Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y FORMACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS DE LOS COPOLÍMEROS EN BLOQUE PLA-B-PDMAEMA

Rose Mary Michell[1], Alejandro J. Müller[1], Philippe Dubois[2], Ian W. Hamley[3], Amir Fahmi[4]*

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

2: Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons-Hainaut, Place du Parc 20, Mons B-7000, Belgium.

3: Department of Chemistry, University of Reading, Reading RG6 6AD, United Kingdom.

4: Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, University of Nottingham, University Park, NG7 2RD Nottingham, UK

** e-mail: amüller@usb.ve*

RESUMEN

Los copolímeros estudiados presentaron temperaturas de fusión menores que los homopolímeros. La cinética de cristalización del bloque de PLA fue retardada por la presencia del bloque PDMAEMA. Los copolímeros estudiados eran miscibles en el fundido. El evento de cristalización del PLA se ve afectado por la presencia del bloque de PDMAEMA. Los puntos de fusión de los esterocomplejos formados por PLDA/PLLA y PLA/PLA-b-PDMAEMA son más altos que los formados por la mezcla de copolímeros. Este comportamiento indica que la presencia del bloque de PDMAEMA dificulta la estabilidad de la estructura del esterocomplejo. En cuanto a la morfología de los esterocomplejos obtenidos se encontró que los esterocomplejos de bajo peso molecular exhibían una estructura típica en forma de disco, mientras que los estereocomplejos mostraban una forma inusual semejante a una estrella.

Palabras Claves: *Copolímeros de poli(ácido láctico), cinética de cristalización isotérmica, esterocomplejos, cristalización en copolímeros en bloque.*

ABSTRACT

The copolymers employed here exhibited a lower melting temperature than the homopolymers. The crystallization kinetics of the PLA blocks was retarded by the presence of the PDMAEMA block. The copolymers were miscible in the melt. The presence of the PDMAEMA block disturbs the PLA crystallization. On the other hand, the melting point of PLDA/PLLA and PLA/PLA-b-PDMAEMA stereocomplexes were higher than those formed by copolymer mixtures. This indicates that the PDMAEMA block had a disturbing effect on the stereocomplex structure stability. For the low molecular weight stereocomplexes the particles exhibited a conventional disk-shape, on the other hand for high molecular weight samples, the particles displayed unusual star-like shapes.

Keywords: *Poly(lactic acid) (PLA) copolymers, isothermal crystallization kinetics, stereocomplexes, crystallization in block copolymers.*

1. INTRODUCCIÓN

El poli(ácido láctico) (PLA) es un polímero biodegradable y biocompatible. [1] Se ha reportado que al mezclar el poli(L-ácido láctico) con el poli(D-ácido láctico) se forma un esterocomplejo, estos poseen mayor resistencia mecánica y temperatura de fusión. [2] Por otra parte el PDMAEMA homopolímero es amorfo y es ampliamente empleado en biomedicina. Es por ello que la síntesis y caracterización de los copolímeros de PLA-*b*-PDMAEMA y sus respectivos esterocomplejos es atractiva. En este trabajo se estudió la cristalización y la formación de esterocomplejos para varios copolímeros en bloque PLA-*b*-PDMAEMA y los correspondientes homopolímeros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados fueron sintetizados según se indica en la referencia 1, La nomenclatura empleada es la siguiente: $D(L)L_{xx}$-b-$PDMAEMA_{yy}^{zz}$ donde xx y yy representan el contenido de PLA y PDMAEMA respectivamente. El superíndice zz representa el peso molecular en Kg/mol. Los esterocomplejos se prepararon en soluciones equimolares al 1% en peso. Se realizaron diversos pares: homopolímero/homopolímero, homopolímero/copolímero y copolímero/copolímero.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Para el estudio de la cristalización se empleó un DSC marca Perkin Elmer modelo Pyris 1. Los ensayos se realizaron en atmosfera inerte y la masa fue de aproximadamente 5 mg. Los ensayos estándar se realizaron a 20°C/min. Los estudios de rayos X se realizaron en la estación BM28B (DUBBLE), ESRF, Grenoble, Francia. Las muestras se calentaron hasta 175 °C, después de 5 min la muestras fueron enfriadas a 5 °C/min hasta 25 °C. Finalmente las muestras fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) empleando Tapping ModeTM en un Dimension IVa Nanoscope (Digital Instruments).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante SAXS los copolímeros de PLA-b-PDMAEMA poseen un fundido homogéneo.La temperatura de fusión de los copolímeros es inferior a la de los homopolímeros, esto puede ser atribuido a dos factores, el primero es el efecto diluyente del bloque de PDMAEMA, el cual actúa como un macrosolvente que rodea a los cristales de PLA al momento de fundir. 4 El segundo efecto es el enlace covalente que une a los bloques de PLA y PDMAEMA el cual inevitablemente ocasiona una disminución en la temperatura de cristalización. La presencia del bloque de PDMAEMA no solo disminuye la temperatura de fusión y cristalización sino que además disminuye la velocidad de cristalización. Los homopolímeros cristalizan más rápido que los copolímeros y a unos subenfriamientos menores.

La formación de los esterocomplejos fue corroborada mediante ensayos estándar de DSC, se encontró que para todos los esterocomplejos formados la temperatura de fusión era superior a 200 °C, la cual es mucho mayor a la encontrada para los homopolímeros y copolímeros (menores a 165°C). Se encontró que la temperatura de fusión era menor para los estereocomplejos obtenidos a partir de los pares copolímero/copolímero, indicando que el bloque de PDMAEMA reduce la estabilidad de la partícula formada. Adicionalmente, los esterocomplejos de bajo peso molecular forman partículas en forma de disco, mientras que para los esterocomplejos de alto peso molecular se encontraron partículas en forma de estrella. (ver figura 1)

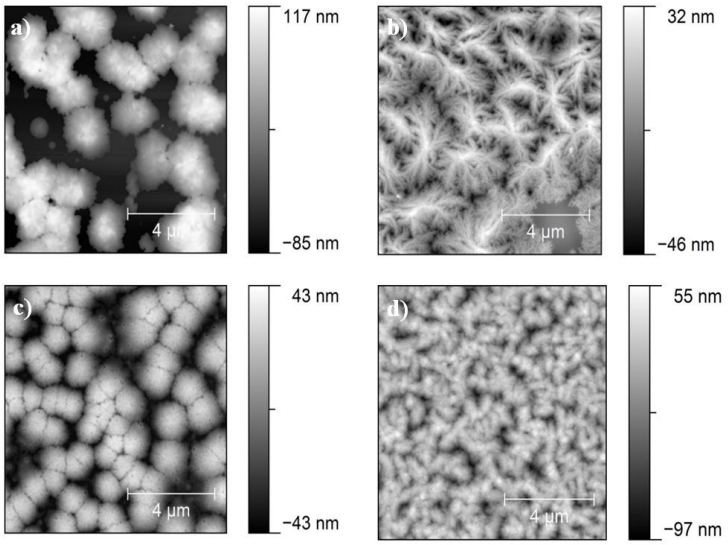


Figura 1. Imágenes de AFM en modo altura "height" para los esterocomplejos obtenidos a través de una solución de cloroformo 1mg/ml a) $LL_{100}^{4,2}$/ $DL_{100}^{4,2}$; b) $LL_{100}^{10,5}$/ $DL_{100}^{10,4}$; c) LL_{44}-*b*-$PDMAEMA_{56}^{9,7}$/ DL_{45}-*b*-$PDMAEMA_{55}^{9,2}$; d) LL_{64}-*b*-$PDMAEMA_{36}^{16,5}$/ DL_{65}-*b*-$PDMAEMA_{35}^{15,9}$

4. REFERENCIAS

[1]. Spasova M, Mespouille L, Coulembier O, Paneva D, Manolova N, Rashkov I, Dubois, P, Biomacromolecules 2009; 10 (5): 1217-1223.

[2]. Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon, S, Macromolecules, 1987; 20(4): 904-906.

[3]. Wunderlich, B. Macromolecular Physics Volumen 2: Crystal nucleation, Growth, Annealing; Academic Press: New York, 1976.