



VII Encuentro Argentino de Materia Blanda

Síntesis y caracterización de copolímeros ramificados basados en poli(ϵ -caprolactona)

Giaroli María Carolina^{1,2}, Augusto G.O. De Freitas³, Ciolino Andrés Eduardo^{4,5}, Ninago Mario Daniel^{1,2}.

¹Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, San Rafael (5600), Mendoza, Argentina.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, (C1425FQB), Buenos Aires, Argentina.

³Universidade Federal do Pampa (Unipampa), Itaqui, RS 97650-000, Brazil.

⁴Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-CONICET), Bahía Blanca (8000), Argentina.

⁵Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur (DIQ-UNS), Bahía Blanca (8000), Argentina.

cgiaroli@fcai.uncu.edu.ar

Resumen

La polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT), es un procedimiento de polimerización que proporciona un excelente control sobre las propiedades finales de los materiales obtenidos (Ninago et al. 2015). En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron copolímeros a base de poli(2-hidroximetil metacrilato) y poli(ϵ -caprolactona), poli(HEMA-g-PCL)₃, empleando una combinación simultánea de polimerización por apertura de anillo (ROP) y RAFT, y el uso de un iniciador dual. El procedimiento empleado consistió en colocar un matraz Schlenk con los monómeros (HEMA, ϵ -CL), el agente de transferencia CTA y los catalizadores ROP y RAFT (DPP y VAZO™-88), respectivamente. La mezcla se purgó con gas nitrógeno durante 30 minutos y luego se sumergió en un baño de aceite a la temperatura de reacción (100 °C) para iniciar el proceso de polimerización. Finalizado el tiempo de reacción, los polímeros resultantes se precipitaron en metanol frío, se filtraron y se secaron en estufa de vacío durante 24 horas a temperatura ambiente. La caracterización química de los productos sintetizados mostró que la combinación de ROP y RAFT permite obtener copolímeros ramificados con un adecuado control de la estructura, reflejado en los bajos índices de polidispersión ($\text{Đ} < 1,3$) obtenidos para todo el rango de masas molares estudiadas (37.600 a 60.100 g.mol⁻¹). Por otra parte, los ensayos térmicos determinaron temperaturas de fusión entre 36 y 40°C aproximadamente, valores menores al determinado para PCL homopolímero (~58°C). Esta reducción en la temperatura de fusión está asociada a la compleja estructura molecular de los copolímeros sintetizados, donde la presencia de ramas laterales puede impedir o dificultar el ordenamiento de las cadenas de PCL, reduciendo así la temperatura de fusión. Finalmente, por espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) se detectaron bandas de absorción a 2942 y 2864cm⁻¹ (atribuidas a vibraciones de tensión del grupo CH₂); a 1720 y 1240cm⁻¹ (vibraciones del grupo C=O correspondientes a PHEMA y PCL) y a 1066 cm⁻¹ (una señal de vibración del enlace C=S, correspondiente al agente de transferencia). Estos resultados permiten deducir la presencia de bloques estructurales de los monómeros de partida en el material resultante.

Ninago, M. D, Augusto G O De Freitas, Hanazumi V., Muraro P. I. R., Schmidt V., Giacomelli C., Ciolino E. A., and Villar M. A., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2015**, 2331–43.

