

INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA DE CADENA (LINEAL VERSUS CÍCLICA) EN LA CRISTALIZACIÓN DE POLICAPROLACTONAS

Alejandro J Müller^{1,2,3*}, Ricardo A Pérez-Camargo^{1,3}, Juan V López³, Scott Grayson⁴

1: POLYMAT y Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU. Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, España.

2: IKESBASQUE, Basque Foundation for Science, Bilbao, España.

3: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

4: Departamento de Química, Universidad de Tulane, 6400 Freret St, LA 70118, New Orleans, USA.

e-mail: alejandrojesus.muller@ehu.es

RESUMEN

En este trabajo se estudia la morfología y cristalización de policaprolactonas cíclicas (C-PCL) preparadas mediante técnicas de química click y se comparan los resultados con los obtenidos con policaprolactonas lineales (L-PCL) del mismo peso molecular. Adicionalmente, se prepararon mezclas de C-PCL y L-PCL en solución en composiciones de 95/5, 90/10 y 80/20. Las C-PCLs mostraron una mayor densidad nucleación, temperatura de cristalización y fusión respecto a las L-PCLs. Adicionalmente, las C-PCLs mostraron mayores velocidades de nucleación, crecimiento y de cristalización global en comparación a las L-PCLs. Los resultados se explican por el mayor subenfriamiento (mayor temperatura de fusión en equilibrio termodinámico de las C-PCLs) y velocidad de difusión de las C-PCLs en comparación a sus análogos lineales. Dichos factores también explican la mayor capacidad de fraccionamiento de las C-PCLs respecto a su contraparte lineal. En las mezclas C/L se presenta un drástico decrecimiento en las propiedades térmicas y la cinética de cristalización a bajos contenidos de cadenas lineales, producto del enredo molecular entre éstas y las cadenas cíclicas.

Palabras Claves: Policaprolactona cíclica, velocidad de cristalización, mezclas de polímeros cíclicos y lineales.

CHAIN TOPOLOGY (LINEAL VERSUS CYCLIC) INFLUENCE OVER POLYCAPROLACTONES CRYSTALLIZATION

ABSTRACT

In this work, the morphology and crystallization of cyclic polycaprolactones (C-PCL) obtained by click chemistry techniques are studied and the results compared with those obtained with linear polycaprolactones (L-PCL) of the same molecular weight. Moreover, cyclic and linear blends were prepared in solution in 95/5, 90/10, 80/20 compositions. C-PCLs exhibit a higher nucleation density, crystallization and melting temperatures in comparison with L-PCL. Additionally, C-PCLs display faster nucleation, spherulitic growth and overall crystallization rates than L-PCL. These results are explained by the higher supercooling (the melting equilibrium temperature of the C-PCLs are higher than L-PCLs) and diffusion of C-PCLs. These effects are present in thermal fractionation, in which C-PCLs show a remarkable annealing capacity. The C/L blends show a drastic decrease, which are described as a synergistic negative effect, on the thermal properties and crystallization kinetics at low L-PCL contents, due to the threading effect of the linear on the cyclic chains.

Keywords: Cyclic polycaprolactone, crystallization rate, linear and cyclic polymers blends.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros cíclicos son materiales fascinantes, debido a que una simple diferencia en topología con respecto a los polímeros lineales conduce a cambios drásticos en la conformación, velocidad de difusión y densidad de enredos en el fundido. En los últimos años las nuevas técnicas de síntesis mediante química click han permitido

sintetizar polímeros cíclicos con alto grado de pureza y bajos índices de polidispersidad.

Uno de estos polímeros ha sido la PCL, la cual ha sido empleada para comparar el efecto de la topología de cadena (lineal vs cíclica) en las propiedades físico-químicas de este material. Los resultados han indicado que la topología de la cadena afecta el comportamiento de la PCL significativamente debido a factores termodinámicos y cinéticos. [1-8] En el presente trabajo, se presenta un muy breve resumen de resultados obtenidos previamente [1-8] sobre la influencia de la topología de cadena en la cristalización de L y C-PCL de 3 y 12 kg/mol y sus mezclas C/L.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En trabajos previos se describe la vía de síntesis mediante técnicas de cierre de ciclo tipo click que se utilizaron para preparar las C-PCLs de 3 y 12 kg/mol. [1,3] Los precursores lineales de pesos moleculares prácticamente idénticos se usaron para poder comparar resultados. Los polímeros cíclicos fueron mezclados en solución con sus contrapartes lineales, obteniéndose mezclas C/L de composiciones 95/5, 90/10 y 80/20.

2.2 Ensayos

2.2.1 Análisis Morfológico

El análisis morfológico se realizó por microscopia óptica de luz polarizada en un microscopio LEICA DM2500P el cuál contiene una cámara LEICA DFC 280 y se encuentra adaptado a una plancha de calentamiento LINKAM TP91. Mediante esta técnica también se determinó la densidad de núcleos, velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento esferulítico.

2.2.2 Análisis Térmico

Los barridos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se hicieron en un DSC PYRIS 1 de PERKIN ELMER, en un rango de -20 a 90 °C a 20 °C/min.

La cinética de cristalización se realizó mediante ensayos de DSC isotérmicos, siguiendo los procedimientos recomendados por Lorenzo *et al.* [9]

La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) fue aplicada siguiendo los protocolos de Müller *et al.* [7,10]

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Cristalización

3.1.1 Cinética de Crecimiento Esferulítico

La nucleación y crecimiento de L y C-PCLs, así como de sus mezclas fueron estudiadas mediante MOLP. Los estudios revelaron que las C-PCL poseen una mayor densidad y velocidad de nucleación respecto a las L-PCL. Por otra parte, la C-PCL presenta una mayor velocidad de crecimiento esferulítico respecto a su comparte lineal. Dicho comportamiento es explicado por los mayores subenfriamientos (ΔT) de la C-PCL (posee mayor T_m^0) y sus menores coeficientes de difusión provocados por su conformación de ovillo más compacto y menor densidad de enredos respecto a las L-PCLs. [1-5]

La Figura 1 muestra la velocidad de crecimiento esferulítico en función de la temperatura de cristalización de L y C-PCL de 3 kg/mol y sus mezclas.

Las mezclas presentan valores de G intermedios entre las PCLs puras, más la tendencia no es del tipo lineal (véase ley de mezclas representada con una línea sólida). [4,8] La no linealidad se debe a una desviación sinérgica negativa respecto a la ley de mezclas, provocada por un curioso efecto de enredo molecular. Las cadenas lineales tienden a penetrar y enredarse con las cadenas lineales en un modo denominado en inglés “threading effect” por su analogía con el hilado (cuando el hilo entra en un ojal). Este efecto de hilado reduce la

capacidad difusiva e incrementa la densidad de enredos de la mezcla más allá de lo esperado.

3.1.2 Ensayos de DSC estándar o no isotérmicos

Los resultados de nucleación y crecimiento están acorde con los ensayos de DSC estándar, en los cuales, las C-PCLs presentaron mayores temperaturas de cristalización (T_c) y fusión (T_m) respecto a sus contrapartes lineales. [1-5] Las entalpías de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m) son similares dentro del rango de error experimental.

Las mayores T_c y T_m de las C-PCL son consecuencia de los mayores ΔT aplicados y la mayor difusión de las mismas. [1-5]

En mezclas de C/L, la T_c , T_m así como los valores de ΔH_c y ΔH_m presentan una desviación negativa respecto a una ley de mezclas, por tanto sus valores disminuyen, producto de que cadenas lineales son capaces de enredarse con sus contrapartes cíclicas. [4,8]

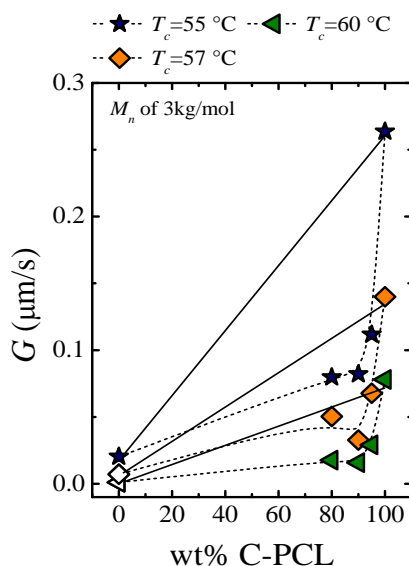


Figura 1. Crecimiento esferulítico en función del contenido de C-PCL a temperaturas de cristalización seleccionadas para L y C-PCLs puras y sus mezclas. Las líneas sólidas representan una ley de mezclas y las líneas punteadas son líneas que indican la desviación respecto a la ley de mezclas. Los puntos rellenos representan datos experimentales y los no rellenos provienen de la aplicación de la teoría de Lauritzen y Hoffman. La figura se encuentra basada en las referencias [4] y [8].

3.1.3 Cinética de Cristalización global y Fraccionamiento térmico

La cinética de cristalización global se determinó por ensayos de DSC isotérmicos en L y C-PCLs y sus mezclas. La Figura 2 muestra la velocidad global de cristalización en función de T_c para muestras de 3 kg/mol.

En la Figura 2 se puede observar que la C-PCL presenta una mayor velocidad de cristalización global respecto a su contraparte lineal, lo cual es acorde con las contribuciones de la nucleación y crecimiento obtenidas.

En vista de las evidencias experimentales, las diferencias entre L y C-PCLs pueden ser explicadas por medio de razones termodinámicas y cinéticas.

Termodinámicamente, las C-PCLs presentan mayores ΔT debido a su mayor T_m^0 , por tanto la fuerza motriz termodinámica para la cristalización será mayor. Cinéticamente, las cadenas cíclicas poseen una mayor difusividad (poseen menores viscosidades en el fundido y conformaciones de cadena más colapsadas) respecto a su contraparte lineal, lo cual facilita su difusión para la nucleación y crecimiento. Resultados similares también se encontraron a altas temperaturas por medio de DSC ultrarápido. [6]

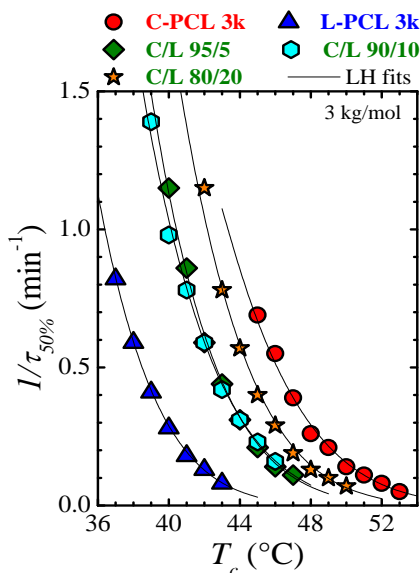


Figura 2. Velocidad de cristalización global en función de la temperatura de cristalización para L y C-PCLs de 3 kg/mol y sus mezclas. La figura se encuentra basada en la referencia [8].

Adicionalmente, se realizaron experimentos de fraccionamiento térmico mediante la técnica de Autonucleación y Recocidos Sucesivos ó SSA por sus siglas en inglés desarrollada por Müller *et al.* [7,10] Los ensayos de SSA demostraron que las C-PCLs poseen una mayor capacidad de recocido que sus análogos lineales. Este resultado es muy llamativo, debido a que teóricamente la cadena lineal podría extenderse en el equilibrio hasta el doble de lo que puede extenderse una cadena cíclica. Sin embargo, el ensayo de SSA involucra factores cinéticos los cuales influyen en que las C-PCLs (con una capacidad difusiva mucho mayor que las cadenas lineales) presenten mayor capacidad de recocido generando cristales más gruesos.[3,5,7]

Es importante destacar que las diferencias encontradas entre L y C-PCLs, se reducen significativamente cuando pequeñas porciones de material lineal se enredan con las cadenas cíclicas en las mezclas, causando menores velocidades de cristalización global (por debajo de lo esperado en una ley de mezclas) [8] como se observa en la Figura 2. Este efecto es extremadamente relevante, ya que indica que la pureza de las muestras es crucial. Si se sintetizan polímeros cíclicos que contienen cadenas lineales como impurezas, el comportamiento de las cadenas cíclicas puede ser alterado de manera muy importante.

4. CONCLUSIONES

Las cadenas cíclicas se comportan de manera muy diferente a las lineales en cuanto a su nucleación, velocidad de crecimiento esferulítico, velocidad de cristalización global y capacidad de recocido. El simple hecho de no poseer extremos de cadena conduce a que las cadenas cíclicas tengan conformaciones de ovillo más compactas que conducen a menores densidades de enredos moleculares y mayor difusividad. Adicionalmente los puntos de difusión en equilibrio termodinámico de los polímeros cíclicos tienden a aumentar por efectos de diferencias en entropía del fundido. Las mezclas de cadenas cíclicas y lineales exhiben efectos tipo hilado que conducen a comportamientos muy alejados de lo esperado para una ley de mezclado simple.

5. AGRADECIMIENTOS

Al DID-USB por el financiamiento al DID-G02-Grupo de Polímeros 1. R.P.-C. agradece a POLYMAT por su beca doctoral.

6. REFERENCIAS

- [1]. Córdova ME, Lorenzo AT, Müller AJ, Hoskins JN, Grayson SM. *Macromolecules* 2011; 44 (7): 1742-1746.
- [2]. Su HH, Chen HL, Díaz A, Casas MT, Puiggali J, Hoskins JN, Grayson SM, Pérez RA, Müller AJ. *Polymer* 2013; 54 (2): 846-859.
- [3]. Pérez RA, Córdova ME, López JV, Hoskins JN, Zhang B, Grayson SM, Müller AJ. *React. Funct. Polym.* 2014; 80: 71-82.
- [4]. Pérez RA, López JV, Hoskins JN, Zhang B, Grayson SM, Casas MT, Puiggali J, Müller AJ. *Macromolecules* 2014; 47 (11): 3553-3566.
- [5]. Pérez-Camargo R, Mugica A, Zubitur M, Müller A. *Adv. Polym. Sci.* 2016; en prensa. DOI: 10.1007/12_2015_326.
- [6]. Wang J, Li Z, Pérez RA, Müller AJ, Zhang B, Grayson SM, Hu W. *Polymer* 2015; 63: 34-40.
- [7]. Müller AJ, Michell RM, Pérez RA, Lorenzo AT. *Eur. Polym. J.* 2015; 65 (April): 132-154.
- [8]. López JV, Pérez-Camargo RA, Zhang B, Grayson SM, Müller AJ. *RSC Advances* 2016; 6 (53): 48049-48063.
- [9]. Lorenzo AT, Arnal ML, Albuerne J, Müller AJ. *Polym. Test.* 2007; 26 (2): 222-231.
- [10]. Müller AJ, Arnal ML. *Prog. Polym. Sci.* 2005; 30 (5): 559-603.