

Síntesis y caracterización físicoquímica de copolímeros obtenidos por copolimerización de injerto radio-inducido de metacrilato de butilo y ácido metacrílico en el poli(3-hidroxibutirato)

González M.¹, Galego N.¹, Rapado M.², Percino J.³ y Chapela V.M.³

¹Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales (IMRE-UH), Cuba.

²Centro de aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN), Cuba.

³Centro de Química, ICUAP, Universidad Autónoma de Puebla, edificio 194, Av. San Claudio y 22 Sur, C.P. 72570, Puebla, México.

mglez@imre.oc.uh.cu

1. Resumen

El poli(3-hidroxibutirato) (PHB) es un poliéster, termoplástico, biodegradable, obtenido microbiológicamente. Es valorado como un material importante para usar en el campo de la medicina. Entre las desventajas que presenta el material se encuentran su fragilidad e hidrofobicidad, lo cual disminuye la posibilidad de aplicaciones. En el trabajo se presentan los resultados de la modificación del PHB por injerto radio-inducido del poli(metacrilato de butilo) (PBUA) y el poli(ácido metacrílico) (PMA), que son polímeros más hidrofílicos que el PHB. Se eligió la copolimerización por injerto radio-inducido de ⁶⁰Co por el método de la irradiación simultánea por sus ventajas. Para la síntesis de los copolímeros se utilizó PHB en polvo suspendido en el monómero (m(PHB)/m(M))=5 con distintos disolventes y en masa. Los copolímeros por injerto obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas, tales como RMN-¹H, análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2. Introducción

Los polihidroxialcanoatos (PHA) son termoplásticos que pertenecen a una familia de poliésteres naturales producidos por microorganismos [1]. El PHB es el primero de la serie de la familia de PHAs con un grupo metilo de sustituyente. Las propiedades físicas del PHB son muy similares a las del polipropileno (PP) y entre sus características más importantes se encuentran su alta biodegradabilidad y biocompatibilidad, lo que le da un alto potencial de aplicación en el campo de la medicina. Pero el PHB puro presenta algunas deficiencias como es su fragilidad y su hidrofobicidad. Para poder modificar las propiedades físicoquímicas del PHB, ha sido injertado con ácido acrílico [2], metacrilato de metilo [3], 2-hidroxi-metacrilato de etilo [3], estireno [4], y el isopreno [5], con el propósito de mejorar sus propiedades. Para mejorar las características hidrofílicas del biomaterial, en el presente trabajo se modifica el PHB por el injerto radio-inducido del PBUA y el PMA, que son polímeros más hidrofílicos que el PHB. La copolimerización se hizo por injerto radio-inducido de ⁶⁰Co y los materiales obtenidos fueron caracterizados por RMN-¹H, TGA y DSC.

3. Condiciones experimentales

3.1 Copolimerización por injerto

El PHB utilizado fue adquirido por el Instituto de Investigaciones Tecnológicas de São Paulo, (Brasil), y se purificó por precipitación en metanol de una disolución en cloroformo. El metacrilato de butilo (BuMA) y el ácido metacrílico (MA) adquiridos de Merck, fueron previamente destilados antes de utilizarse.

En la polimerización por injerto se realizó la irradiación directa de la muestra contenida en una ampollita previamente sellada al vacío (10^{-6} Torr), con una fuente de ^{60}Co . La tasa de dosis fue de 26.17 Gy/min a 25 °C, por un tiempo de 6 horas. Las síntesis se realizaron en masa y en presencia de diferentes disolventes (acetona, etanol, y cloroformo) El producto se purificó en Soxhlet, con acetona durante 72 horas para eliminar los homopolímeros que se formaron y otros productos colaterales. Finalmente, el compuesto obtenido se secó al vacío a 40 °C hasta peso constante.

3.2 Caracterización de los materiales

La caracterización por RMN- ^1H se realizó en un espectrómetro Jeol 300+ de 300 MHz con cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna a la temperatura de 300K. Para el TGA se utilizó el analizador térmico Q500 de TA Instruments y se calculó el valor promedio de las pérdidas en peso. Las condiciones de medida fueron: velocidad de calentamiento a 10 °C/ min., y el peso de la muestra 15 mg, y atmósfera de nitrógeno. Para el DSC se utilizó un Analizador Térmico TA Instrument. Primeramente se realizó un primer calentamiento de las muestras hasta 190 °C, registrando su temperatura y entalpía de fusión (T_m y ΔH_m). Posteriormente se realizó el enfriamiento de la muestra a velocidad controlada, y finalmente se realizó el segundo calentamiento, registrando nuevamente las temperaturas de entalpía y de fusión. Las condiciones de la medición fueron: velocidad de calentamiento a 10 °C/ min, peso de la muestra 10 mg. Se corrieron las muestras en atmósfera de nitrógeno (N_2 de alta pureza (50 ml/min.))

4. Resultados y discusión

Según Mitomo [2-4] y Jiang [5], el grado de injerto en la copolimerización radio-inducida puede ser determinado por la ecuación:

$$X_g = (m_g - m_i) / m_i \times 100$$

Donde X_g es el grado de injerto (%), m_i es el peso original de la muestra y m_g es el peso del copolímero injertado. En el presente trabajo se considera X_g como la composición del copolímero expresada en % de cada componente, y que su valor no depende de la estructura. Se definió el índice de injerto (ζ_g (%)) como:

$$\zeta_g (\%) = (I_g - I_o) / I_g$$

Donde I_g es la integración de los grupos metínicos (CH) después de la reacción (PHB-g-PVAc), e I_o es la integración de los grupos metínicos antes de la reacción (PHB) (RMN- 1H).

Los termogramas para el PHB-g-PMBu y PHB-g-PMA mostraron el siguiente comportamiento: la descomposición del PHB a 290 °C, después alrededor de 310 °C la descomposición para el PMA y alrededor de 340 °C la descomposición del PMBu injertado. La evaluación de los termogramas para los copolímeros por injerto son de composición: (Tabla 1, X_g (%) de PMA y Tabla 2, X_g (%) para el PMBu respectivamente. En todos los casos la masa residual es menor de 0.07 mg que representa aproximadamente entre el 1-1,5 % de la masa inicial. Los parámetros termodinámicos adquiridos por DSC se muestran en la tabla 1 y 2. En ellas se resumen las temperaturas de fusión (T_m), las entalpías de fusión (ΔH_m), las entalpías de fusión corregidas (ΔH_m)_{corr} por la fracción de polímero que representa el

Tabla 1 Parámetros termodinámicos obtenidos para el termograma del PHB-g-PMA

Polímero	X_g (%)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g) _{corr}	T_g (°C)
PHB	0	92,45	97,43	103,8	170,23	103,8	1,08
PHB-g-PMA masa	9,689	63,37	82,65	31,68 53,27	165,84 171,48	34,72, 58,38	?
PHB-g-PMA acetona	5,16	71,50	82,81	52,29 41,98	167,90 172,47	54,98, 44,14	9,51
PHB-g-PMA etanol	10,92	65,92	83,67	32,16 55,72	165 171,97	35,67 61,80	7,49
PHB-g-PMA cloroformo	5,48	70,89	78,76	47,39 49,21	166,30 172,13	49,98, 51,90	5,41

Tabla 2 Parámetros termodinámicos obtenidos para el termograma del PHB-g-PMBuA

Polímero	X_g (%)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g) _{corr}	T_g (°C)
PHB	0	92,45	97,43	103,8	170,23	103,8	1,08
PHB-g-PMBuA masa	6	54,34	87,18	37,40 32,95	164,31 173,52	39,64 34,93	4,49
PHB-g-PMBuA etanol	32,21	50,98	83,13	35,70 40,18	163,86 173,00	47,19 53,12	5,68
PHB-g-PMBuA acetona	22,5	46,71	82,21	30,08 34,38	165,83 174,04	36,84 42,11	4,93

copolímero (X_g), calculada de la siguiente ecuación:

$$(\Delta H_m)_{corr} = (\Delta H_m) (1 + X_g (\%))$$

la temperatura de cristalización (T_c) y las entalpías de cristalización (ΔH_c).

Como puede observarse para ambos compuestos estudiados con el aumento del índice de injerto (X_g (%)) hay una disminución de la temperatura de fusión. Lo que puede indicar que el injerto puede afectar la cristalinidad de los materiales. Una evidencia cualitativa de la formación de

copolímeros por injerto es el aumento de la temperatura de transición vítrea y la formación de doubles máximos de fusión en el segundo calentamiento, lo cual se puede entenderse como procesos de recristalización de los nuevos materiales. También se hizo el estudio del índice de injerto (ζ_g) por RMN- ^1H . Los resultados obtenidos indican que ζ_g en todos los casos es menor que el 10 %. Siendo 9,2 % (masa) 0,62 % (acetona), 3,9 % (etanol), y 0,61 % (cloroformo) para el PMA y 5,23 % (masa), 0,4 % (etanol), 1,75 % (acetona) para el PMBuA. Para las reacciones estudiadas ζ_g es mayor cuando la reacción es en masa y en caso de utilizar disolventes, la acetona tiene un efecto mayor en el producto. Los resultados obtenidos por RMN- ^1H contrastan con el resultado de TGA, porque indican que en etanol se obtiene un material con mayor grado de injerto (X_g), lo cual puede deberse a que la variable X_g mide el incremento en peso, mientras que (ζ_g) mide la diferencia de la integración de los grupos metínicos (CH) antes y después de la reacción, es decir hay un efecto de la estructura del material.

5. Conclusiones

Se realizó la síntesis y caracterización físicoquímica de los copolímeros obtenidos por copolimerización de injerto radio-inducido de metacrilato de butilo y ácido metacrílico en el poli(3-hidroxibutirato). Se confirmó la formación de los copolímeros por RMN- ^1H , TGA y DSC. Los resultados indican que el porcentaje de injerto de los copolímeros puede ser determinado por calorimetría o por RMN. De los termogramas los copolímeros por injerto son de composición: 9,68 %, 5,16%, 10,92%, y 5,48 % de PMA y 6%, 32,21%, 22,5 % de PBuMA respectivamente. El índice de injerto determinado por RMN- ^1H fue menor del 10% en todos los casos. De acuerdo con los resultados, el disolvente puede afectar el grado del índice de injerto, sin embargo, los mejores resultados son los obtenidos para una reacción en masa.

6. Referencias

- [1]- Lin Tan et al. Polym. Adv. Technol.; 15: 523–527, 2004
- [2]- H Mitomo et al. Pure Appl. Chem A32(3), 429-442, 1995
- [3]- H. Mitomo et al. Chem. Vol 46.(2). 233-238, 1995.
- [4]- K Bahari et al. Die Angewandte Macromolekulare Chemie, vol 250, (4352),31-44, 1997.
- [5]- Tao Jiang et al. Polymer Journal, vol 33, No 9, pp 647-653, 2001