

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS DE PLLA/PDLA EN PRESENCIA DE BLOQUES FLEXIBLES

Rosa M. D'Ambrosio<sup>1</sup>, Rose Mary Michell<sup>1</sup>, Alejandro J. Müller<sup>1\*</sup>, Philippe Dubois<sup>2</sup>

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons UMONS. Mons, Belgium.

\* e-mail: amuller@usb.ve

## RESUMEN

Se estudió la formación de estereocomplejos a partir de homopolímeros y copolímeros multibloque (PLA)s/PBS para analizar la influencia del bloque flexible poli(butilen-succinato) (PBS) sobre la formación, estructura y propiedades de dichos estereocomplejos. Los copolímeros  $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4}$  y  $DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$  presentaron un único proceso de cristalización asociado a la cristalización de la PLA, mientras que los copolímeros  $LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$  y  $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4}$  exhibieron dos picos de cristalización. Por otra parte, la banda en  $909\text{ cm}^{-1}$  del espectro IR, asociada a la formación de estereocomplejos, fue observada para los estereocomplejos formados a partir de mezclas copolímero-homopolímero, donde la mayor proporción del copolímero correspondía al bloque PLA. Mediante la técnica de DSC, se evidenció la dificultad para la formación de los estereocomplejos a través de mezclas homopolímero-copolímero con menor proporción de (PLA)s en el copolímero. Las mezclas copolímero-copolímero fueron las más favorecidas para la formación de estereocomplejos preparados a partir de solución.

**Palabras Claves:** Estereocomplejos, Cristalización, PLA, PBS.

## ABSTRACT

We studied the stereocomplex formation from homopolymers and (PLA)s/PBS multiblock copolymers to analyze the influence of the poly(butylene succinate) (PBS) flexible block on the stereocomplex formation, structure and properties.  $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4}$  and  $DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$  copolymers presented a single crystallization process associated with PLA crystallization. On the other hand  $LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$  and  $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4}$  copolymers exhibited two crystallization processes. The IR spectrum band at  $909\text{ cm}^{-1}$ , associated with stereocomplex formation, was observed for stereocomplexes from homopolymer-copolymer blends with a major proportion corresponding to the PLA block copolymer. DSC evidenced the difficulty of stereocomplex formation via homopolymer-copolymer mixtures with minor proportions of (PLA)s in the copolymer. Copolymer-copolymer blends were the most favored condition to stereocomplex formation from solution.

**Keywords:** Stereocomplex, Crystallization, PLA, PBS.

## 1. INTRODUCCIÓN

Un estereocomplejo se define como una interacción estereoselectiva entre dos polímeros estereoregulares complementarios que se entrelazan y forman una nueva estructura que muestra cambios en las propiedades físicas, en comparación con los polímeros que lo formaron [1]. Un rasgo característico de los estereocomplejos de poli(ácido láctico), PLA, es su alto punto de fusión ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  superior al de los componentes originales). Es conocido que la mezcla equimolar de PLLA y PDLA de bajo peso molecular ( $<1 \times 10^5\text{ g/mol}$ ) es una condición favorable para la formación de estereocomplejos [2,3]. La formación de estereocomplejos es uno de los métodos más eficaces para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades físicas de las (PLA)s [4]. En este trabajo se estudia la formación de estereocomplejos a partir de homopolímeros y copolímeros PLA/PBS para analizar la influencia de un bloque flexible como el poli(butilen-succinato) (PBS) sobre las propiedades de los estereocomplejos de PLA.

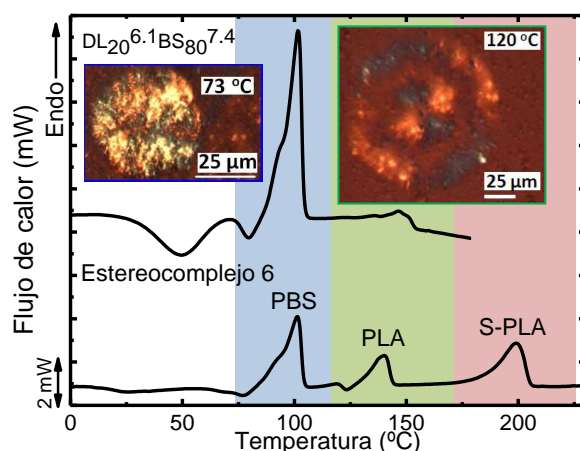
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon los homopolímeros  $LL_{100}^{5.4}$ ,  $DL_{100}^{6.1}$ ,  $BS_{100}^{7.4}$ , los copolímeros  $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4}$ ,  $LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$ ,  $DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$ ,  $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4}$ , y los estereocomplejos 1 ( $DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4} + LL_{100}^{5.4}$ ), 2 ( $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4} + LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4}$ ), 3 ( $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4} + DL_{70}^{6.1}BS_{30}^{7.4}$ ), 4 ( $LL_{70}^{5.4}BS_{30}^{7.4} + DL_{100}^{6.1}$ ), 5 ( $LL_{20}^{5.4}BS_{80}^{7.4} + DL_{100}^{6.1}$ ) y 6 ( $DL_{20}^{6.1}BS_{80}^{7.4} + LL_{100}^{5.4}$ ), donde los superíndices representan el peso molecular (kg/mol) y los subíndices

representan la proporción en masa. Los estereocomplejos se prepararon al disolver 100mg de la mezcla copolímero-copolímero u homopolímero-copolímero en proporción molar 1:1 (PLLA:PDLA) en 10mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En el análisis se emplearon las técnicas de microscopía óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los ensayos estándares en el DSC mostraron que tanto los homopolímeros como los copolímeros presentan cristalización en frío y temperaturas de fusión inferiores a 150 °C. Al aumentar el contenido de PBS en los copolímeros, la temperatura de fusión disminuye (aproximándose a la temperatura de fusión del  $\text{BS}_{100}^{7,4}$ ). Tanto el PBS como el PLA son capaces de cristalizar en los copolímeros con una composición mayoritaria del bloque flexible. En la figura 1 se encuentran señalados los picos de fusión de PBS y PLA en el copolímero  $\text{DL}_{20}^{6,1}\text{BS}_{80}^{7,4}$  y el estereocomplejo formado a partir de dicho copolímero y  $\text{LL}_{100}^{5,4}$ . Las transiciones térmicas del estereocomplejo 6 evidencian la dificultad para la formación de estereocomplejos a través de mezclas copolímero-homopolímero con menor proporción de PLA en el copolímeros. En cuanto al estudio realizado mediante MOLP, se encontraron esferulitas para  $\text{LL}_{100}^{5,4}$  y  $\text{DL}_{100}^{6,1}$ , mientras que para el  $\text{BS}_{100}^{7,4}$  se observó la formación de cristales únicos (con morfología hexagonal) y/o esferulitas, dependiendo de la temperatura. Para el caso de los copolímeros, se observó el desarrollo de las esferulitas de PLA a altas temperaturas, al cristalizar a temperaturas inferiores se observó la aparición de estructuras relacionadas al PBS. Se encontró que el crecimiento del PBS tiene lugar en los espacios interlamelares de PLA. Por otra parte, la formación de estereocomplejos se ve favorecida a medida que aumenta el contenido de PLA en la estructura y para la mezcla entre copolímeros. Sólo para los estereocomplejos 1 y 4 fue observada la banda a  $\sim 909\text{ cm}^{-1}$  en el espectro IR, asignada al acoplamiento del estiramiento de la cadena C-C con la vibración de uno de los modos de flexión del grupo  $\text{CH}_3$  y asociada a la formación de estereocomplejos de PLA (S-PLA) [5]. Para los otros sistemas no fue posible observar la banda característica, esto puede deberse a que los estereocomplejos 1 y 4 están formados a partir de mezclas copolímero-homopolímero donde la mayor proporción del copolímero corresponde al bloque PLA.



**Figura 1.** Barridos de DSC del 2<sup>do</sup> calentamiento: copolímero  $\text{DL}_{20}^{6,1}\text{BS}_{80}^{7,4}$  y estereocomplejo 6.

### 4. REFERENCIAS

- [1]. Tsuji H. *Macromol. Biosci.* 2005; 5: 569-597.
- [2]. Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb A. *Macromolecules.* 2007; 40: 1049-1054.
- [3]. Serizawa T, Arikawa Y, Hamada K, Yamashita H, Fujiwara T, Kimura Y, Akashi M. *Macromolecules.* 2003; 36: 1762-1765.
- [4]. Purnama P, Kim S. *Macromolecules.* 2010; 43: 1137-1142.
- [5]. Rathi S, Coughlin E, Hsu S, Golub C, Ling G H, Tzivanis M. *Polymer.* 2012; 53: 3008-3016.