

## SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DEL POLI(ADIPATO DE 1,4-BUTANODIOL)

Raúl E. Garro-Álvarez<sup>1,\*</sup>, Pablo Jiménez-Bonilla<sup>1,2</sup>, José R. Vega-Baudrit<sup>1,3</sup>

1) Laboratorio de Polímeros (POLIUNA), Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica. Correo electrónico: raulestebangarro@gmail.com

2) Laboratorio de Productos Naturales y Ensayos Biológicos (LAPRONEB), Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

3) Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC), CeNAT, San José, Costa Rica

*Recibido: Abril 2013; Aceptado: Octubre 2013*

### RESUMEN

Se propone un método para sintetizar con asistencia de radiación microondas el poli(adipato de 1,4-butanodiol) de bajo peso molecular. Se redujo en 23 h el tiempo de reacción con respecto a los sistemas de calentamiento convencional. El FTIR muestra las bandas características del poliéster ( $1.731,67\text{ cm}^{-1}$ ) así como señales propias del ordenamiento cristalino del polímero posterior a su purificación. Las señales de RMN  $^1\text{H}$  en conjunto con el análisis de grupos terminales confirman la presencia de un poliéster dihidroxi-terminal de  $M_{n\text{RMN } ^1\text{H}} 2.568\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los análisis térmicos señalan una  $T_g$  de  $-2,15^\circ\text{C}$ ,  $T_m 54,40^\circ\text{C}$  y una  $T_{d\text{máx}} 390,03^\circ\text{C}$ , que coinciden con estudios previos. El producto obtenido por este método posee propiedades fisicoquímicas óptimas para su potencial aplicación en adhesivos de poliuretano.

**Palabras clave:** Poli(adipato de 1,4-butanodiol), microondas, síntesis.

### ABSTRACT

It proposes a method for synthesizing with assisted microwave radiation the poly(1,4-butylene adipate) low molar mass. The reaction time was reduced by 23 h compared to conventional heating systems. The FTIR shows the polyester characteristic bands ( $1,731.67\text{ cm}^{-1}$ ) and characteristic signals of the polymer crystalline structure subsequent to purification step. The  $^1\text{HNMR}$  signals in conjunction with the end group analysis confirmed the dihydroxyl-terminated polyester presence with  $M_{n\text{ } ^1\text{H NMR}} 2,568\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Thermal analyzes show a  $T_g -2.15^\circ\text{C}$ ,  $T_m 54.40^\circ\text{C}$  and  $T_{d\text{max}} 390.03^\circ\text{C}$ , coinciding with previous studies. The product obtained by this method has optimal physical chemistry properties for their potential application in polyurethane adhesives.

**Keywords:** Poly(1,4-butylene adipate), microwaves, synthesis.

### INTRODUCCIÓN

La creciente problemática de la contaminación ambiental producto del desecho de diversos materiales poliméricos ha posicionado a los poliésteres alifáticos biodegradables como una vía de investigación/desarrollo [1–3]. Se conoce que estos últimos han sido aplicados en implementos agrícolas, envases, productos biomédicos, entre otros [2]. Además, y bajo este enfoque de estudio, los poliésteres dihidroxi-terminales, han surgido como precursores en la síntesis de poliuretanos termoplásticos (TPU) ya que actúan como segmentos blandos que constituyen el 50–80% del TPU

[4]. Algunos poliésteres que cumplen con este perfil son la policaprolactona, los poliácridatos, los policarbonatos y los poliadipatos (PA) [5, 6].

Los PA se sintetizan a partir del ácido adípico, o derivados como el adipato de dimetilo, y un exceso de glicol como el 1,4-butanodiol [4, 7, 8]. *Arán-Aís* [4] señala que los PA son polímeros relativamente pequeños con un peso molecular comprendido entre  $500\text{--}4.000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  para ser potencialmente aplicados en adhesivos de poliuretano (PU). Los PA aportan excelentes propiedades adhesivas y cohesivas, así como una excelente resistencia térmica resultando más económicos con respecto a los otros polioles mencionados [5].

El poli(adipato de 1,4-butanodiol) (PA-1,4) (Figura 1) posee una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) baja ( $<0^\circ\text{C}$ ) y descompone rápidamente a temperaturas superiores de los  $350^\circ\text{C}$ , son pastosos en apariencia y altamente higroscópicos, por lo que se recomienda conservarlos en un ambiente libre de humedad [9].

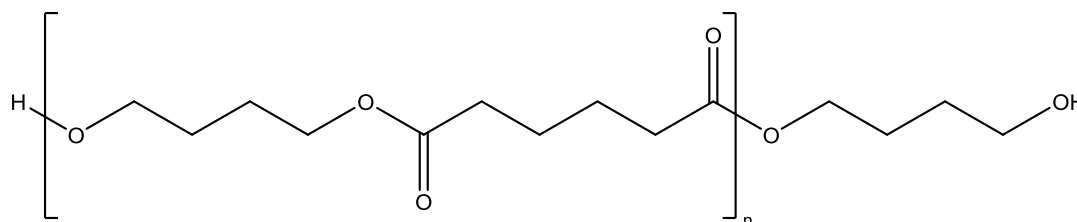


Figura 1. Poli(adipato de 1,4-butanodiol).

La síntesis de polímeros asistida por microondas está en auge debido a que ha demostrado en diversos estudios reducir significativamente los tiempos de reacción, lo cual conlleva a un menor costo energético, sistemas de reacción más seguros y mayores rendimientos de reacción. Esto se debe a que la energía actúa directamente sobre el interior de los sistemas y no desde el exterior como en el calentamiento convencional (Figura 2) [10,11].

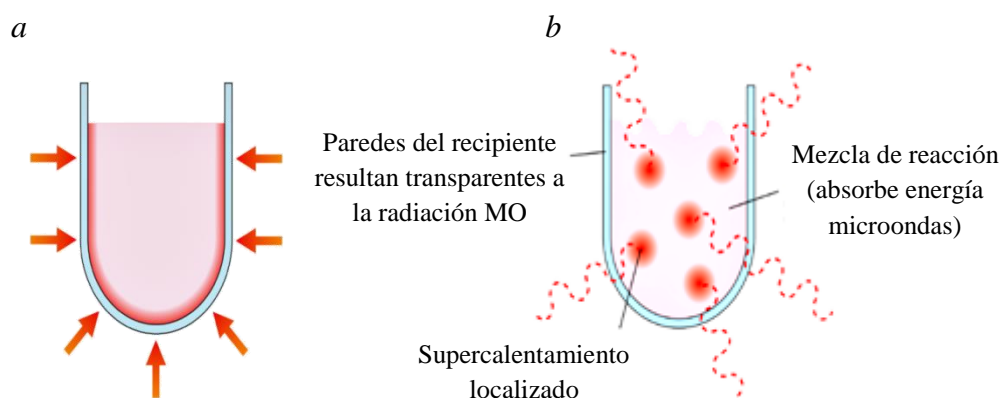


Figura 2. Comparación entre un sistema con aplicación energética: a) convencional y b) asistida con microondas. Adaptado de [12].

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiales.** 1,4–butanodiol para síntesis (*Merck, Alemania*); metanol grado reactivo (*Sigma–Aldrich, Estados Unidos*); cloroformo grado reactivo (*J.T. Baker, Estados Unidos*), octoato de estaño (II) grado comercial (*Sigma–Aldrich, Estados Unidos*); adipato de dimetilo para síntesis (*Merck, Alemania*) y gas nitrógeno de grado industrial (*Praxair, Costa Rica*). El gas nitrógeno fue secado a través de un filtro de *Drierite*<sup>®</sup> y los demás reactivos fueron utilizados sin tratamiento previo.

**Síntesis y purificación del PA–1,4.** Se agregó en un balón de fondo plano de 125 mL: 1,4–butanodiol y el adipato de dimetilo en una relación molar 1,1:1 adicionando (0,5 mmol) de octoato de estaño (II) como catalizador. Se sometió al sistema a agitación continua mediante una pastilla magnética. Sobre el balón se colocó un sistema de destilación simple calentado por medio del horno de microondas (Figura 3). La reacción fue desarrollada en atmósfera inerte de gas nitrógeno.

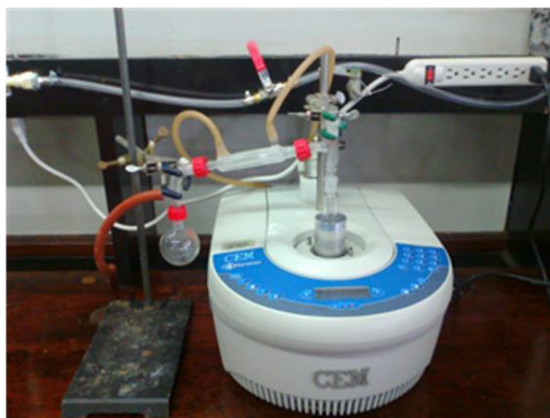


Figura 3. Sistema de reacción para la síntesis del PA–1,4.

Las condiciones de síntesis empleadas en el horno de microondas marca *CEM* modelo *Discover* se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados en el horno de microondas para la síntesis del PA–1,4.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Tiempo del ensayo* (min)	45
Tiempo de reacción (min)	60
Temperatura (°C)	220
Potencia (W)	200
Módulo de presión	<i>Open vessel</i>
Módulo de agitación magnética	Activada

\* Tiempo que tarda el equipo en lograr la temperatura de reacción.

Al iniciar el calentamiento se aplicó un vacío de 800 mbar por medio de una bomba de vacío marca *Büchi* modelo *V700* con controlador *V850*. Finalizada la reacción el producto fue almacenado a 5°C para evitar su degradación. Para la purificación del PA-1,4; se aplicó la metodología descrita por *Kai-Cheng* y *Woo* [13].

**Análisis de grupos terminales.** Se cuantificó el valor ácido (VA) mediante la metodología oficial de la *American Oil Chemists' Society* (AOCS) código Cd 3d-63 [14]. Asimismo, se analizó el valor hidroxilo (VOH) empleando el procedimiento Cd 13-60 de la misma sociedad [15].

**Caracterización del PA-1,4.** Para la caracterización molecular del polímero se utilizó espectroscopia infrarroja (FTIR) (*Thermo Scientific Nicolet IS10*) y resonancia magnética nuclear protónica (RMN <sup>1</sup>H) (400 MHz *Bruker Inova*). Adicionalmente, el PA-1,4 se caracterizó térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) (*Q200*) y termogravimetría (TGA) (*Q500*).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Síntesis y purificación del PA-1,4.** Se obtuvo un producto relativamente viscoso e incoloro. Sometiendo este último al proceso de purificación, se logró un sólido blanco similar en cuanto apariencia respecta al descrito por *Kai-Cheng* y *Woo* [13].

La temperatura elegida fue 10°C inferior al punto de ebullición del 1,4-butanodiol debido a que mediante pruebas a diferentes temperaturas demostró ser la mayor temperatura en la cual puede realizarse esta destilación reactiva sin tener pérdidas significativas de los monómeros por codestilación con el subproducto (metanol). Asimismo, al utilizar esta temperatura se logra minimizar el tiempo de reacción, ya que el mismo, en este tipo de poliésteres, tiene un mayor efecto en la prevención de la oxidación del producto que la temperatura y permite obtener mayores rendimientos en menores tiempos.

El octoato de estaño (II) se utilizó eligió como catalizador debido a que entre los catalizadores más comunes, éste se encuentra aprobado como estabilizante alimenticio por la FDA [2].

**Análisis de grupos terminales.** Se obtuvieron los valores registrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis de grupos terminales para el poli(adipato de 1,4-butanodiol).

<i>Análisis</i>	<i>Valor</i>
VA ( $\pm 0,02$ ) mg KOH/g	0,34
VOH ( $\pm 3$ ) mg KOH/g	64

Se lograron resultados análogos a los presentados por Zeng *et al.* [16] con la ventaja que dicha metodología reporta tiempos de 24 h. Asimismo, las pruebas de VOH y VA constatan el comportamiento dihidroxil-terminal del poliéster. Con los valores obtenidos, se consigue un poliéster aplicable en la formulación de adhesivos de PU [17,18]. O bien, en resinas alquilen-epóxicas donde se requieren un rango de VOH entre 50–150 mg KOH/g [19]

**Caracterización del PA-1,4.** En la Figura 4 y Tabla 3 se observan/justifican las principales bandas FTIR características del segmento blando en estudio [1]. Nótese que las señales confirman que posterior a la etapa de purificación el PA-1,4 posee un comportamiento de cristalización polimórfica (formas  $\alpha$ - y  $\beta$ -) común en este tipo de poliésteres [20]. Igualmente, se da la reducción de la banda del grupo hidroxilo del alcohol de partida y el desplazamiento a mayor frecuencia de la banda del grupo carbonilo.

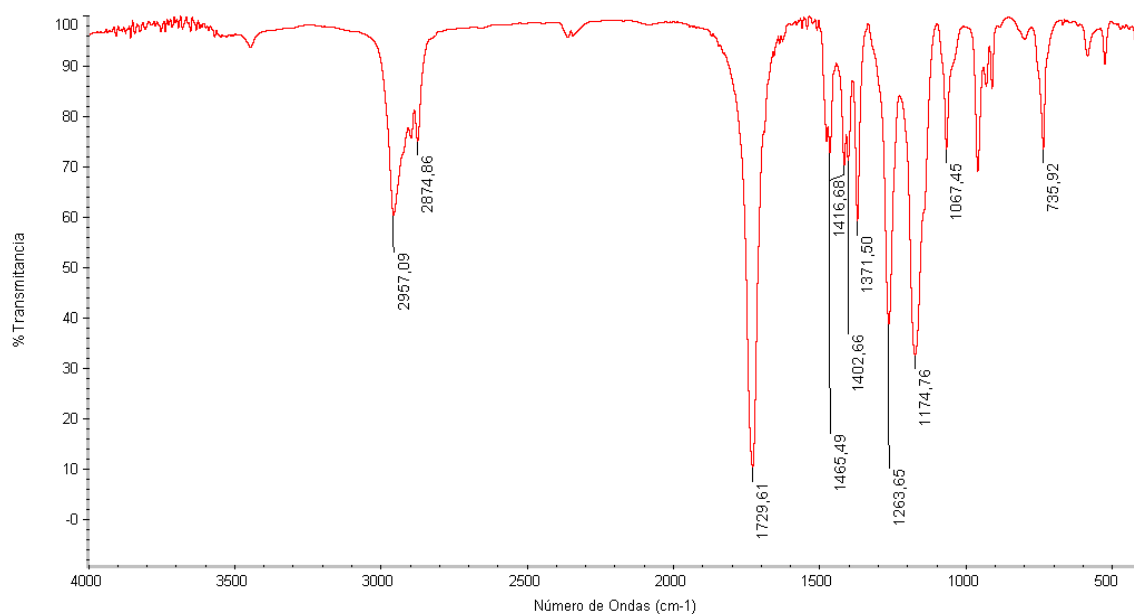


Figura 4. Espectro FTIR del PA-1,4.

Tabla 3. Bandas IR de absorción obtenidas para el PA-1,4 con sus respectivas asignaciones/justificaciones.

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Justificación*
735,92	-CH <sub>2</sub> -	Balaceo cristalino
1174,76	C-O	Extensión $\alpha$ cristalino
1263,65	-C-O-C-	Extensión asimétrico $\alpha$ cristalino
1371,50	-CH <sub>2</sub> -	movimiento $\alpha$ cristalino
1402,66	-CH <sub>2</sub> -	movimiento $\beta$ cristalino
1416,68	-CH <sub>2</sub> -	Flexión $\alpha$ cristalino
1465,49	-CH <sub>2</sub> -	Flexión $\beta$ cristalino
1729,61	C=O	Extensión $\alpha$ cristalino
2874,86	C-H	Tensión y estiramiento alifático
2957,09	C-H	Tensión y estiramiento alifático

\*Yan *et al.* [1].

El espectro RMN  $^1\text{H}$  mostrado en la Figura 5 brinda evidencia espectroscópica acerca de la presencia del macroglicol. Asimismo, se muestran las respectivas asignaciones.

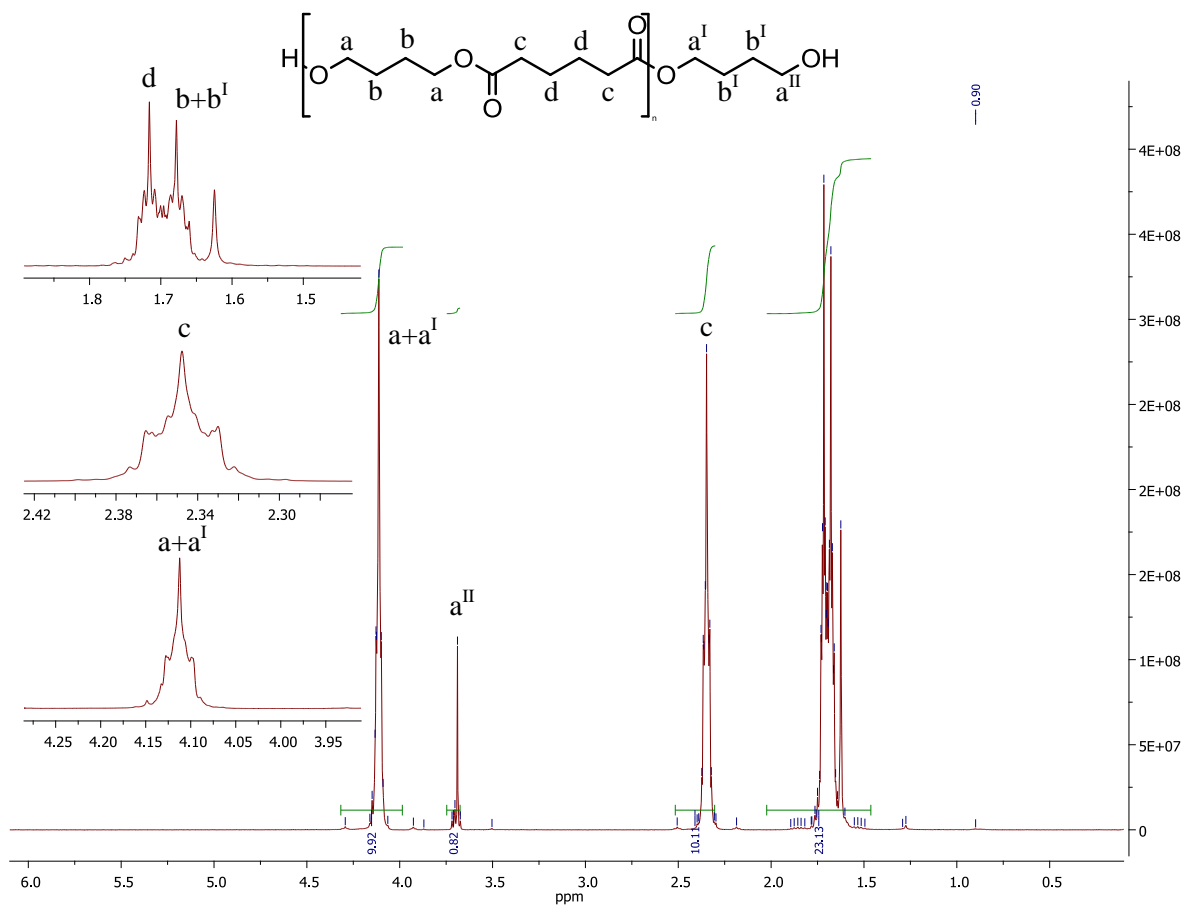


Figura 5. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del PA-1,4.

Las señales obtenidas coinciden con previos reportes [1, 3, 21]. Mediante la ecuación propuesta por *Izunobi y Higginbotham* [21] se calculó el peso molecular promedio en número ( $M_n$  RMN  $^1\text{H}$ ). La misma consiste en obtener el valor de “ $n$ ” correspondiente al número de unidades repetitivas del monómero. Para este caso en particular, se deben elegir integraciones que no estén solapadas por otras y que correspondan a señales de protones que se ubiquen dentro y fuera de la unidad repetitiva, es decir, “ $a^{\text{II}}$ ” y “ $c$ ”, para relacionarlas acorde con la ecuación:

$$n = \frac{a_c \cdot n_c}{a_a \cdot n_a} \quad (1)$$

Siendo “ $a_c$ ” y “ $a_a$ ” es el área o la intensidad de los picos propios de los protones “ $c$ ” y “ $a^{\text{II}}$ ”. Por otro lado, “ $n_c$ ” y “ $n_a$ ” el número de hidrógenos en tales señales [21]. Seguidamente, se emplea la ecuación 2 para hallar  $M_n$  RMN  $^1\text{H}$ , donde:

$$M_{n\text{RMN}^1\text{H}} = n \cdot M_o + M_e \quad (2)$$

Sea  $M_0$  el peso molecular de las unidad repetitiva ( $200,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y  $M_e$  el peso molecular combinado de los grupos terminales ( $90,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [21].

Se obtuvo un  $M_n \text{ RMN } ^1\text{H}$  equivalente a  $2.568 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ante una eventual utilización en adhesivos de PU base acuosa, *Pérez* [18] recomienda poliésteres dihidroxi terminales con un peso molecular cercano a los  $2.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  para lograr una buena separación de fases o segregación entre los segmentos duros y blandos.

El termograma DSC muestra una  $T_g$  igual a  $-2,15^\circ\text{C}$ , una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de  $54,40^\circ\text{C}$  con su respectiva entalpía ( $\Delta H_m$ ) de  $102,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  (Figura 6). Los valores concuerdan con lo reportado en la literatura para pesos moleculares semejantes [1–3,20]. Una  $T_g$  baja, le confiere un intervalo de temperatura amplio apto para un TPU [7].

Por otro lado, el termograma TGA revela una sola descomposición correspondiente a la ciclación del adipato de 1,4–butileno (Figura 7) [22]. Nótese en el derivatograma que la temperatura cuya velocidad de descomposición es máxima ( $T_{dm\acute{a}x}$ ) ronda los  $390,03^\circ\text{C}$ , análogo al obtenido por *Tang y colaboradores* [2]. Estos afirman que una temperatura tan amplia, le permitirían a un PU sintetizado a partir del polímero, gozar de resistencia a altas temperaturas. El porcentaje de masa residual (3,083%) corresponde principalmente a restos del catalizador de estaño (II).

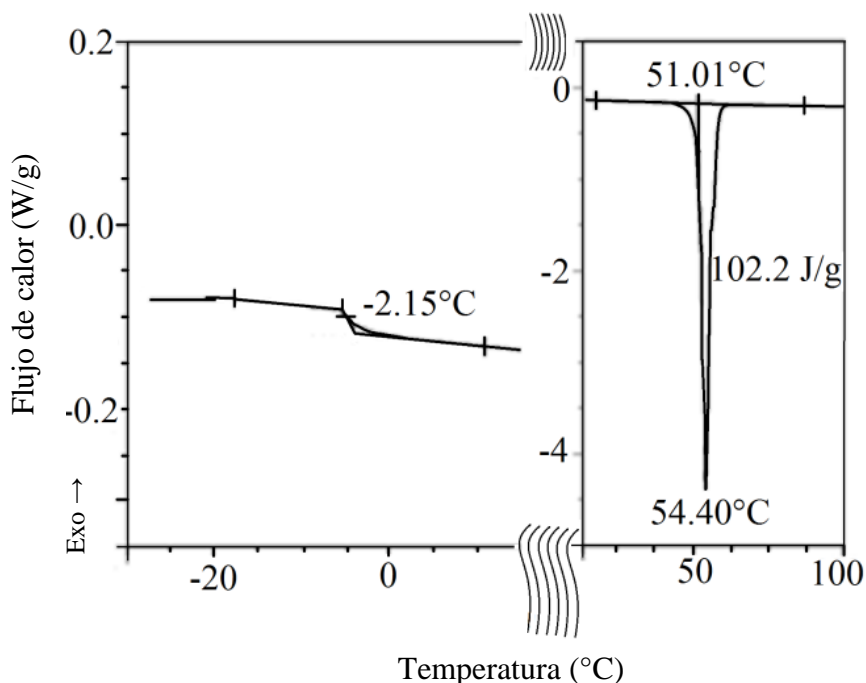


Figura 6. Termograma DSC para el PA–1,4 sintetizado.

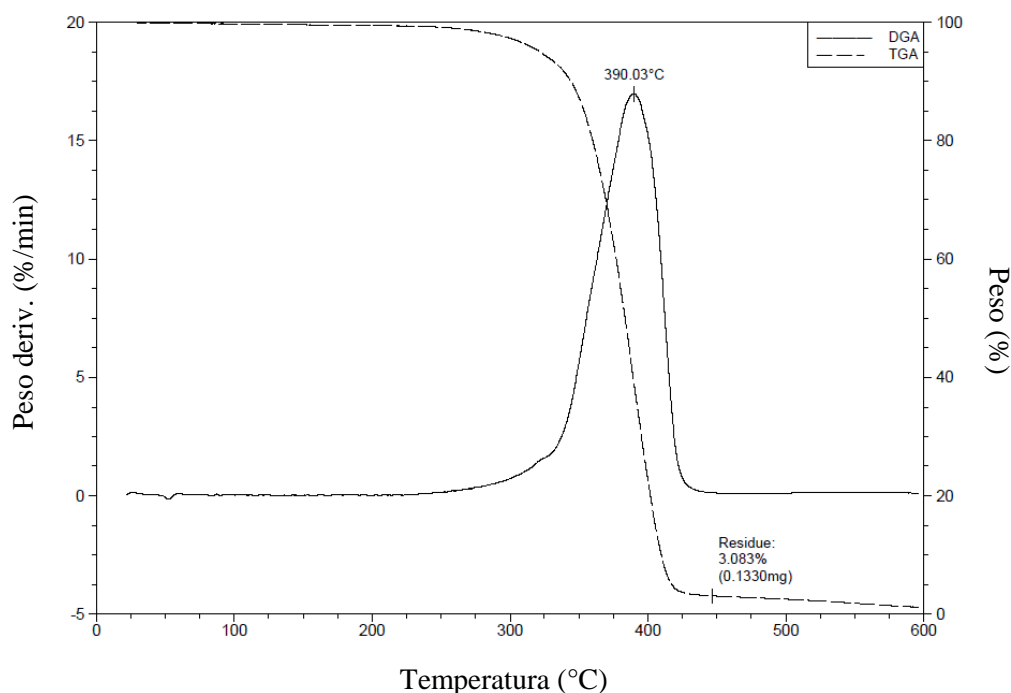


Figura 7. Termograma TGA y derivatograma DTG del PA-1,4 obtenido.

Los termogramas térmicos reflejan señales agudas que confirman la pureza del polímero obtenido.

Utilizando las mismas cantidades y condiciones para el calentamiento en el horno microondas, sin embargo, modificando el tiempo de reacción a 3 horas y con un programa de presión que inicia 1 h a 800 mbar constantes, seguido de un gradiente de 800 a 25 mbar por una hora y finalizando 1 h a 25 mbar, es posible también obtener un polímero de  $M_v = 181.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  medido según el método propuesto por Zeng *et al* [16]. Este polímero de alto peso molecular tiene aplicaciones como material de empaque más no como macromonomero de TPU debido a segregaciones inadecuadas.

## CONCLUSIONES

El método de síntesis del PA-1,4 asistida por microondas permite reducir los tiempos de reacción significativamente respecto a la síntesis por calentamiento convencional, obteniéndose un producto con propiedades fisicoquímicas adecuadas para su uso en síntesis de adhesivos de PU.

**Agradecimientos.** Al sistema de fondos del *Consejo Nacional de Rectores (CONARE)* de *Costa Rica* por el financiamiento de la presente investigación enmarcada en el proyecto: “*Preparación, formulación y caracterización de adhesivos ionoméricos de poliuretano base acuosa de interés comercial, ambiental y social*”.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yan C, Zhang Y, Hu Y, Ozaki Y, Shen D, Gan Z, Yan S, Takahashi I, *J. Phys. Chem. B.* **112**(11), 3312 (2008)
- [2] Tang D, Noordover BAJ, Sablong RJ, Koning CE, *J. Poly Sci.* **49**, 2959 (2011)
- [3] Zhao P, Liu W, Wu Q, Ren J. *J. Nanomaterials.* **20**(7), 1 (2010)
- [4] Arán-Aís F “Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación de adhesivos”. Tesis doctoral. Alicante, España. Universidad de Alicante, 2000.
- [5] Silva da Oliveira VM “Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano”, Tesis de Maestría. Porto Alegre, Brasil. Pontificia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul, 2008
- [6] Woo EM, Chao-Shun C, Chien M, *Materials Letters.* **61**(16), 3542–3546 (2007)
- [7] Vega-Baudrit J “Modificación de las propiedades de los adhesivos de poliuretano por adición de nanosílices con diferente polaridad superficial”. Tesis doctoral. Alicante, España. Universidad de Alicante, 2005
- [8] Sánchez-Adsuar MS “Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos. Aplicación a la formulación de adhesivos”, Tesis doctoral. Alicante, España. Universidad de Alicante, 1996
- [9] Tang D “Biobased thermoplastic polyurethanes synthesized by isocyanate-based and isocyanate-free routes”, Ph.D. Dissertation. Eindhoven, Netherlands. Technische Universiteit Eindhoven, 2011
- [10] Aradilla D, Oliver R, Estrany F, *Rev. Técnica Industrial.* **284**(1), 56 (2009)
- [11] Lenardão EJ, Freitag RA, Dabdoub MJ, Batista AC, Silveira C “Green chemistry: Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa”, *Química Nova.* **26**(1), 123 (2003)
- [12] Hayes BL “*Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*”. CEM Publishing, 2002
- [13] Kai-Cheng Y, Woo EM, Dendritic Crystal Morphology and Miscibility in Several Model Polyesters and Their Blends, Tesis de Maestría. National Cheng Kung University, 2006
- [14] AOCS Official Method Cd 3d-63 “Acid value”. Champaign, Illinois (USA): American Oil Chemists’ Society, 2005
- [15] AOCS Official Method Cd 13-60 “Hidroxy value”. Champaign, Illinois (USA): American Oil Chemists’ Society, 2005
- [16] Zeng Z, Sun L, Xue W, Yin N, Zhu W, *Polymer Test.* **29**(2), 68 (2010)
- [17] Mazo P, López L, Restrepo D, Rios L, *Polímeros,* **20**(2), 134 (2010)
- [18] Pérez MA “Síntesis y caracterización de dispersiones acuosas de poliuretano como alternativa a los adhesivos en base disolvente orgánico usados en calzado”, Tesis doctoral. Alicante, España. Universidad de Alicante, 2004
- [19] Swarup S, Metzger W, Cirani G, Singer DL, Sadvary RJ, Mcmillan RE, Reddy JE, Eiss D (2004) European Patent 2219320
- [20] Liang Z, Pan P, Zhu B, Inoue Y, *Macromolecules,* **43**(15), 6429 (2010)
- [21] Izunobi JU, Higginbotham CL, *J. Chem. Educ.,* **88**(8), 1098 (2011)
- [22] Lindström A “Poly(butylene succinate) and poly(butylene adipate): quantitative determination of degradation products and application as PVC plasticizers”, Licentiate Dissertation. Stockholm, Sweden. Royal Institute of Technology, 2005