparadas en disoluciones de 20 mg/mL en cloroformo deuterado (DCCl_3).

5.7.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier se realizó en película (copolímeros) y en pastilla de bromuro de potasio espectroscópico (polímeros entrecruzados). El intervalo de observación fue de 4000 a 400 cm^{-1} . El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de infrarrojo Perkin-Elmer 1605.

6. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Cromatografía de Permeación en Gel

La primera etapa del desarrollo experimental consistió en realizar la síntesis de los polímeros biodegradables por el mecanismo de coordinación-inserción, buscando controlar el peso molecular de los materiales, tomando como referencia uno de los métodos reportados en la literatura.^{10, 11} La producción de los copolímeros de ϵ -caprolactona (CL) y D,L-lactida (LA) con composición equimolar se efectuó por triplicado, con el fin de verificar la reproducibilidad del protocolo de síntesis. La Tabla 1 muestra las condiciones de los polímeros correspondientes a la primera serie de experimentos.

Tabla 1. Serie de experimentos.

Polímero	01PLACL	04PLACL	07PLACL
	02PLACL	05PLACL	08PLACL
	03PLACL	06PLACL	
M_n TEÓRICO (g/mol)	2700	5400	8100
Composición molar agregada LA:CL	50:50	50:50	50:50
Masa LA (g)	1.80	1.80	1.80
Masa CL (g)	1.42	1.42	1.42
Volumen SnOct ₂ (mL) ^a	2.13	2.13	2.13
Volumen glicerol (mL)	0.09	0.06	0.03

^a De una disolución 0.0117 M en tolueno.

A continuación, la Tabla 2 presenta los resultados de cromatografía de permeación en gel (GPC) para los copolímeros antes mencionados. Los resultados corresponden a experimentos diferentes.

Tabla 2. Copolímeros con una composición molar LA:CL 50:50 (teórica).

Polímero	M_n TEÓRICO (g/mol)	M_n GPC (g/mol)	M_w GPC (g/mol)	PDI
01PLACL	2700	3500	4800	1.36
02PLACL	2700	3200	4400	1.35
03PLACL	2700	3200	4500	1.37
04PLACL	5400	5300	7000	1.32
05PLACL	5400	6700	8800	1.30
06PLACL	5400	6500	8900	1.37
07PLACL	8100	8100	11800	1.44
08PLACL	8100	9900	13900	1.39

Los pesos moleculares calculados por cromatografía de permeación en gel de los polímeros 01PLACL, 02PLACL y 03PLACL, aunque difieren del peso molecular teórico, éste es, 15% de diferencia entre el M_n experimental del M_n teórico, tienen prácticamente el mismo peso molecular promedio calculado por GPC, el cual se encuentra alrededor de 3200 g/mol y un índice de polidispersidad de 1.35 (PDI). Esto habla de un buen control sobre el método de síntesis. Los resultados se encuentran referidos a una curva de calibración compuesta por estándares de poliestireno de diferentes pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares estrechas. En uno de los métodos de síntesis utilizados por diversos autores se afirma que durante el tiempo de polimerización de los materiales, una vez que fueron agregadas las cantidades exactas de cada componente y fundida la cantidad de lactida en su totalidad, el reactor permaneció bajo condiciones de vacío.¹⁰ Amsden sintetizó copolímeros con peso molecular teórico de 2700 g/mol y peso molecular medido en GPC de 2734 g/mol, con un índice de polidispersidad de 1.18, una composición molar LA:CL 50:50.¹⁰ La diferencia entre el M_n teórico respecto del M_n experimental es de sólo 1%, lo cual se traduce en un excelente control en el peso molecular de los copolímeros en forma de estrella de tres ramas bajo las condiciones del método de síntesis propuesto por el autor. No obstante, Amsden no menciona los materiales que componen la curva de calibración a la que sus resultados de GPC están referidos. Una diferencia entre el método utilizado por Amsden y el que se utilizó en este trabajo consiste en que el último carece de las condiciones de vacío y quizás este singular cambio en el método de síntesis tenga un efecto sobre el control de los pesos moleculares de los copolímeros.

Para los copolímeros 05PLACL y 06PLACL con el peso molecular teórico de 5400 g/mol, las diferencias del peso molecular promedio número leído de GPC son significativas y difieren más de 1000 g/mol respecto del M_n teórico. Esto corresponde a 17% de diferencia entre el M_n experimental y el M_n teórico. Por otro lado, el polímero 04PLACL tiene el peso molecular experimental (5300 g/mol) más cercano al valor teórico y un índice de polidispersidad de 1.32. Los resultados reportados por Amsden para el mismo peso molecular teórico tienen un valor de

M_n experimental de 5448 g/mol y 1.10 (PDI).¹⁰ Si se comparan los resultados de los dos materiales, las diferencias entre el M_n teórico respecto del M_n experimental son prácticamente las mismas para ambos copolímeros, caso contrario a lo que sucede con los índices de polidispersidad. El resultado reportado por el autor tiene una distribución más estrecha en comparación con el resultado de este trabajo, lo cual puede deberse a reacciones secundarias, reacciones de transesterificación, que reflejan su efecto en una polidispersidad mayor y por lo tanto una distribución ancha.¹⁶ Es bien sabido que en la polimerización por apertura de anillo de lactonas y lactidas el causante de la aparición de reacciones de transesterificación es el catalizador o iniciador utilizado a temperaturas elevadas³² o largos tiempos de reacción.³¹

El material 07PLACL con un peso molecular experimental de 8100 g/mol coincide con el valor de M_n teórico. Por otra parte, el polímero 08PLACL con un M_n experimental de 9900 g/mol difiere en casi 2000 g/mol del peso molecular teórico; esta diferencia representa 18% respecto del valor teórico. En ambos polímeros el M_w se aleja del M_n alrededor de 4000 g/mol, esto significa que los materiales tienen cadenas de polímero más largas en su mayoría y por lo tanto sus distribuciones son anchas, 1.44 y 1.39 para cada copolímero. Estos resultados son comparados una vez más respecto de los obtenidos por Amsden.¹⁰ El autor reporta un M_n experimental de 7926 g/mol y 1.11 (PDI) para el mismo valor de M_n teórico (8100 g/mol). El peso molecular calculado por GPC es, para fines prácticos, el mismo que el M_n teórico mostrando una distribución estrecha, contraria a las distribuciones anchas reportadas en este trabajo que deben su amplitud a las reacciones de transesterificación presentes durante la polimerización.

Aquí cabe recordar que los resultados obtenidos por GPC están referidos a estándares de poliestireno y el uso de una curva de calibración. Es decir, los pesos moleculares calculados por GPC son pesos moleculares aparentes. Agrupando los resultados anteriores, se observa algo importante: conforme se incrementa el peso molecular de los copolímeros el control es más complicado. Esto es, para los polímeros con el menor peso molecular teórico (2700 g/mol) la diferencia entre éste y el M_n experimental es de 15%; para los materiales con un M_n teórico de 5400 g/mol la diferencia es mayor, 17%; y para los copolímeros con el mayor M_n teórico (8100 g/mol) la diferencia es de 18%. Esto significa un incremento en el peso molecular experimental respecto del valor teórico. Aunado a esto, los índices de polidispersidad también aumentan y van de 1.35 para los copolímeros con el menor peso molecular teórico hasta 1.44 para el copolímero con el mayor M_n teórico. Por último, los resultados de la Tabla 2 comprueban que la reproducibilidad de este sistema es relativamente buena.

La siguiente etapa consistió en sintetizar los copolímeros precursores. Las Tablas consecuentes muestran las series de experimentos de los polímeros sintetizados. Cada una de ellas presenta tres diferentes pesos moleculares teóricos y una composición monomérica distinta de las demás, manteniendo en todos los casos la cantidad de iniciador igual a 0.025 mmol de SnOct_2 .

Tabla 3. Polímeros con 50% mol D,L-lactida.

Polímero	15PLACL	16PLACL	17PLACL
M_n TEÓRICO (g/mol)	2700	5400	8100
Composición molar agregada LA:CL	50:50	50:50	50:50
Masa LA (g)	1.80	1.80	1.80
Masa CL (g)	1.42	1.42	1.42
Volumen SnOct ₂ (mL) ^a	2.13	2.13	2.13
Volumen glicerol (mL)	0.09	0.06	0.03

^a De una disolución 0.0117 M en tolueno.

Tabla 4. Polímeros con 75% mol D,L-lactida.

Polímero	09PLACL	10PLACL	13PLACL
M_n TEÓRICO (g/mol)	2700	5400	8100
Composición molar agregada LA:CL	75:25	75:25	75:25
Masa LA (g)	2.70	2.70	2.70
Masa CL (g)	0.71	0.71	0.71
Volumen SnOct ₂ (mL) ^a	2.13	2.13	2.13
Volumen glicerol (mL)	0.09	0.06	0.03

^a De una disolución 0.0117 M en tolueno.

Tabla 5. Polímeros con 25% mol D,L-lactida.

Polímero	11PLACL	12PLACL	14PLACL
M_n TEÓRICO (g/mol)	2700	5400	8100
Composición molar agregada LA:CL	25:75	25:75	25:75
Masa LA (g)	0.90	0.90	0.90
Masa CL (g)	2.13	2.13	2.13
Volumen SnOct ₂ (mL) ^a	2.13	2.13	2.13
Volumen glicerol (mL)	0.09	0.06	0.03

^a De una disolución 0.0117 M en tolueno.

Las Tablas siguientes contienen los resultados de GPC para los nueve copolímeros. Cada una de ellas muestra una composición molar diferente.

Tabla 6. Polímeros con 50% mol D,L-lactida.

Polímero	M_n TEÓRICO (g/mol)	M_n GPC (g/mol)	M_w GPC (g/mol)	PDI
15PLACL	2700	4300	5200	1.21
16PLACL	5400	5700	8300	1.44
17PLACL	8100	10200	12000	1.17

Tabla 7. Polímeros con 75% mol D,L-lactida.

Polímero	M_n TEÓRICO (g/mol)	M_n GPC (g/mol)	M_w GPC (g/mol)	PDI
09PLACL	2700	3700	4600	1.23
10PLACL	5400	6800	8800	1.30
13PLACL	8100	10500	14400	1.36

Tabla 8. Polímeros con 25% mol D,L-lactida.

Polímero	M_n TEÓRICO (g/mol)	M_n GPC (g/mol)	M_w GPC (g/mol)	PDI
11PLACL	2700	4200	5400	1.28
12PLACL	5400	6300	8500	1.34
14PLACL	8100	11200	15000	1.33

Como se puede observar, en todos los copolímeros el peso molecular teórico difiere del peso molecular obtenido por la técnica de GPC. Estas diferencias pueden deberse a la curva de calibración utilizada y a la diferencia del volumen hidrodinámico entre el poliestireno y los copolímeros. Por otra parte, el glicerol (coincidiador) determina el peso molecular de los materiales: la mayor cantidad de cocatalizador corresponde al menor peso molecular del polímero.² Esto tiene una relación directa con el tipo de polimerización por apertura de anillo vía el mecanismo de coordinación-inserción al cual frecuentemente se refieren muchos autores como pseudo-aniónico, considerado un sistema de carácter viviente.^{39, 40} Cabe aclarar que el glicerol fue empleado sin alguna purificación previa a la síntesis.

En todos los casos, la distribución de pesos moleculares fue monomodal, lo cual indica que los copolímeros precursores no mostraron indicios de

homopolimerización.⁴¹ Prueba de ésto es la Figura 4 que presenta los cromatogramas de los polímeros 15PLACL, 09PLACL y 11PLACL con pesos moleculares promedio y polidispersidades muy similares entre ellos. Esto habla de un buen control de la copolimerización sin importar la composición molar del copolímero en particular.

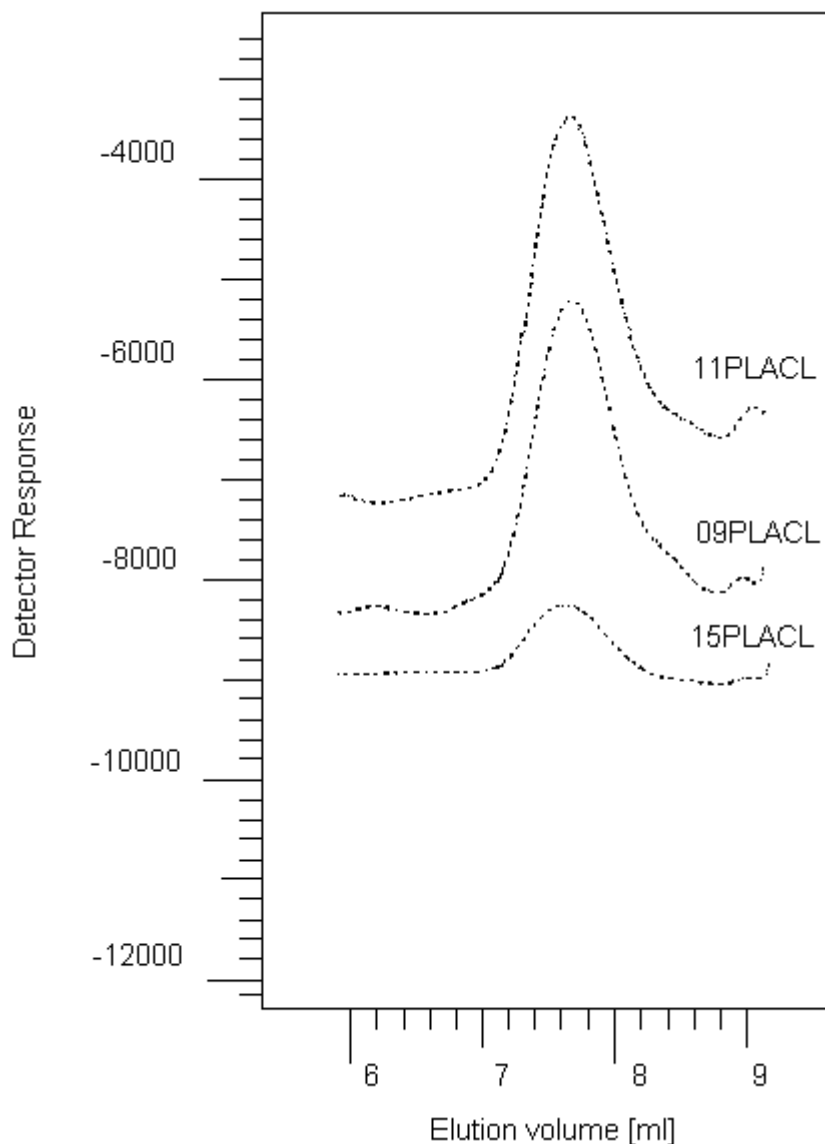


Figura 4. Cromatogramas de los copolímeros 15PLACL (M_n GPC = 4300 g/mol), 09PLACL (M_n GPC = 3700 g/mol) y 11PLACL (M_n GPC = 4200 g/mol).

Un suceso interesante se observa en los siguientes copolímeros. Los materiales 15PLACL (M_n = 4300 g/mol y 1.21 PDI) y 11PLACL (M_n = 4200 g/mol y 1.28 PDI) tienen composiciones molares LA:CL iguales a 50:50 y 25:75, respectivamente. Los polímeros 10PLACL (M_n = 6800 g/mol y 1.30 PDI) y 12PLACL (M_n = 6300 g/mol y 1.34 PDI) tienen relaciones molares LA:CL de 75:25 y 25:75,

respectivamente. Los cuatro materiales muestran una tendencia clara: conforme disminuye la cantidad de lactida en el polímero, los índices de polidispersidad aumentan. Esto se debe a la configuración de los monómeros, la cual influye en la cantidad de reacciones de transesterificación que toman lugar durante la polimerización.³⁵ La contribución de los procesos de transesterificación en el caso de la D,L-lactida es considerablemente más alta que la observada para la L-lactida.¹⁶ La diferencia en el número de reacciones secundarias fue atribuida en parte a la rigidez de la cadena polimérica. La poli(D,L-lactida) es más flexible que la poli(L-lactida) debido a los bloques de lactida atáctica.¹⁶ Continuando con las comparaciones entre los homopolímeros, es bien sabido que la poli(L-lactida) y la poli(ϵ -caprolactona) son ambos polímeros semicristalinos con propiedades fisicoquímicas que difieren entre sí. La poli(L-lactida) tiene mayor resistencia a la tracción (65 Mpa) y menor elongación (5%) que la poli(ϵ -caprolactona) (20 Mpa y 700%).¹² De los datos anteriores se deduce que la cadena polimérica de la poli(ϵ -caprolactona) es todavía más flexible en comparación con la correspondiente a la poli(D,L-lactida). Esto sugiere que conforme se incrementa el contenido de ϵ -caprolactona, mayor será el número de reacciones de transesterificación que tendrán lugar durante la polimerización.

No sucede lo mismo para los copolímeros de mayor peso molecular, 17PLACL (M_n de 10200 g/mol y 1.17 PDI) y 13PLACL (M_n de 10500 g/mol y 1.36 PDI) con relaciones molares LA:CL iguales a 50:50 y 75:25, respectivamente. Si se hace la comparación antes descrita, estos materiales presentan un efecto contrario. Ésto se debe al bajo índice de polidispersidad que presenta el polímero 17PLACL, este material muestra una distribución estrecha respecto del copolímero 13PLACL. Se considera un caso particular ya que en general se encontraron distribuciones amplias, prueba de que ocurrieron reacciones de transesterificación durante la polimerización, como se había observado en la primera serie de experimentos (Tabla 2).

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protón

El análisis de los copolímeros por resonancia magnética nuclear de protón (^1H NMR) sirve para determinar la composición monomérica real y la naturaleza del grupo terminal de las cadenas poliméricas. Las Tablas 9 y 10 muestran la asignación de los picos de los espectros de ^1H NMR.^{42, 43, 44}

Tabla 9. Señales de hidrógeno de ^1H NMR de los componentes de la ϵ -caprolactona.

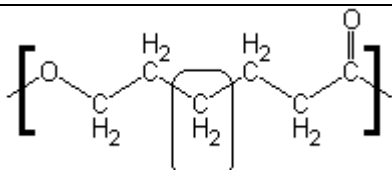
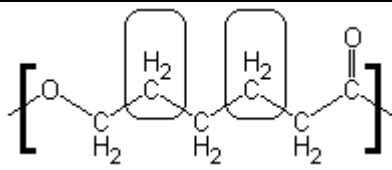
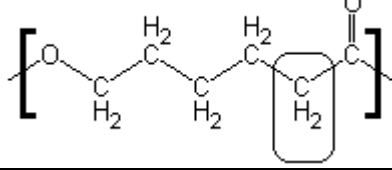
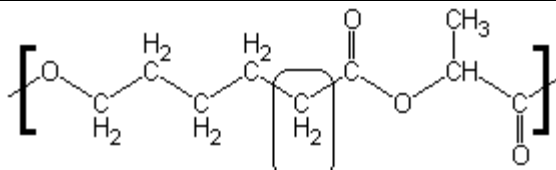
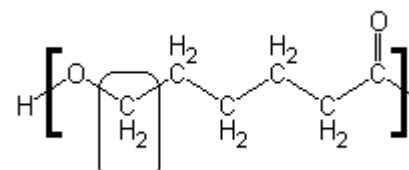
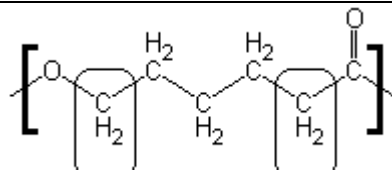
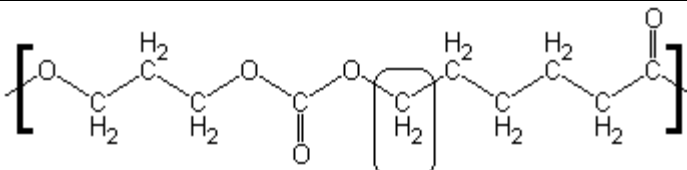
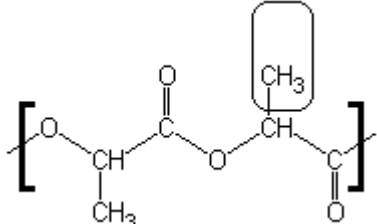
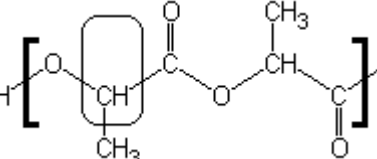
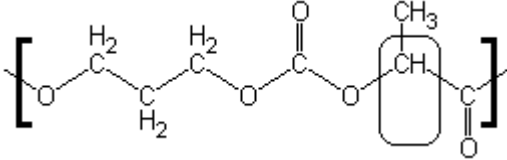
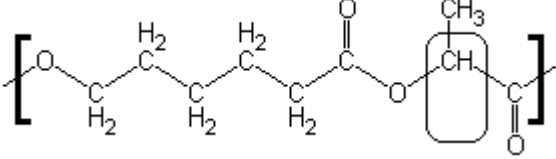
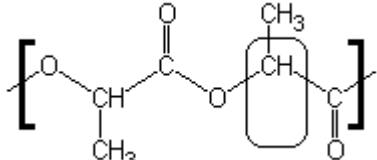
No.	PCL	Asignación	δ_{H} (ppm)
1		Bloque de CL	1.32
2		Bloque de CL	1.57
3		Bloque de CL	2.24
4		Transesterificación	2.31–2.32
5		CL terminal	3.65
6		Bloque de CL	3.98
7		Transesterificación	4.03–4.05

Tabla 10. Señales de hidrógeno de ^1H NMR de los componentes de la D,L-lactida.

No.	PLA	Asignación	δ_{H} (ppm)
8		Bloque de LA	1.46–1.50
9		LA terminal	4.35
10		Transesterificación	4.95–4.97
11		Transesterificación	4.99–5.01
12		Bloque de LA	5.08

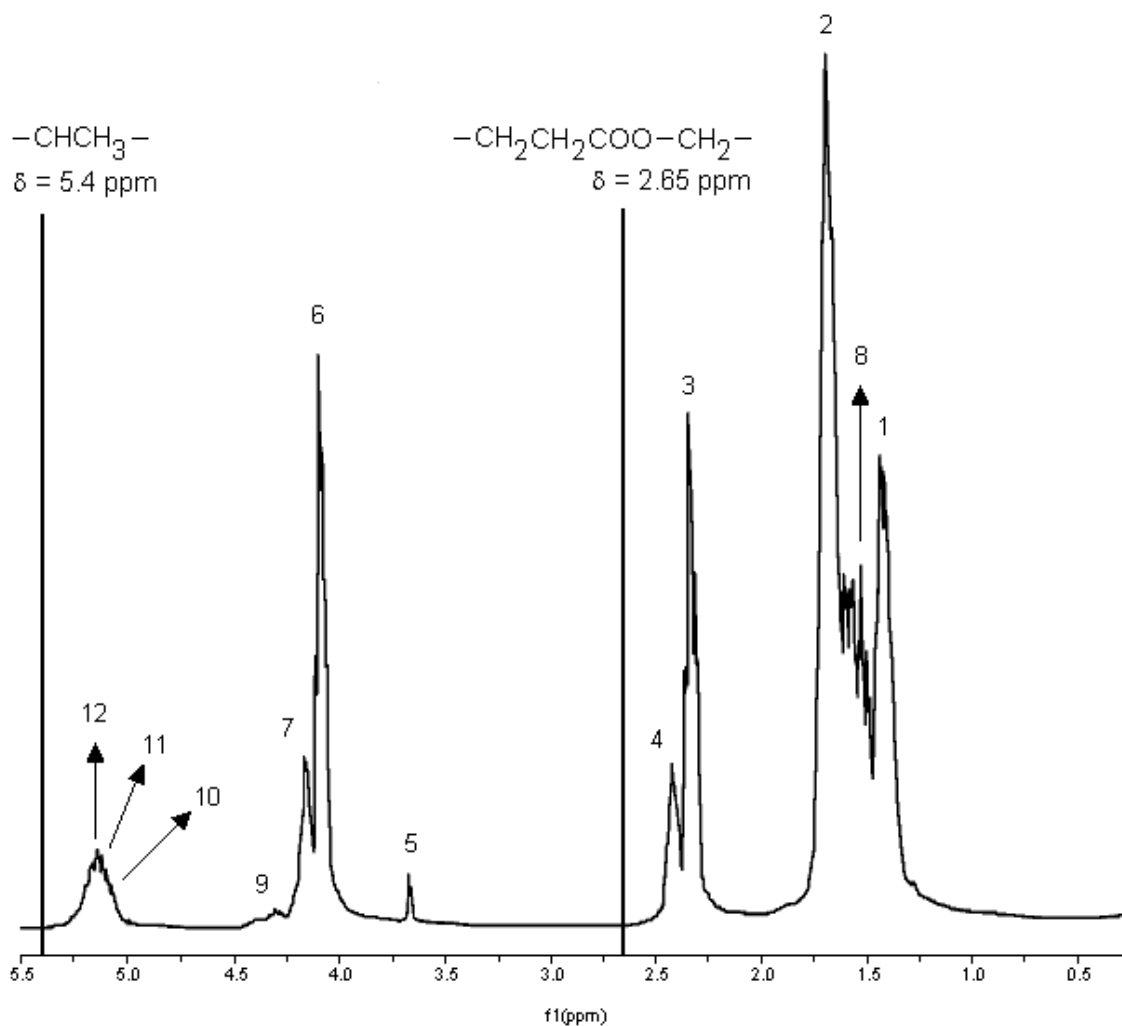


Figura 5. Espectro ^1H NMR del copolímero 14PLACL, LA:CL 20:80.

Los picos de las señales δ_{H} (ppm) = 2.31–2.32 (4), 4.03–4.05 (7), 4.95–4.97 (10) y 4.99–5.01 (11) en la Figura 5 indican que ocurrió transesterificación durante la polimerización, lo cual debe resultar en un copolímero al azar.⁴¹

Ambos monómeros participan en las reacciones de transesterificación durante la copolimerización. Sin embargo, la rapidez de transesterificación resultó mayor con la ϵ -caprolactona, lo que causó incremento en la polidispersidad.

El cálculo de las composiciones molares reales de los copolímeros se realizó seleccionando una señal de hidrógeno de cada uno de los bloques de la ϵ -caprolactona y la D,L-lactida, respectivamente. La Figura 6 ilustra los protones elegidos para este cálculo.

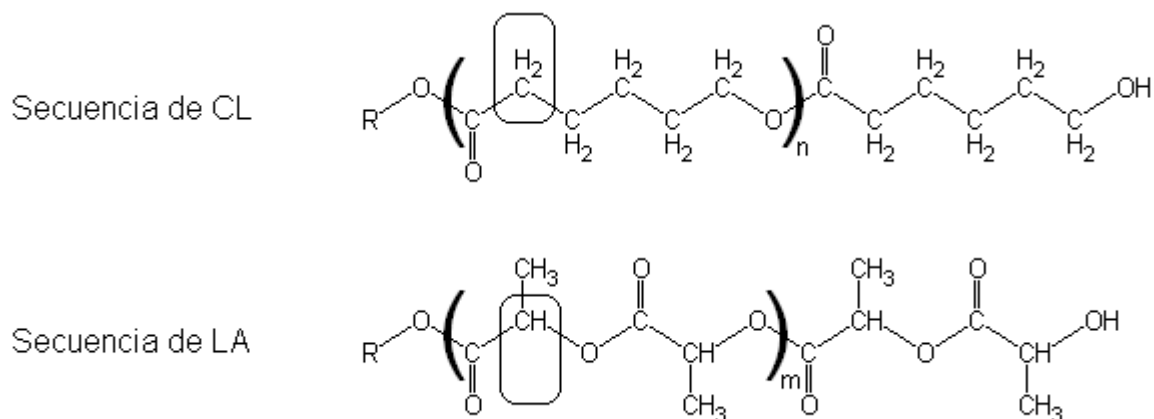


Figura 6. Estructuras de los bloques de CL y LA.

Los protones indicados correspondientes a la secuencia de CL tienen dos posibles asignaciones, las cuales se muestran en la Tabla 9 y pertenecen a los picos de las señales δ_H (ppm) = 2.24 (3) y 2.31–2.32 (4). Por otro lado, el protón señalado en la secuencia de LA tiene tres asignaciones diferentes, las cuales conciernen a las señales δ_H (ppm) = 4.95–4.97 (10), 4.99–5.01 (11) y 5.08 (12), presentadas en la Tabla 10. Así pues, el cálculo de las composiciones molares reales se efectuó utilizando las siguientes ecuaciones:¹¹

$$CL = \frac{A_{\delta_H = 2.24} + A_{\delta_H = 2.31}}{(A_{\delta_H = 2.24} + A_{\delta_H = 2.31}) + (A_{\delta_H = 4.95} + A_{\delta_H = 4.99} + A_{\delta_H = 5.08})} \cdot 100 \quad (1)$$

$$LA = \frac{A_{\delta_H = 4.95} + A_{\delta_H = 4.99} + A_{\delta_H = 5.08}}{(A_{\delta_H = 2.24} + A_{\delta_H = 2.31}) + (A_{\delta_H = 4.95} + A_{\delta_H = 4.99} + A_{\delta_H = 5.08})} \cdot 100 \quad (2)$$

donde A es el área bajo el pico de la señal del protón respectiva. Cabe aclarar que las señales de hidrógeno utilizadas para el cálculo se encuentran en términos de las unidades monoméricas de ϵ -caprolactona y D,L-lactida, respectivamente.

La fracción del grupo lactilo terminal fue calculada de acuerdo a la siguiente ecuación:¹¹

$$LA_{\text{TERMINAL}} = \frac{A_{\delta_H = 4.35}}{A_{\delta_H = 3.65} + A_{\delta_H = 4.35}} \quad (3)$$

donde las señales δ_H (ppm) = 3.65 (5) y 4.35 (9) son las asignaciones respectivas de los protones de ϵ -caprolactona y D,L-lactida terminales.¹¹ La Tabla 11 presenta los resultados de la composición molar real y la fracción de lactida terminal.

Tabla 11. Composiciones molares reales y fracciones de lactida terminal.

Polímero	LA:CL alimentada	LA:CL ¹ H NMR	LA/CL experimental	Fracción de LA terminal
09PLACL	75:25	69:31	2.22	0.87
10PLACL	75:25	69:31	2.22	0.83
13PLACL	75:25	69:31	2.22	0.94
11PLACL	25:75	19:81	0.23	0.78
12PLACL	25:75	19:81	0.23	0.72
14PLACL	25:75	20:80	0.25	0.93
15PLACL	50:50	43:57	0.75	0.90
16PLACL	50:50	44:56	0.78	0.96
17PLACL	50:50	51:49	1.04	0.97

Los espectros ¹H NMR de los copolímeros de la Tabla 11 no muestran señales pertenecientes a los monómeros de D,L-lactida ($-\text{CHCH}_3-$, $\delta_H = 5.4$ ppm) y ϵ -caprolactona ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-\text{CH}_2-$, $\delta_H = 2.65$ ppm) que quedaron sin reaccionar (Figura 5).¹¹

Las composiciones molares reales de los copolímeros difieren de los valores teóricos en un 5–7%. Estos resultados reflejan una mayor incorporación de la ϵ -caprolactona en comparación con la D,L-lactida, sin importar la composición molar alimentada de la cual se trate.

Los copolímeros 09PLACL, 10PLACL y 13PLACL tienen pesos moleculares experimentales iguales a 3700, 6800 y 10500 g/mol, respectivamente. Estos polímeros tienen exactamente la misma composición molar real LA:CL 69:31. No obstante, los porcentajes de lactida terminal de estos materiales difieren entre cada uno de ellos. De acuerdo con estos resultados, surge cierta particularidad: el copolímero 13PLACL que tiene el mayor peso molecular presenta el porcentaje de lactida terminal más grande.

Los polímeros 11PLACL, 12PLACL y 14PLACL con pesos moleculares de 4200, 6300 y 11200 g/mol, respectivamente, comparten la misma composición molar real LA:CL 19:81. En cuanto a los resultados de los porcentajes de lactida terminal de estos materiales se observan dos aspectos. El primero, los copolímeros 11PLACL y 12PLACL tienen porcentajes de lactida terminal iguales a 78% y 72%, respectivamente. Estos resultados son considerados bajos pero se deben a la cantidad de lactida en las cadenas poliméricas (19% mol de D,L-lactida). Respecto al segundo aspecto, se observa un efecto similar al observado en los polímeros

del párrafo anterior. El copolímero 14PLACL con el mayor peso molecular tiene el porcentaje más grande de lactida terminal.

Por otra parte, los polímeros 15PLACL, 16PLACL y 17PLACL con pesos moleculares experimentales de 4300, 5700 y 10200 g/mol, respectivamente, presentan altos porcentajes de lactida terminal, de 90–97%. En este caso, el aumento en el peso molecular no altera en gran medida el porcentaje de lactida terminal de los materiales.

Los copolímeros 13PLACL, 14PLACL y 17PLACL tienen pesos moleculares experimentales iguales a 10500, 11200 y 10200 g/mol, respectivamente. La variable que los diferencia es su composición molar. Para ellos, el porcentaje de cadenas terminadas en lactida es alto incluso para el polímero con la menor cantidad de lactida (14PLACL con 20% mol de D,L-lactida). Esto significa que no importando la composición molar del material de la que se trate, los grupos terminales de los copolímeros son esencialmente lactilos.

Se sabe que la lactida polimeriza más rápido que la ϵ -caprolactona dando lugar a grupos caproilos terminales.^{45, 46} Sin embargo, reportes recientes confirman los resultados de las fracciones de lactida terminal presentados en la Tabla 11 y lo atribuyen a largos tiempos de reacción y altas temperaturas de polimerización.²

Por otro lado, el peso molecular promedio en número de los copolímeros fue confirmado vía ¹H NMR. El peso molecular fue calculado utilizando la siguiente ecuación:¹³

$$M_n = \left(\frac{A_{\delta_H = 4.35} + (A_{\delta_H = 4.95} + A_{\delta_H = 4.99} + A_{\delta_H = 5.08})}{A_{\delta_H = 3.65} + A_{\delta_H = 4.35}} \cdot 144 + \frac{A_{\delta_H = 3.65} + (A_{\delta_H = 3.98} + A_{\delta_H = 4.03})}{A_{\delta_H = 3.65} + A_{\delta_H = 4.35}} \cdot 114 \right) \cdot 3 + 92 \quad (4)$$

donde las señales δ_H (ppm) = 4.95–4.97 (10), 4.99–5.01 (11) y 5.08 (12) pertenecen a un protón del bloque de la D,L-lactida; las señales δ_H (ppm) = 3.98 (6) y 4.03–4.05 (7) corresponden a un protón del bloque de la ϵ -caprolactona; y las señales δ_H (ppm) = 4.35 (9) y 3.65 (5) conciernen a los protones de LA y CL terminales, respectivamente.

La longitud promedio de los bloques homogéneos del monómero de ϵ -caprolactona (\bar{L}_{CL}) y el porcentaje de diadas alternas de CL fueron determinadas de los espectros ¹H NMR de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\bar{L}_{CL} = \frac{I_{CL-CL}}{I_{CL-LA}} + 1 = \frac{A_{\delta_H = 2.24}}{A_{\delta_H = 2.31}} + 1 \quad (5)$$

$$\text{Diadas alternas CL} = \frac{A_{\delta\text{H} = 2.31}}{A_{\delta\text{H} = 2.24} + A_{\delta\text{H} = 2.31}} \cdot 100 \quad (6)$$

$I_{\text{CL-CL}}$ es la intensidad de la diada que refleja el enlace CL-CL e $I_{\text{CL-LA}}$ es la intensidad de la señal que representa el enlace CL-LA.⁴⁷ Las asignaciones de las señales de las diadas que sirvieron de base para estos cálculos son presentadas en la Tabla 9.

La Tabla 12 muestra los resultados del peso molecular promedio en número, la longitud promedio del bloque de ϵ -caprolactona (\bar{L}_{CL}) y el porcentaje de diadas alternas de CL.

Tabla 12. Porcentaje de diadas alternas y longitud del bloque de CL.

Polímero	LA/CL experimental	M_n GPC (g/mol)	M_n HNMR (g/mol)	\bar{L}_{CL}	Diadas alternas de CL (%)
09PLACL	2.22	3700	2100	1.7	59
10PLACL	2.22	6800	3100	1.7	59
13PLACL	2.22	10500	10200	1.6	64
11PLACL	0.23	4200	2600	3.3	30
12PLACL	0.23	6300	4700	3.4	29
14PLACL	0.25	11200	5400	3.9	25
15PLACL	0.75	4300	3400	2.3	44
16PLACL	0.78	5700	5100	1.9	53
17PLACL	1.04	10200	9600	3.1	32

Los valores de los pesos moleculares de los copolímeros calculados del análisis por resonancia magnética nuclear de protón difieren de los resultados calculados por cromatografía de permeación en gel. Las diferencias entre los resultados de GPC y ^1H NMR pueden deberse a las consideraciones de la Ecuación 4. Ésta asume que ambos monómeros se consumieron en su totalidad durante el tiempo de reacción y el tamaño de las cadenas poliméricas que constituyen las ramas del copolímero en forma de estrella es el mismo para cada una de ellas. Los polímeros 10PLACL y 14PLACL son dos casos en los cuales los pesos moleculares leídos de GPC son dos veces mayores a los valores calculados del análisis por ^1H NMR.

Las longitudes promedio del bloque de ϵ -caprolactona de la Tabla 12 presentan particularidades interesantes. La primera, una \bar{L}_{CL} igual a 2.0 corresponde a una secuencia al azar¹⁸ y se encontraron valores muy cercanos a este para los copolímeros 09PLACL, 10PLACL, 15PLACL y 16PLACL. La segunda

particularidad, los polímeros 09PLACL, 11PLACL y 15PLACL tienen \bar{L}_{CL} iguales a 1.7, 3.3 y 2.3, respectivamente. Estos materiales difieren en sus composiciones molares reales LA:CL. Sin embargo, tienen pesos moleculares similares calculados por GPC. Estos polímeros muestran la siguiente tendencia: un sistema al azar correspondiente al copolímero 09PLACL (LA:CL 75:25), a un sistema en bloque perteneciente al material 11PLACL (LA:CL 25:75). Por lo tanto, conforme se incrementa el contenido de CL en el copolímero, la estructura de éste tiende a ser en bloque.

Los porcentajes de diadas alternas de ϵ -caprolactona confirman los resultados de las \bar{L}_{CL} . Un porcentaje alrededor de 50% sugiere una microestructura al azar, mientras que valores menores indican la formación de una estructura en bloque.⁴⁷

Calorimetría Diferencial de Barrido

La siguiente sección corresponde a los resultados obtenidos por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El procedimiento consistió, primero, en pesar aproximadamente 9.0 g de polímero contenidos en una charola de aluminio. Luego, la muestra se enfrió utilizando nitrógeno líquido, de temperatura ambiente a -100 °C. Una vez que el calorímetro mostró la temperatura deseada, se inició la medición empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 180 °C. Completada la primera medición, la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. De nueva cuenta, se enfrió con nitrógeno líquido hasta -100 °C y se llevó hasta 180 °C usando la misma rampa. Para cada uno de los materiales, las mediciones se realizaron por duplicado tomando la segunda medición como la correcta. Los termogramas de los copolímeros (ejemplo, Figura 7) mostraron dos temperaturas de transición vítrea y no presentaron fusión ni cristalización. Las mediciones térmicas de los copolímeros de tres ramas en forma de estrella sintetizados por Amsden¹⁰ y Younes¹³ revelaron sólo una temperatura de transición vítrea (T_g) para cada polímero. Estos autores tampoco observaron cristalización ni fusión.^{10, 11, 13} La T_g y la T_m de los copolímeros dependen de la distribución y composición de los comonómeros; por ejemplo, un copolímero en bloque usualmente exhibe dos transiciones vítreas, en contraste a un copolímero al azar el cual presenta sólo una.⁴⁵ La Tabla 13 presenta las temperaturas de transición vítrea de los poli(ϵ -caprolactona-co-D,L-lactida) que tienen una composición molar alimentada LA:CL 50:50.

Tabla 13. Copolímeros con 50% mol D,L-lactida.

Polímero	M_n GPC (g/mol)	T_g (°C)	T_g (°C)
15PLACL	4300	-23.1	32.5
16PLACL	5700	-17.7	34.1
17PLACL	10200	-11.0	20.2

Las Figuras 7, 8 y 9 muestran los termogramas de los copolímeros incluidos en la Tabla 11.

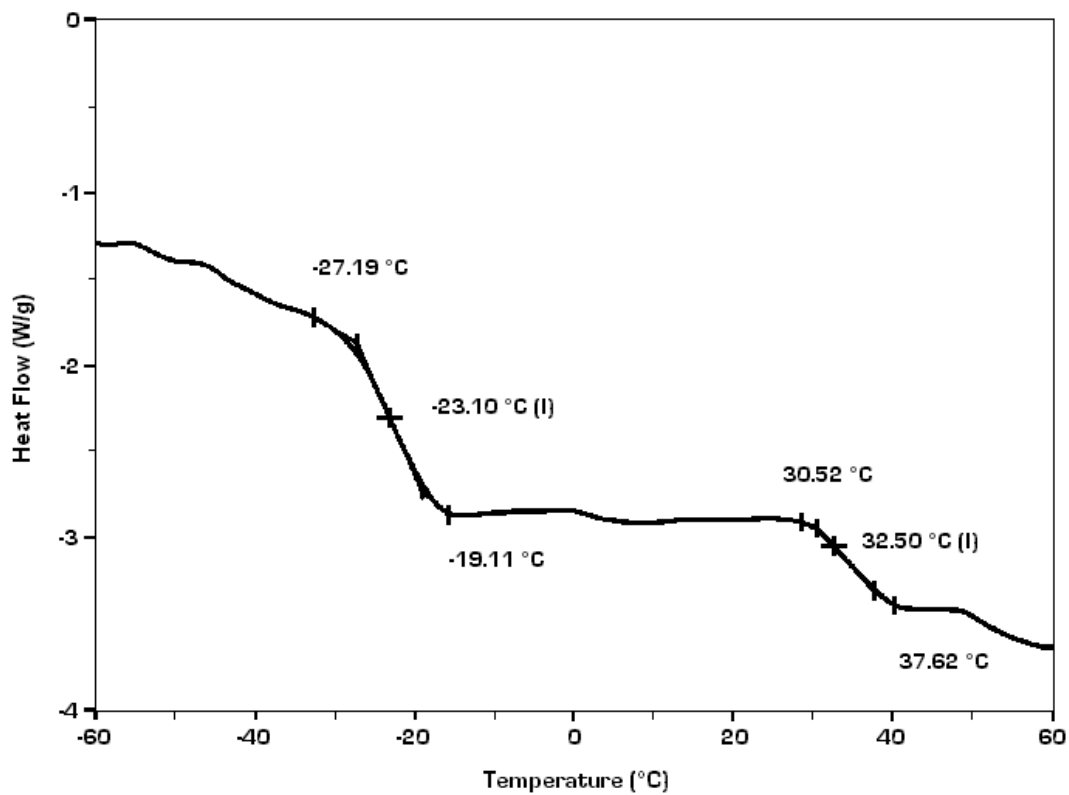


Figura 7. Termograma del polímero 15PLACL.

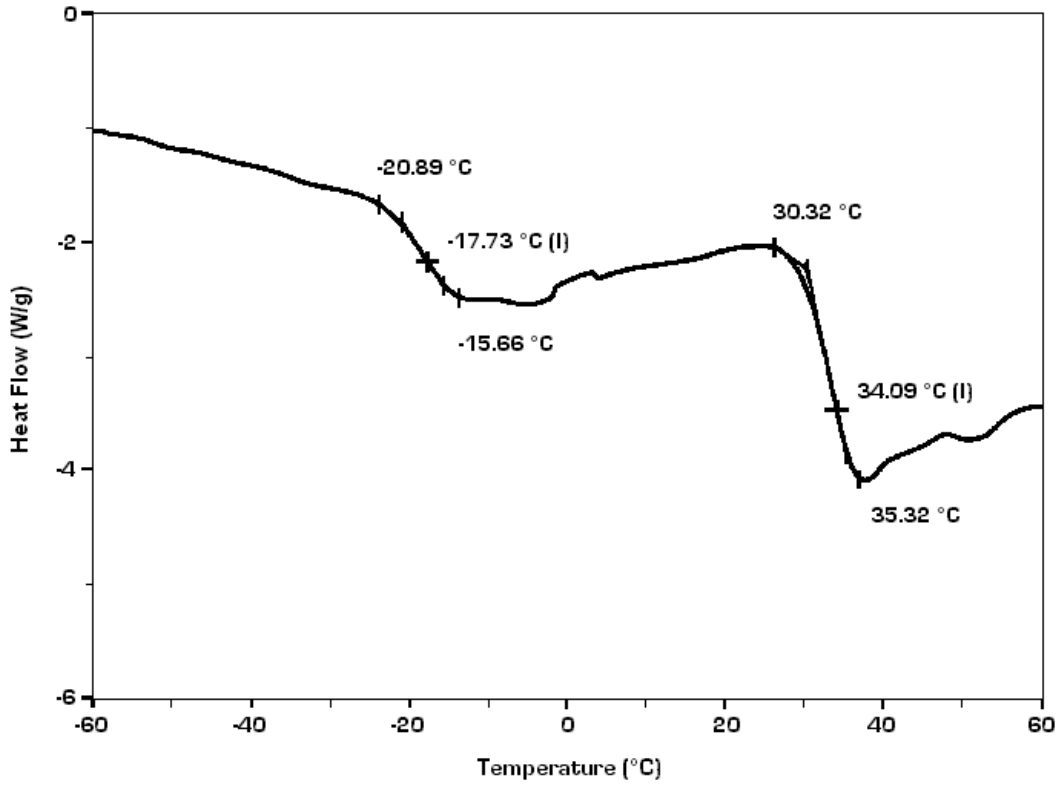


Figura 8. Termograma del polímero 16PLACL.

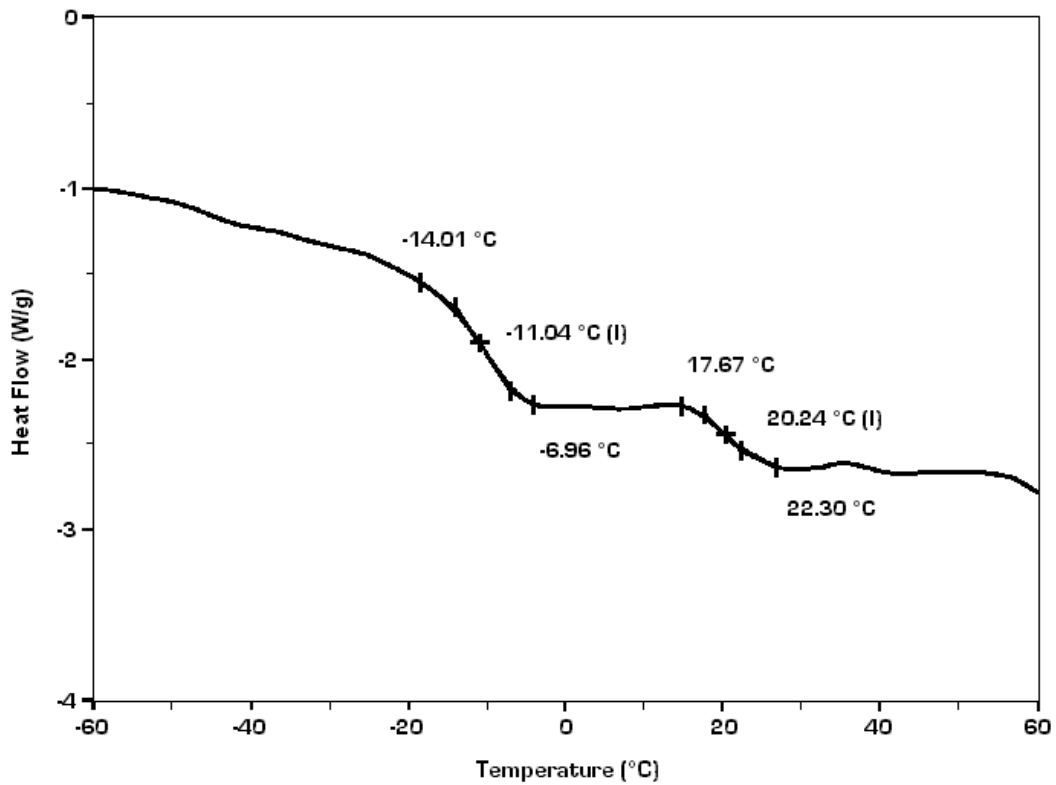


Figura 9. Termograma del polímero 17PLACL.

Los valores de las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros 15PLACL, 16PLACL y 17PLACL hacen pensar que éstos tienen una microestructura en bloque. Sin embargo, las longitudes del bloque de ϵ -caprolactona de los polímeros 15PLACL y 16PLACL son 2.3 y 1.9, respectivamente. Estos resultados se encuentran muy cercanos al valor correspondiente a una secuencia al azar ($\bar{L}_{CL} = 2.0$). Por el contrario, el material 17PLACL tiene una $\bar{L}_{CL} = 3.1$ lo que significa que la secuencia de este copolímero es en bloque. La suposición de que los polímeros tienen una estructura en bloque es confrontada por el hecho de que la copolimerización por apertura de anillo de lactonas utilizando 2-etilhexanoato de estaño (II) (SnOct_2) ha demostrado producir copolímeros al azar.¹⁰ Si se tratara de una estructura del copolímero con bloques perfectos de cada uno de los monómeros, las temperaturas de transición vítrea de los polímeros serían muy cercanas a los valores de las transiciones de los homopolímeros de poli(D,L-lactida) ($T_g = 60$ °C) y poli(ϵ -caprolactona) ($T_g = -60$ °C).¹² Esto no sucede precisamente con los materiales de la Tabla 13. Aunque muestran dos transiciones, las temperaturas no indican la formación de bloques perfectos, son quizás bloques mayoritariamente compuestos de D,L-lactida y ϵ -caprolactona, respectivamente. Es decir, el bloque correspondiente a LA es rico en este monómero y lo mismo sucede para el bloque de CL.

Los polímeros 15PLACL, 16PLACL y 17PLACL tienen pesos moleculares promedio número de 4300, 5700 y 10200 g/mol, respectivamente. En lo que se refiere a la primera temperatura de transición vítrea, es decir, la transición correspondiente al bloque mayoritariamente compuesto por ϵ -caprolactona, se observa la siguiente tendencia: la T_g aumenta conforme el peso molecular se incrementa. Otro hecho importante es que las transiciones se alejaron de la T_g de la poli(ϵ -caprolactona) lo que significa que el contenido de CL en los copolímeros disminuyó. Los resultados de las composiciones molares reales calculadas por ^1H NMR de la Tabla 11 confirman este suceso. En cuanto a la segunda temperatura de transición vítrea se refiere, la perteneciente al bloque rico en D,L-lactida, los polímeros 15PLACL y 16PLACL no tienen diferencias significativas entre ambos resultados; las diferencias se encuentran respecto al copolímero 17PLACL con el mayor peso molecular; éste presentó una $T_g = 20$ °C. Por el momento sólo son discutidos los efectos del peso molecular y el contenido de ϵ -caprolactona sobre la temperatura de transición vítrea. Más adelante se discutirá el efecto de la composición del copolímero sobre la T_g aplicando la ecuación de Fox.

A continuación, la Tabla 14 presenta los resultados de los copolímeros con una relación molar agregada LA:CL 75:25.

Tabla 14. Copolímeros con 75% mol D,L-lactida.

Polímero	M_n GPC (g/mol)	T_g (°C)	T_g (°C)
09PLACL	3700	-7.5	30.1
10PLACL	6800	-8.5	33.7
13PLACL	10500	10.5	

Si se observan los valores de la primera temperatura de transición vítrea de los polímeros 09PLACL ($T_g = -7.5$ °C) y 10PLACL ($T_g = -8.5$ °C) con pesos moleculares promedio de 3700 y 6800 g/mol, respectivamente, no se hallan diferencias significativas. Es decir, no hay efecto alguno sobre esta transición al aumentar el peso molecular casi al doble. Estos copolímeros tampoco difieren respecto de los valores de la segunda transición vítrea. Sin embargo, el polímero 13PLACL con $M_n = 10500$ g/mol difiere totalmente de los resultados anteriores; este material muestra sólo una $T_g = 10.5$ °C. Con este resultado, el resultado de \bar{L}_{CL} igual a 1.6 por 1H NMR y lo reportado en la literatura se puede asegurar que se trata de un copolímero con una microestructura al azar.^{11, 45}

Ahora, corresponde analizar los valores de las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros con una relación molar alimentada LA:CL 25:75 que se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Copolímeros con 25% mol D,L-lactida.

Polímero	M_n GPC (g/mol)	T_g (°C)	T_g (°C)
11PLACL	4200	-47.8	24.8
12PLACL	6300	-45.0	26.7
14PLACL	11200	-43.0	37.8

En todos los casos los copolímeros exhiben dos temperaturas de transición vítrea. Los materiales 11PLACL, 12PLACL y 14PLACL tienen pesos moleculares de 4200, 6300 y 11200 g/mol, respectivamente. La primera temperatura de transición vítrea encuentra su promedio en -45 °C. Este valor es cercano a la transición de la poli(ϵ -caprolactona) y tiene congruencia ya que los copolímeros tienen la mayor composición de CL de todas las series. Al incrementar el peso molecular de los polímeros no se observó ningún efecto sobre la primera transición vítrea. En lo que concierne a la segunda temperatura de transición, los copolímeros 11PLACL y 12PLACL no exhiben alguna diferencia significativa; su transición se encuentra en 26 °C. La diferencia se hace notar respecto al polímero 14PLACL ya que la transición de éste se encuentra en 38 °C. Acerca de los resultados de las dos temperaturas de transición, se observa que estos valores son los más cercanos a

las transiciones de los homopolímeros de ϵ -caprolactona y de D,L-lactida, respectivamente. Esto significa que los materiales tienen una estructura preferentemente en bloque, es decir, los copolímeros están contruidos por el bloque con alto contenido de CL y el bloque rico en LA aún cuando éste se encuentra en menor proporción.

Se han desarrollado diversas ecuaciones para expresar matemáticamente la relación entre la T_g de una mezcla miscible (ejemplos: la mezcla de dos polímeros o un copolímero) y la proporción de sus componentes.⁴⁸ La más simple de éstas es la ecuación de Fox:⁴⁹

$$\frac{1}{T_{gC}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (7)$$

La T_{gC} es la temperatura de transición vítrea del copolímero, w_n y T_{gn} son los valores de las fracciones en peso y las temperaturas de transición vítrea de los componentes del copolímero, respectivamente.

Utilizando la Ecuación 7, se calculó la temperatura de transición vítrea de los copolímeros en función de la composición monomérica de la cual se trate. Las siguientes transiciones vítreas fueron utilizadas para realizar los cálculos correspondientes: $T_{g1} = 60$ °C para poli(D,L-lactida) y $T_{g2} = -60$ °C para poli(ϵ -caprolactona).¹² La Tabla 16 presenta los resultados.

Tabla 16. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros.

Relación molar LA:CL	Fracción en peso		T_{gC} (°C)
	w_1 (LA)	w_2 (CL)	
75:25	0.79	0.21	25.0
50:50	0.56	0.44	-6.4
25:75	0.30	0.70	-34.5

Haciendo uso de la ecuación de Fox se realizaron los cálculos de la temperatura de transición vítrea del copolímero (T_{gC}), utilizando los resultados de la composición monomérica real de los copolímeros (LA:CL 1H NMR) de la Tabla 11. Estos valores se convirtieron en las respectivas fracciones en peso w_1 (LA) y w_2 (CL). En seguida se muestran los resultados de la T_{gC} .

Tabla 17. Copolímeros con una relación molar alimentada LA:CL 50:50.

Polímero	LA:CL ¹ H NMR	M _n GPC (g/mol)	Fracción en peso		T _g DSC (°C)	T _g C (°C) ^a
			w ₁ (LA)	w ₂ (CL)		
15PLACL	43:57	4300	0.49	0.51	-23.1	-14.5
16PLACL	44:56	5700	0.50	0.50	-17.7	-13.4
17PLACL	51:49	10200	0.57	0.43	-11.0	-5.2

^a El valor de T_gC fue estimado con base en la ecuación de Fox (Ecuación 7).

Se debe aclarar que los polímeros de la Tabla 17 tienen dos temperaturas de transición vítrea observadas en sus termogramas. Se tomó la transición más cercana (T_gDSC) a la temperatura de transición vítrea calculada con la ecuación de Fox (T_gC) de la Tabla 16. Esto sirvió para poder comparar ambos resultados.

Como primer punto, hay una gran diferencia entre los valores leídos de los termogramas (T_gDSC) y los calculados por la ecuación de Fox (T_gC). Segundo, tomando los valores calculados, los copolímeros mostraron la siguiente tendencia: conforme aumentó el peso molecular de los copolímeros, también se incrementó la temperatura de transición vítrea. El polímero 15PLACL (M_n = 4300 g/mol) tiene una T_gC = -14 °C; al aumentar el peso molecular de los copolímeros, el material 17PLACL (M_n = 10200 g/mol) adquiere una T_gC = -5 °C. Esta tendencia es sustentada por la ecuación de Fox-Flory que describe el comportamiento de la temperatura de transición vítrea en función de los pesos moleculares de los polímeros.

El modelo clásico para observar el efecto del peso molecular sobre la T_g es la ecuación de Fox-Flory:⁵⁰

$$T_{gc} = T_{gc}^{\infty} - \frac{A}{M_n} \quad (8)$$

Este modelo sugiere que la temperatura de transición vítrea alcanza un valor límite cuando el peso molecular promedio número del polímero es grande (T_gC[∞]), A es una constante que depende del tipo de monómero y polímero que se trate. Dos autores, Cowie y Toporowski, mostraron que no hay más incremento en la T_g cuando el peso molecular esta por encima de un valor crítico.⁵¹

Para confirmar el efecto de los pesos moleculares de los polímeros sobre la temperatura de transición vítrea, se tomaron los valores de las T_g de copolímeros similares a los que fueron sintetizados en este proyecto. La expresión que representa los valores reportados por Amsden y Younes, es la siguiente:^{10, 13}

$$T_{gc} = -5.9443 - \frac{39632}{M_n} \quad (9)$$

La siguiente etapa consistió en calcular las transiciones vítreas de los copolímeros 15PLACL, 16PLACL y 17PLACL de acuerdo a sus pesos moleculares con la Ecuación 9. La Tabla 18 presenta estos resultados.

Tabla 18. Copolímeros con una relación molar alimentada LA:CL 50:50.

Polímero	$M_{n \text{ GPC}}$ (g/mol)	$T_{g \text{ DSC}}$ (°C)	$T_{g \text{ C FOX}}$ (°C)	$T_{g \text{ C FOX-FLORY}}$ (°C)
15PLACL	4300	-23.1	-14.5	-15.2
16PLACL	5700	-17.7	-13.4	-12.9
17PLACL	10200	-11.0	-5.2	-9.8

De los resultados anteriores, se puede decir que la Ecuación 9 es una mejor aproximación de la temperatura de transición vítrea de los polímeros que si se toma únicamente la ecuación de Fox (Ecuación 7). Los resultados calculados por la Ecuación 9 para los copolímeros sintetizados en este trabajo confirman la dependencia de la T_g sobre los pesos moleculares de los materiales.¹⁰

Ahora toca el turno de analizar los resultados de los copolímeros con una relación molar agregada LA:CL 75:25. Para estos materiales se realizó el siguiente ejercicio: utilizando la ecuación de Fox, se calcularon las fracciones en peso de los mismos. Este cálculo se realizó considerando la T_g del copolímero igual a la T_g calculada por calorimetría ($T_{g \text{ C}} = T_{g \text{ DSC}}$). Cabe recordar que estos materiales mostraron dos transiciones vítreas y la transición tomada para realizar los cálculos fue la correspondiente al bloque rico en LA ya que estos polímeros tienen 75% mol de D,L-lactida alimentada. Por último, los valores de las fracciones en peso calculados se convirtieron en valores de fracciones molares. La Tabla 19 muestra estos resultados.

Tabla 19. Copolímeros con una relación molar alimentada LA:CL 75:25.

Polímero	$M_{n \text{ GPC}}$ (g/mol)	$T_{g \text{ C}}$ (°C)	Fracción en peso		Fracción molar	
			w_1 (LA)	w_2 (CL)	n_1 (LA)	n_2 (CL)
09PLACL	3700	30.1	0.83	0.17	0.79	0.21
10PLACL	6800	33.7	0.85	0.15	0.82	0.18
13PLACL	10500	10.5	0.69	0.31	0.64	0.36

Los copolímeros 09PLACL ($T_{gC} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) y 10PLACL ($T_{gC} = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$) tienen las temperaturas de transición vítrea más cercanas al valor calculado para un copolímero con 75% mol de D,L-lactida ($T_g = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) y así lo demuestran sus fracciones molares respectivas. No sucede lo mismo con el polímero 13PLACL. Este material tiene una $T_{gC} = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una relación molar LA:CL 64:36 que no difiere en gran medida de la composición molar real LA:CL 69:31 calculada por ^1H NMR. En cuanto a los pesos moleculares de los polímeros se refiere, los materiales 09PLACL y 10PLACL tienen M_n de 3700 y 6800 g/mol, respectivamente; como se puede observar, las temperaturas de transición vítrea de estos copolímeros mantienen sus valores sin importar la diferencia de los pesos moleculares. No obstante, al aumentar el M_n a 10500 g/mol, que corresponde al copolímero 13PLACL, sí se observa el cambio en T_{gC} .

El mismo ejercicio se realizó para los copolímeros con una composición molar alimentada LA:CL 25:75. La Tabla 20 presenta los resultados de este cálculo.

Tabla 20. Copolímeros con una relación molar alimentada LA:CL 25:75.

Polímero	$M_{n\text{ GPC}}$ (g/mol)	T_{gC} ($^{\circ}\text{C}$)	Fracción en peso		Fracción molar	
			w_1 (LA)	w_2 (CL)	n_1 (LA)	n_2 (CL)
11PLACL	4200	-47.8	0.15	0.85	0.12	0.88
12PLACL	6300	-45.0	0.18	0.82	0.15	0.85
14PLACL	11200	-43.1	0.20	0.80	0.17	0.83

Se pueden notar dos aspectos importantes de los resultados mostrados en la Tabla 20. El primero es que las transiciones de los tres polímeros son cercanas al valor calculado con la ecuación de Fox para un copolímero con 25% mol de D,L-lactida ($T_g = -34\text{ }^{\circ}\text{C}$). El segundo aspecto tiene que ver con el efecto de los pesos moleculares sobre la temperatura de transición vítrea de los materiales, descrito por la ecuación de Fox-Flory (Ecuación 8). Es decir, conforme se va incrementando el peso molecular de los polímeros, también aumenta la temperatura de transición vítrea. El polímero 11PLACL con un peso molecular de 4200 g/mol tiene una $T_{gC} = -48\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la tendencia continua hasta el material 14PLACL, con un M_n de 11200 g/mol y una $T_{gC} = -43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este último no difiere en gran medida de la composición molar real calculada de su espectro de ^1H NMR.

Los resultados de las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros se reagrupan en las Tablas 21, 22 y 23, respectivamente, para mostrar el efecto de la composición sobre la T_g . Cabe puntualizar que las T_g son las observadas en los termogramas de los polímeros.

Tabla 21. Polímeros con un M_n TEÓRICO de 2700 g/mol.

Polímero	LA:CL alimentada	M_n GPC (g/mol)	T_g (°C)	T_g (°C)
09PLACL	75:25	3700	-7.5	30.1
15PLACL	50:50	4300	-23.1	32.5
11PLACL	25:75	4200	-47.8	24.8

Tabla 22. Polímeros con un M_n TEÓRICO de 5400 g/mol.

Polímero	LA:CL alimentada	M_n GPC (g/mol)	T_g (°C)	T_g (°C)
10PLACL	75:25	6800	-8.5	33.7
16PLACL	50:50	5700	-17.7	34.1
12PLACL	25:75	6300	-45.0	26.7

Tabla 23. Polímeros con un M_n TEÓRICO de 8100 g/mol.

Polímero	LA:CL alimentada	M_n GPC (g/mol)	T_g (°C)	T_g (°C)
13PLACL	75:25	10500		10.5
17PLACL	50:50	10200	-11.0	20.2
14PLACL	25:75	11200	-43.0	37.8

En todos los casos, de acuerdo con la ecuación de Fox (Ecuación 7), la T_g del bloque rico en CL aumentó con el contenido de dicho monómero. De igual manera ocurre con el bloque rico en LA.¹¹ Los copolímeros con M_n TEÓRICO iguales a 2700 y 5400 g/mol responden a esta afirmación. Sin embargo, los polímeros con M_n TEÓRICO de 8100 g/mol no presentan esta tendencia.

Reacción de Entrecruzamiento

En la siguiente sección se discuten los resultados de la reacción de entrecruzamiento. Como primer objetivo se planteó determinar la cantidad necesaria de silano para entrecruzar el polímero. La propuesta consistió en tener tres relaciones molares de grupos hidroxilo:cloro (OH:Cl). El agente entrecruzante que se utilizó en estas reacciones fue el tetracloruro de silicio (SiCl_4). Las Tablas 24 y 25 presentan las series de experimentos que se realizaron para conocer la cantidad más adecuada de silano.

Tabla 24. Condiciones de entrecruzamiento de polímeros de bajo peso molecular.

Polímero	09PLACL-1	09PLACL-2	09PLACL-3
	11PLACL-1	11PLACL-2	11PLACL-3
M_n TEÓRICO (g/mol)	2700	2700	2700
Masa de Copolímero (g)	1.0	1.0	1.0
Relación molar OH:Cl	1:1	1:0.75	1:0.50
Volumen SiCl_4 (mL) ^a	0.11	0.08	0.06
Volumen Trietilamina (mL)	0.16	0.12	0.08

^a De una disolución 2.5 M en ciclohexano.

Tabla 25. Condiciones de entrecruzamiento de polímeros de mediano peso molecular.

Polímero	10PLACL-1	10PLACL-2	10PLACL-3
	12PLACL-1	12PLACL-2	12PLACL-3
M_n TEÓRICO (g/mol)	5400	5400	5400
Masa de Copolímero (g)	1.0	1.0	1.0
Relación molar OH:Cl	1:1	1:0.75	1:0.50
Volumen SiCl_4 (mL) ^a	0.06	0.04	0.03
Volumen Trietilamina (mL)	0.08	0.06	0.04

^a De una disolución 2.5 M en ciclohexano.

Para conocer la relación molar OH:Cl más adecuada se calcularon los rendimientos de las reacciones de entrecruzamiento. Las Tablas 26 a 28 muestran los resultados.

Tabla 26. Polímeros entrecruzados con OH:Cl 1:1.

Polímero	Rendimiento (%)
09PLACL-1	48.5
10PLACL-1	61.7
11PLACL-1	43.8
12PLACL-1	56.8

Tabla 27. Polímeros entrecruzados con OH:Cl 1:0.75.

Polímero	Rendimiento (%)
09PLACL-2	58.2
10PLACL-2	54.1
11PLACL-2	68.1
12PLACL-2	48.5

Tabla 28. Polímeros entrecruzados con OH:Cl 1:0.50.

Polímero	Rendimiento (%)
09PLACL-3	58.1
10PLACL-3	47.4
11PLACL-3	56.7
12PLACL-3	29.3

A continuación, se explica un ejemplo de la nomenclatura de los materiales entrecruzados de las Tablas 26, 27 y 28: el nombre del material entrecruzado hereda la clave del polímero precursor seguido de la terminación -1 en el caso de que la relación molar utilizada en la reacción de entrecruzamiento fue OH:Cl 1:1; -2 para OH:Cl 1:0.75; y -3 para OH:Cl 1:0.50. Los polímeros entrecruzados que mostraron los rendimientos más altos son 10PLACL-1 y 12PLACL-1 en los que se utilizó la relación molar de OH:Cl 1:1, así como los materiales 09PLACL-2 y 11PLACL-2 con OH:Cl 1:0.75. Los rendimientos promedio y las desviaciones estándar (σ) de los polímeros entrecruzados con las relaciones molares OH:Cl 1:1, 1:0.75 y 1:0.50 son iguales a 52.7 ($\sigma = 8.0$), 57.2 ($\sigma = 8.3$) y 47.9 ($\sigma = 13.3$), respectivamente. De acuerdo con estos resultados, se decidió utilizar la relación OH:Cl = 1. Aunque la relación OH:Cl 1:0.75 también muestra buenos resultados, se optó por mantener la relación molar estequiométrica, con la finalidad de asegurar que la mayor cantidad de copolímero se entrecruce.

El siguiente objetivo consistió en realizar la reacción de entrecruzamiento de los copolímeros utilizando dos agentes: el tetracloruro de silicio y el diclorometilsilano ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$). Las Tablas 29 y 30 presentan las condiciones de reacción para los dos agentes entrecruzantes.

Tabla 29. Condiciones de entrecruzamiento utilizando al SiCl_4 como agente entrecruzante.

Polímero	15PLACL-01	16PLACL-01	13PLACL-01
			14PLACL-01
M_n TEÓRICO (g/mol)	2700	5400	8100
Masa de Copolímero (g)	1.0	1.0	1.0
Relación molar OH:Cl	1:1	1:1	1:1
Volumen SiCl_4 (mL) ^a	0.11	0.06	0.04
Volumen Trietilamina (mL)	0.16	0.08	0.05

^a De una disolución 2.5 M en ciclohexano.

Tabla 30. Condiciones de entrecruzamiento utilizando al $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ como agente entrecruzante.

Polímero	15PLACL-02	16PLACL-02	13PLACL-02
			14PLACL-02
M_n TEÓRICO (g/mol)	2700	5400	8100
Masa de Copolímero (g)	1.0	1.0	1.0
Relación molar OH:Cl	1:1	1:1	1:1
Volumen SiCl_4 (mL) ^a	0.11	0.06	0.04
Volumen Trietilamina (mL)	0.16	0.08	0.05

^a De una disolución 2.5 M en ciclohexano.

Los materiales entrecruzados fueron filtrados y lavados para separar los monómeros que no reaccionaron en la síntesis, la cantidad de copolímero que no reaccionó en el entrecruzamiento y el cloruro de trietilamonio. Por otro lado, estos materiales fueron extraídos a reflujo con diclorometano durante una hora (extracción Soxhlet) con el objetivo de medir el contenido de solubles del material entrecruzado (fracción de sol.). Las Tablas 31 y 32 muestran los resultados de los rendimientos de entrecruzamiento cuando los materiales fueron lavados y extraídos, así como el contenido de solubles.

Tabla 31. Copolímeros entrecruzados con SiCl_4 (OH:Cl = 1).

Polímero	M_n GPC (g/mol) del copolímero precursor	Rendimiento después de lavado (%)	Rendimiento después de extracción Soxhlet (%)	Contenido de solubles (%)
13PLACL-01	10500	83.5	31.6	68.4
14PLACL-01	11200	79.1	23.7	76.3
15PLACL-01	4300	85.0	16.4	83.6
16PLACL-01	5700	88.9	27.0	73.0

Tabla 32. Copolímeros entrecruzados con $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ (OH:Cl = 1).

Polímero	M_n GPC (g/mol) del copolímero precursor	Rendimiento después de lavado (%)	Rendimiento después de extracción Soxhlet (%)	Contenido de solubles (%)
13PLACL-02	10500	49.7	21.1	78.9
14PLACL-02	11200	70.1	7.6	92.4
15PLACL-02	4300	82.0	11.1	88.9
16PLACL-02	5700	86.0	13.6	86.4

Antes de empezar con la discusión de los resultados incluidos en las Tablas 31 y 32, se debe explicar la nomenclatura del material entrecruzado: éste hereda el nombre del copolímero precursor seguido de la terminación -01 cuando el agente entrecruzante utilizado en la reacción fue el tetracloruro de silicio y en el caso del diclorometilsilano la terminación es -02. En la Tabla 31, los rendimientos de entrecruzamiento de los materiales que fueron lavados son altos, se encuentran entre 79% y 89%. En la Tabla 32, los rendimientos de los copolímeros entrecruzados que fueron lavados son menores en comparación con los materiales entrecruzados con el tetracloruro de silicio. Por ejemplo, el polímero 14PLACL-01 tiene un rendimiento de 79% en comparación con el material 14PLACL-02 cuyo rendimiento es de 70%, esto es una diferencia de 9% debida al tipo de agente entrecruzante. El mismo efecto se observa con los polímeros 15PLACL-01 respecto del 15PLACL-02 y 16PLACL-01 en comparación con 16PLACL-02, ambas parejas difieren de 3% en sus rendimientos. Esto puede deberse a la naturaleza química del diclorometilsilano, el cual posee una funcionalidad ($n = 2$) menor a la del tetracloruro de silicio ($n = 4$).

Al comparar los resultados de los rendimientos en términos de su proceso de purificación, se observa que las diferencias entre los materiales únicamente lavados y aquellos extraídos son grandes (Tablas 31 y 32). Un ejemplo es el polímero 15PLACL-01 que tiene un rendimiento de entrecruzamiento de 85% cuando fue lavado y una vez que fue extraído su rendimiento es de 16%. El

polímero 16PLACL-02, sin ser extraído el material, tiene un rendimiento de 86% y disminuye a 14% una vez que se realizó la extracción. El contenido de solubles, independientemente del agente entrecruzante y la naturaleza del precursor, es grande, comparado con los valores obtenidos por Amsden, los cuales son menores a 7% en contenido de solubles.¹⁰ Los bajos rendimientos de entrecruzamiento se pueden deber a la naturaleza del grupo terminal.

Un ejemplo de la importancia del grupo funcional terminal sobre la eficiencia de la reacción de entrecruzamiento utilizando clorosilanos es en el acoplamiento de carbaniones poliméricos.⁵² Para este caso, las reacciones de acoplamiento (en disolución) ocurrían con altas conversiones (>80% material acoplado) en cortos tiempos de reacción (20 min.). Comparando cualitativamente estos dos tipos de reacción se concluye que la reacción de un alcohol (ROH) con un clorosilano es más lenta que aquella de un carbanión (R^-M^+) con el mismo agente acoplante.

Por último, la Tabla 33 presenta los resultados de las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros precursores y materiales entrecruzados.

Tabla 33. Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros precursores y materiales entrecruzados.

Copolímero precursor	T_g (°C)	T_g (°C)	Copolímero entrecruzado	T_g (°C)	T_g (°C)
09PLACL	-7.5	30.1	09PLACL-01		35.7
10PLACL	-8.5	33.7	10PLACL-01		25.2
11PLACL	-47.8	24.8	11PLACL-01	-44.5	29.2
12PLACL	-45.0	26.7	12PLACL-01	-41.3	30.9

Los materiales de la Tabla 33 fueron entrecruzados utilizando $SiCl_4$ (OH:Cl = 1). Los copolímeros 09PLACL-01 y 10PLACL-01 mostraron sus T_g en 36 °C y 25 °C, respectivamente. Este hecho es peculiar ya que sus polímeros precursores, 09PLACL y 10PLACL, presentaron dos transiciones vítreas. Por otro lado, los materiales 11PLACL-01 y 12PLACL-01 mantienen las propiedades térmicas de sus copolímeros precursores, es decir, conservan su arquitectura en bloque. Reportes recientes han encontrado que la temperatura de transición vítrea generalmente aumenta conforme el polímero es entrecruzado y produce una red.¹³ Esto es, al entrecruzar el polímero se reduce la movilidad molecular restringiendo las posibles conformaciones de la cadena polimérica como un resultado de la fijación de los extremos de la misma, debido a esto, aumenta la T_g .²

Espectroscopia de Infrarrojo

Debido a que los materiales entrecruzados son insolubles, se optó por utilizar espectroscopia de infrarrojo para cuantificar la reacción de entrecruzamiento. Esta técnica permite conocer la presencia de algunos grupos funcionales propios de las moléculas de los monómeros y del agente entrecruzante.

Las bandas típicas de los grupos funcionales más importantes del poliéster compuesto por ϵ -caprolactona y D,L-lactida, como se observa en la Figura 10, son: 1750 (C=O éster); 1450 y 1360 (CH *b*); 1300 a 1050 (-CO-O- éster, *st* asimétrico); 1130 y 1090 (C-O *st*); y 750 (CH *b*) cm^{-1} .⁴¹

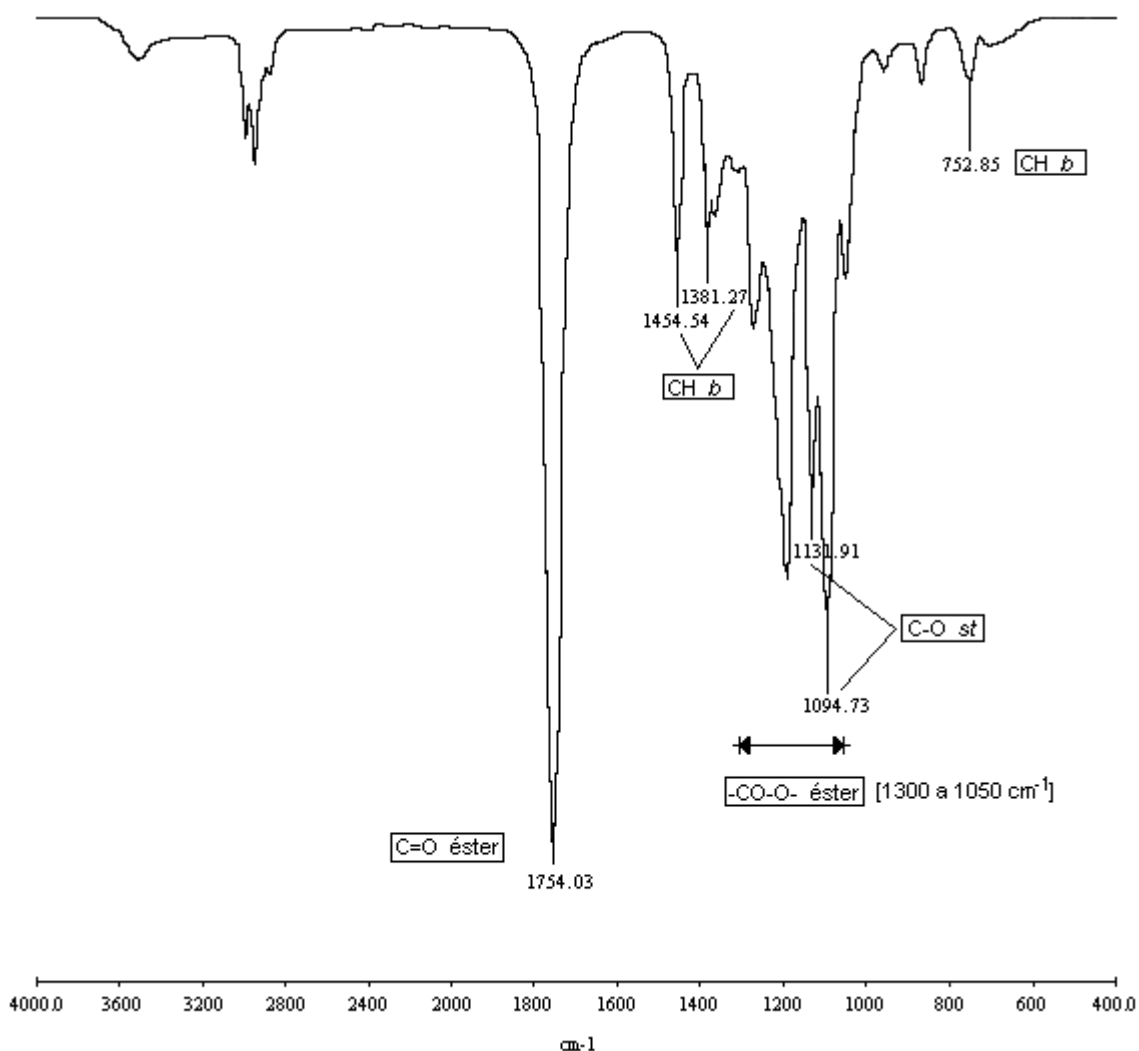


Figura 10. Espectro de infrarrojo del copolímero 13PLACL.

Por lo tanto, el espectro del polímero 13PLACL contiene principalmente las bandas de absorción características de la unidad repetitiva de la poli(D,L-lactida) y la poli(ϵ -caprolactona). Por otro lado, investigaciones recientes han mostrado que la aparición de una sola banda de absorción del carbonilo del éster en el polímero indica la formación de un copolímero al azar.⁵³ Esta afirmación es opuesta a los resultados de los termogramas de los copolímeros, ya que estos muestran dos temperaturas de transición vítrea lo cual significa que la microestructura del copolímero es preferentemente en bloque.

La Figura 11 muestra el espectro del copolímero entrecruzado con tetracloruro de silicio 13PLACL-01. Este material presenta las señales típicas de poliéster y coinciden con las bandas mostradas por el copolímero precursor.

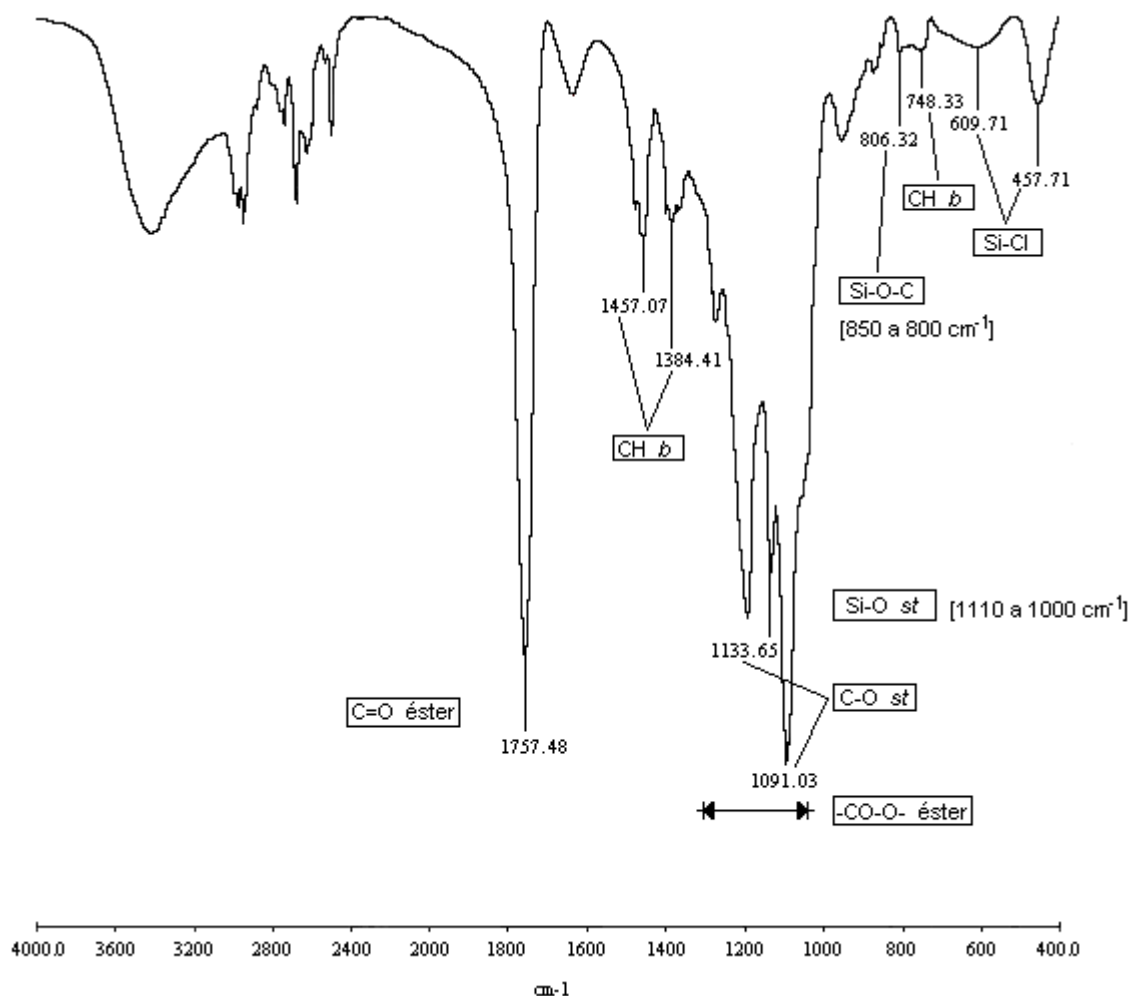


Figura 11. Espectro de infrarrojo del copolímero entrecruzado 13PLACL-01.

La primera evidencia del entrecruzamiento del copolímero es la señal correspondiente al grupo Si-O-C que se encuentra en el intervalo de 850 a 800 cm^{-1} , la cual no aparece en el espectro del copolímero precursor pero si en el espectro del material entrecruzado. Otra prueba del entrecruzamiento es la existencia de la banda correspondiente al enlace Si-O que se encuentra en el intervalo de 1100 a 1000 cm^{-1} . La banda de absorción del enlace Si-Cl se encuentra en números de onda menores a 625 cm^{-1} .⁵⁴ Por lo tanto, las señales 609 y 457 cm^{-1} se pueden atribuir a esta afirmación.

El espectro del copolímero entrecruzado con diclorometilsilano se presenta en la Figura 12. Este material también muestra las señales típicas de poliéster.

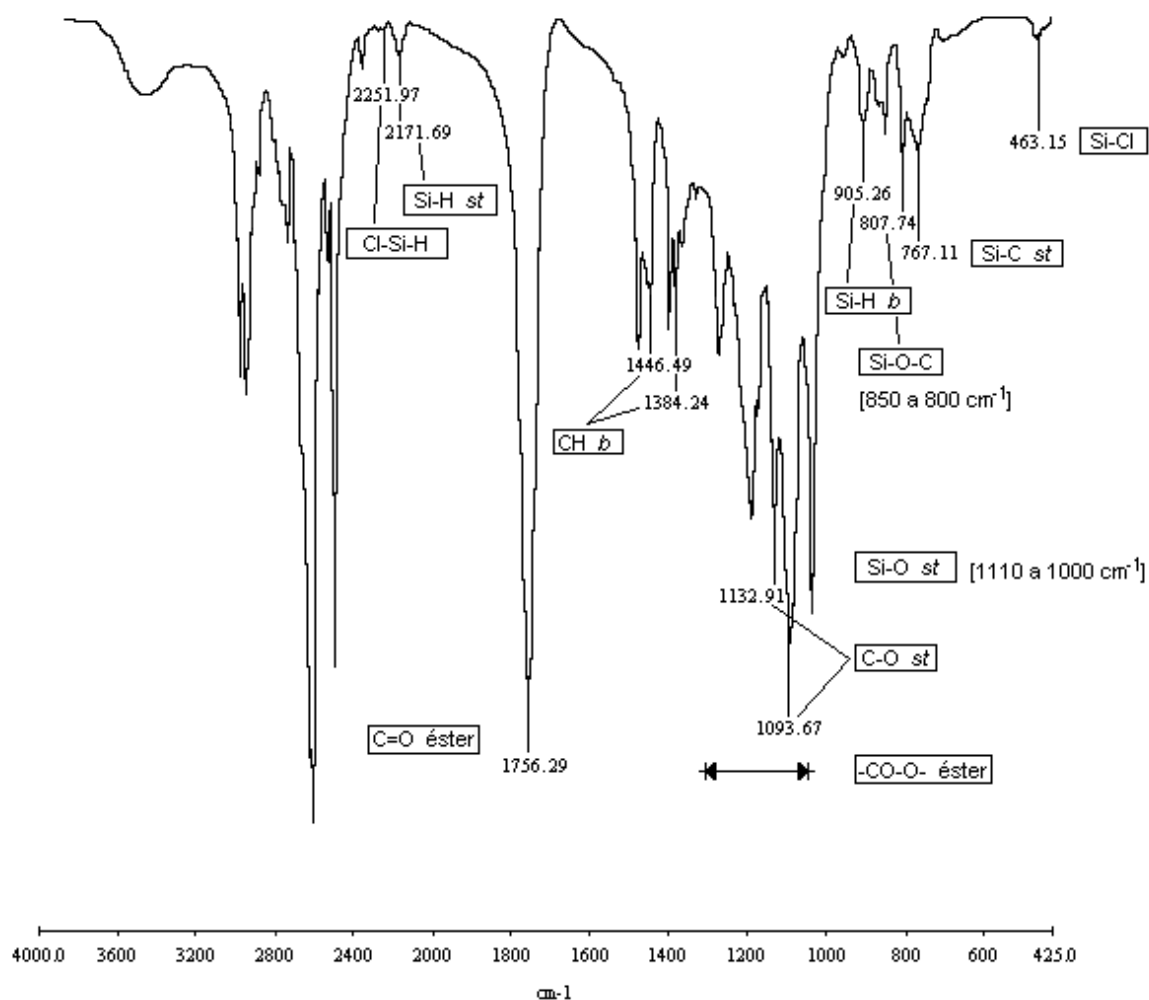


Figura 12. Espectro de infrarrojo del copolímero entrecruzado 13PLACL-02.

Nuevamente se observa la banda que corresponde al grupo Si-O-C ubicado de 850 a 800 cm^{-1} . El agente entrecruzante tiene una funcionalidad igual a dos, proporcionada por los átomos de cloro. La siguiente prueba consiste en buscar los componentes, átomos de hidrógeno y grupos metilo, de la molécula del silano que no intervinieron en la reacción de entrecruzamiento. Las bandas encontradas son las siguientes: 2250 (Cl-Si-H); 2250 a 2100 (Si-H *st*); 950 a 800 (Si-H *b*) y 860 a 760 (Si-C *st*) cm^{-1} .^{54, 55} La señal que se atribuye al enlace Si-Cl se encuentra en 463 cm^{-1} .

7. CONCLUSIONES

Empleando la polimerización por apertura de anillo en masa vía el mecanismo de coordinación-inserción se obtuvieron copolímeros biodegradables a partir de un coiniador trifuncional con propiedades (pesos moleculares y composiciones) controladas.

La caracterización de los copolímeros por cromatografía de permeación en gel muestra distribuciones de pesos moleculares monomodales, esto significa que durante la síntesis no se presentó alguna homopolimerización.

El peso molecular de estos polímeros (precursores) se controló variando la relación monómero:coiniador.

La composición monomérica se controló variando la composición de monómeros alimentada. Las composiciones experimentales y teóricas varían entre un 5–7%.

Los resultados de ^1H NMR indican una distribución de monómeros al azar y en bloques, dependiendo de la composición monomérica y la longitud del bloque de ε -caprolactona. Los valores de \bar{L}_{CL} muestran la tendencia de un sistema al azar correspondiente a un copolímero con una relación molar alimentada LA:CL 75:25 ($\bar{L}_{\text{CL}} = 1.7$) a un sistema en bloque perteneciente a un polímero con una relación molar agregada LA:CL 25:75 ($\bar{L}_{\text{CL}} = 3.3$). Mientras mayor sea el contenido de CL en el copolímero, la estructura de éste tiende a ser más en bloque que al azar. Los grupos funcionales terminales de los copolímeros fueron principalmente grupos lactilos. La mayoría de los copolímeros tiene porcentajes de lactida terminal entre 83% y 97%. Los polímeros que presentan los menores porcentajes de lactida terminal (72% y 78%, respectivamente) son aquellos materiales que tienen una relación molar real LA:CL 19:81.

El análisis térmico de los copolímeros no indica la formación de bloques perfectos, son bloques mayoritariamente compuestos de D,L-lactida y ε -caprolactona, respectivamente.

En cuanto a las reacciones de entrecruzamiento, la cantidad necesaria de silano para entrecruzar los copolímeros fue obtenida variando la relación molar de grupos hidroxilo:cloro (OH:Cl). La relación molar estequiométrica (OH:Cl = 1) es la proporción más adecuada de silano para entrecruzar los polímeros.

Independientemente del agente entrecruzante, los materiales entrecruzados mostraron un alto contenido de solubles (mayor a 68%). Esto se atribuye a la naturaleza del grupo terminal y se podría mejorar mediante la difusión del material entrecruzado, incrementando la temperatura de reacción y aumentando el tiempo de entrecruzamiento. O bien, eligiendo otro agente entrecruzante cuyos grupos funcionales sean más reactivos respecto al OH terminal del polímero.

8. REFERENCIAS

- ¹ Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I. *Macromol. Symp.* 1996, 103, 85.
- ² Helminen, A. O.; Korhonen, H.; Seppälä, J. V. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 2630.
- ³ Kim, B. S.; Hrkach, J. S.; Langer, R. *Biomaterials* 2000, 21, 259.
- ⁴ Agrawal, C. M.; Ray, R. B. *J. Biomed. Mater. Res.* 2001, 55, 141.
- ⁵ Jain, R. A. *Biomaterials* 2000, 21, 2475.
- ⁶ Hinrichs, W. L.; Kuit, J.; Feil, H.; Wildevuur, C. R.; Feijen, J. *Biomaterials* 1992, 13, 585.
- ⁷ Dahiyat, B. I.; Posadas, E. M.; Hirose, S.; Hostin, E.; Leong, K. W. *React. Polym.* 1995, 25, 101.
- ⁸ Amsden, B. G.; Yat Tse, M.; Turner, N. D.; Knight, D. K.; Pang, S. C. *Biomacromolecules* 2006, 7, 365.
- ⁹ Storey, R. F.; Hickey, T. P. *Polymer* 1994, 35, 830.
- ¹⁰ Amsden, B. G.; Misra, G.; Gu, F.; Younes, H. M. *Biomacromolecules* 2004, 5, 2479.
- ¹¹ Amsden, B. G.; Wang, S.; Wyss, U. *Biomacromolecules* 2004, 5, 1399.
- ¹² Teramoto, N.; Kogure, H.; Kimura, Y.; Shibata, M. *Polymer* 2004, 45, 7927.
- ¹³ Younes, H. M.; Bravo-Grimaldo, E.; Amsden, B. G. *Biomaterials* 2004, 25, 5261.
- ¹⁴ Seymour, R. B. *Introducción a la Química de los Polímeros*. 3ª Ed. Reverté. 1995.
- ¹⁵ Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*. Marcel Dekker. 1996.
- ¹⁶ Stridsberg, K. M.; Ryner, M.; Albertsson, A-C. *Adv. Polym. Sci.* 2002, 157, 41.
- ¹⁷ Kricheldorf, H. R. *Chemosphere* 2001, 43, 49.
- ¹⁸ Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 1985.
- ¹⁹ Sosnowski, S.; Gadzinowski, M.; Slomkowski, S. *Macromolecules* 1996, 29, 4556.
- ²⁰ Brode, G. L.; Koleske, J. V. *J. Macromol. Sci. – Chem.* 1972, A6(6), 1109.
- ²¹ Dittrich, W.; Schulz, R. C. *Makromol. Chem.* 1971, 15, 109.
- ²² Kricheldorf, H. R.; Dunsing, R. *Makromol. Chem.* 1986, 187, 1611.
- ²³ Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I. *Makromol. Chem.* 1990, 191, 1057.
- ²⁴ Jedlinski, Z.; Walach, W.; Kurcok, P.; Adamus, G. *Makromol. Chem.* 1991, 192, 2052.
- ²⁵ Ouhadi, T.; Stevens, C.; Teyssie, Ph. *Makromol. Chem.* 1975, Supl. 191.
- ²⁶ Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. *Macromolecules* 1988, 21, 286.
- ²⁷ Nijenhuis, A.; Grijpma, D. J.; Penning, A. J. *Macromolecules* 1992, 25, 6419.
- ²⁸ Zhang, X.; McDonald, M.; Goosen, F. A.; Auley, K. B. *J. Polym. Sci.* 1994, 32, 771.
- ²⁹ Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Makromol. Rapid Commun.* 1998, 19, 567.
- ³⁰ Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Jacobsen, S.; Fritz, H. G. *Macromol. Symp.* 1999, 144, 289.
- ³¹ Bero, M.; Czaplá, B.; Dobrzynski, P.; Janeczek, H.; Kasperczyk, J. *J. Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 911.
- ³² Duda, A.; Florjanczyk, Z.; Hofman, A.; Slomkowski, S.; Penczek, S. *Macromolecules* 1990, 23, 1640.

- ³³ Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* 1998, 31, 2114.
- ³⁴ Dubois, P.; Ropson, N.; Jérôme, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1996, 29, 1965.
- ³⁵ Bero, M.; Kasperczyk, J. *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 3251.
- ³⁶ Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I. *Makromol. Chem.* 1987, 188, 1861.
- ³⁷ Kricheldorf, H. R.; Mang, T.; Jonté, J. M. *Macromolecules* 1984, 17, 2173.
- ³⁸ Pitt, C. G.; Gratzl, M. M.; Kimmel, G. L.; Surlles, J.; Schindler, A. *Biomaterials* 1981, 2, 215.
- ³⁹ Löfgren, A.; Albertsson, A-C.; Dubois, P.; Jérôme, R. *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys.* 1995, 3, 379.
- ⁴⁰ Mecerreyes, D.; Jérôme, R.; Dubois, P. *Adv. Polym. Sci.* 1999, 147, 1.
- ⁴¹ Jia, Y.; Shen, X.; Gu, X.; Dong, J.; Mu, C.; Zhang, Y. *Polym. Adv. Technol.* 2008, 19, 159.
- ⁴² Janusz, K.; Maciej, B. *Makromol. Chem.* 1993, 194, 913.
- ⁴³ In't Veld, P. J. A.; Velner E. M.; Van de Witte, P.; Hamhuis, J.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1997, 35, 219.
- ⁴⁴ Hülya, Y.; Ceyhun, B.; Kadriye, T.; Erhan, P. *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 75, 431.
- ⁴⁵ Vanhoorne, P.; Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* 1992, 25, 37.
- ⁴⁶ Grijpma, D. W.; Pennings, A. *J. Macromol. Chem. Phys.* 1994, 195, 1633.
- ⁴⁷ Kricheldorf, H. R.; Bornhorst, K.; Hachmann-Thiessen, H. *Macromolecules* 2005, 38, 5017.
- ⁴⁸ Cheremisinoff, N. P.; Cheremisinoff, P. N. *Elastomer Technology Handbook*. CRC Press. 1993.
- ⁴⁹ Blasi, P.; Schoubben, A.; Giovagnoli, S.; Perioli, L.; Ricci, M.; Rossi C. *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 2007, 8, 2, Artículo 37.
- ⁵⁰ Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Appl. Phys.* 1950, 21, 581.
- ⁵¹ Cowie, J. M. G.; Toporowski, P. M. *Eur. Polym. J.* 1968, 4, 621.
- ⁵² Valencia Casado, Alonso. *Síntesis de SB's y SI's en forma de estrella vía polimerización aniónica*. México, Tesis de Licenciatura UNAM, Facultad de Química, 2007.
- ⁵³ Qian, H. T.; Bei, J. Z.; Wang, S. G. *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 68, 423.
- ⁵⁴ Nakanishi, K.; Solomon, P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*. 2^a Ed. Emerson-Adams Press. 1998.
- ⁵⁵ Stuart, Barbara. *Modern Infrared Spectroscopy*. John Willey and Sons. 1996.