

## ELABORACIÓN DE COPOLÍMEROS TRIBLOQUE POLIESTIRENO-*b*-POLI ISOPRENO-*b*-POLI CAPROLACTONA (PS-*b*-PI-*b*-PCL)

F. López-Carrasquero<sup>1</sup>, J.M. Contreras<sup>1</sup>, M.E. Carrillo<sup>1</sup>, M.L. Arnal<sup>2</sup>, V. Balsamo<sup>2</sup>, M. Indriago<sup>2</sup> y A.J. Müller<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101A, Venezuela. E-mail: flopezc@ciens.ula.ve.

<sup>2</sup>Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela. E-mail: amuller@usb.ve.

En el presente trabajo se presenta una vía sintética para la preparación de los copolímeros tribloque PS-*b*-PI-*b*-PCL, así como su caracterización físico química.

El proceso de síntesis del dibloque PS-*b*-PI se realizó en reactores de vidrio pyrex con dos conectores esmerilados, uno de ellos provisto de un sello rompible, adosados a una línea de vacío, polimerizando de manera secuencial, en solución de benceno y empleando *n*-butil litio como iniciador, el estireno (S) y el isopreno (I). Para ello se destila al reactor bajo vacío el solvente y luego bajo una fuerte atmósfera de argón se añade con una jeringa la cantidad requerida de iniciador y posteriormente el estireno y se deja polimerizar durante cuatro horas a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo se congela el reactor con nitrógeno líquido y se hace vacío hasta alcanzar una presión de  $10^{-4}$  torr, se destila el isopreno, el reactor se sella a la llama y se deja polimerizar a 40°C durante 48 horas en una estufa.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para la polimerización del I, se conecta el reactor a la línea de vacío mediante el conector provisto del sello rompible, se hace vacío en el brazo hasta alcanzar una presión próxima a  $10^{-4}$  torr y se llena con argón, bajo presión positiva del gas se rompe el sello y se añaden con una jeringa unas gotas de S, el reactor se deja agitando durante cuatro horas, luego se le agregan unas gotas de difeniletileno y media hora después la cantidad prevista de  $\epsilon$ -caprolactona que se deja polimerizar durante cinco minutos. La polimerización se detiene añadiendo una mezcla 10/1 ácido acético/metanol.

Con esta metodología se sintetizaron una serie de tribloques preparados con diferentes composiciones de cada comonomero, a fin de estudiar la influencia de la proporción de cada uno de ellos en las propiedades físicas de los copolímeros resultantes. En todos los casos el peso molecular del primer bloque fue de por lo menos 20.000 g/mol.

Empleando un método similar, también se sintetizaron una serie de dibloques PI-*b*-PC y tribloques PS-*b*-PI-*b*-PC, cuyos resultados se comparan con los obtenidos de los tribloques PS-*b*-PI-*b*-PCL.

Todos los copolímeros fueron obtenidos con rendimientos cuantitativos y se caracterizaron por GPC, <sup>1</sup>H RMN, IR, DSC y TGA. Los estudios de GPC muestran distribuciones de pesos moleculares muy estrechas lo cual es concordante con un proceso de polimerización viviente. Por su parte, los estudios espectroscópicos corroboran la presencia de los grupos químicos de los tres bloques en el copolímero y los <sup>1</sup>H RMN indican que la proporción de cada uno de ellos es próxima a la esperada según las condiciones de alimentación. Los estudios de calorimetría muestran las transiciones térmicas características de cada uno de ellos y una estabilidad térmica dentro de lo esperado.

El bloque de PCL exhibe una cristalización que depende de su contenido en el copolímero. Cuando la PCL se encuentra en proporciones inferiores a 30% en peso, solamente cristaliza fraccionadamente a temperaturas cercanas a su temperatura de transición vítrea (alrededor de

20 °C por encima de la Tg, cuyo valor aproximado es de -65 °C). En este sentido su comportamiento es análogo al que exhibe la PCL cuando se encuentra formando parte de copolímeros tribloque Poliestireno-b-Polibutadieno-b-Policaprolactona y muy similar al comportamiento generalizado de bloques confinados por una fuerte segregación de fases (1-2)

#### REFERENCIAS

- (1) Arnal M.L., Balsamo V., López-Carrasquero F., Contreras J., Carrillo M., Schmalz H., Abetz V., Laredo E., Müller A.J., 2001, *Macromolecules*, **34**, 7973-7982.
- (2) Müller A.J., Balsamo V., Arnal M.L., Jacob T., Schmalz H., Abetz V., 2002, *Macromolecules*, **35**, 3048-3058.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece el financiamiento otorgado por el FONACIT a través del proyecto G-97000594 y el CDCHT-ULA.