



**CONAHCYT**

CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES  
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



**CENTRO DE INVESTIGACION  
EN QUÍMICA APLICADA**

## **CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

### **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

#### **TESIS:**

Estudio de las propiedades térmicas, moleculares y de degradación por compostaje en copolímeros a base de lactonas bio-basadas y fosfoésteres funcionalizados vía ROP órgano-catalítica.

#### **Presentada por:**

I.Q. José Carlos Nucamendi Xolo

#### **Para obtener el grado de:**

Maestro en Tecnología de Polímeros

#### **Asesor:**

Dr. Héctor Ricardo López González

#### **Co-asesor:**

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez



Saltillo, Coahuila a 8 de octubre de 2024


Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros


Coordinación de Posgrado  
Presente


Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **JOSÉ CARLOS NUCAMENDI XOLO** titulado Estudio de las propiedades térmicas, moleculares y de degradación por compostaje en copolímeros a base de lactonas bio-basadas y fosfoésteres funcionalizados vía ROP órgano-catalítica el cual fue presentado el día 03 de octubre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

  
Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano  
Presidente

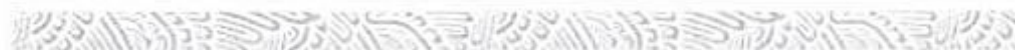
  
Dr. Javier Gudiño Rivera  
Secretario

  
M.C. Gladys de los Santos Villarreal  
Vocal

ASESORES

  
Dr. Héctor Ricardo López González

  
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez




# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: JOSÉ CARLOS NUCAMENDI XOLO FIRMA 

TITULO: Estudio de las propiedades térmicas, moleculares y de degradación por compostaje en copolímeros a base de lactonas bio-basadas y fosfoésteres funcionalizados vía ROP órgano-catalítica

ASESORES: Dr. Héctor Ricardo López González FIRMA 

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA 

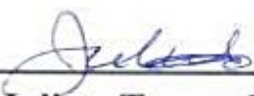
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 03 de Octubre de 2024



Sello de la Institución

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Julieta Torres González  
Directora General del CIQA



## Dirección de Posgrado

Con base en el *Artículo 50. Distinciones* del Reglamento vigente del Programa de **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**, el Posgrado, otorga a la estudiante:

### JOSÉ CARLOS NUCAMENDI XOLO

### DISTINCIÓN POR DESEMPEÑO EN INVESTIGACIÓN

Lo anterior en virtud de haber realizado un trabajo de investigación destacado y una defensa oral sobresaliente durante su Examen de Grado y haber sido así propuesto por el Jurado Calificador del trabajo de tesis titulado:

***"Estudio de las propiedades térmicas, moleculares y de degradación por compostaje en copolímeros a base de lactonas bio-basadas y fosfoésteres funcionalizados vía ROP órgano-catalítica"***

Que fue desarrollado bajo la asesoría del Dr. Héctor Ricardo López González y el Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez.

La presente distinción se firma en la Ciudad de Saltillo Coahuila, a los 3 días del mes de octubre de 2024.

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Gladys de los Santos Villarreal**  
Dirección de Posgrado



  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano**  
Presidente del Jurado Calificador



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Estudio de las propiedades térmicas, moleculares y de degradación por  
compostaje en copolímeros a base de lactonas bio-basadas y  
fosfoésteres funcionalizados vía ROP órgano-catalítica**

***Presentada por:***

**JOSÉ CARLOS NUCAMENDI XOLO**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorado por:***

**Dr. Héctor Ricardo López González  
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez.**

**Saltillo, Coahuila. México.**

**Octubre, 2024**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Estudio de las propiedades térmicas, moleculares y de degradación por  
compostaje en copolímeros a base de lactonas bio-basadas y  
fosfoésteres funcionalizados vía ROP órgano-catalítica**

**Presentada por:**

**JOSÉ CARLOS NUCAMENDI XOLO**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

**Dr. Héctor Ricardo López González  
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Francisco Javier Enriquez Medrano**  
Presidente

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Javier Gudiño Rivera**  
Secretario

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Gladys de los Santos Villarreal**  
Vocal

**Saltillo, Coahuila. México**

**Octubre, 2024**

## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 3 de octubre de 2024



JOSÉ CARLOS NUCAMENDI XOLO

Nombre y Firma

## DEDICATORIA

A mi madre; su amor siempre me impulsa  
a hacer realidad mis objetivos trazados.

A mi compañera de vida, gracias por ser  
un pilar de fortaleza; tu presencia en mi  
vida es un regalo invaluable.

## EN MEMORIA

En honor a mi padre, mi fuente de inspiración  
y sabiduría; siempre en mi corazón.



## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT), por el apoyo económico brindado a través del proyecto de Ciencia Básica, con el cual fue posible la realización de este trabajo de investigación.

Se agradece al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por otorgarme la oportunidad de cursar su programa de Maestría en Tecnología de Polímeros y al apoyo proporcionado para el desarrollo de este proyecto. Este agradecimiento se extiende a su cuerpo de docentes, por la excelente atención y apoyo al impartir de manera exitosa las materias correspondientes al programa de esta maestría. De igual manera se agradece a la Coordinación de Posgrado, por su atento apoyo y asistencia proporcionada a los alumnos durante el tiempo cursado.

Un gran agradecimiento al Dr. Héctor Ricardo López González, por su valiosa y constante orientación como mi asesor durante el desarrollo de este trabajo de investigación, por brindarme su tiempo, apoyo, comprensión, guía y gran motivación, así como, la oportunidad de difundir mis aportaciones a la comunidad científica nacional e internacional. Extiendo este agradecimiento a mi co-asesor, el Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez, por su colaboración, sus aportaciones al proyecto, así como por su atención y apoyo.

A la Dra. Martha Roa Luna, por el gran apoyo y asistencia proporcionada a lo largo de este proyecto, por su importante colaboración y aportaciones. Asimismo, se agradece al Dr. Joelis Rodríguez Hernández y al Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez, por sus colaboraciones y sus aportaciones al proyecto.

Un agradecimiento especial a las siguientes personas: L.C.Q. Maricela García Zamora, L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, M.C. Myrna Salinas Hernández, Dr. Israel Sifuentes Nieves, M.C. María Teresa Rodríguez Hernández, M.C. María de Lourdes Guillén Cisneros, Ing. Ricardo Mendoza Carrizales y Dr. José Alejandro Díaz Elizondo, por su apoyo técnico y asistencia dentro del laboratorio.

A la M.C. Gladys de los Santos Villarreal, al Dr. Javier Gudiño Rivera y al Dr. Francisco Javier Enríquez Medrano por su atención como sinodales, por sus valiosas sugerencias y retroalimentaciones en pro del desarrollo de este trabajo de investigación.

A mis compañeros de la Maestría en Tecnología de Polímeros de la generación 2022-2024, por su apoyo, compañerismo, amistad y solidaridad dentro y fuera del centro de investigación.

Agradezco a mi familia por su apoyo incondicional siempre en todos los ámbitos cuyo soporte ha sido crucial para poder superar los obstáculos que la vida me ha impuesto. Finalmente agradezco infinitamente a mi esposa Carolina, por su inmenso apoyo a lo largo de este proyecto, por todo su amor, comprensión y paciencia, les doy las gracias eternamente.

# Índice

Tabla de abreviaturas .....	i
Índice de figuras.....	iii
Índice de tablas .....	v
RESUMEN .....	vi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES .....	3
2.1. Poliésteres alifáticos .....	3
2.2. Propiedades de los poliésteres alifáticos.....	4
2.3. Síntesis de poliésteres .....	5
2.3.1. Policondensaciones .....	5
2.3.2. Polimerización por apertura de anillo (ROP).....	6
2.3.3. ROP organocatalítica.....	7
2.4. Fosfoésteres.....	10
2.5. Síntesis de polifosfoésteres .....	11
2.6. Degradación de poliésteres alifáticos.....	12
2.6.1. Degradación hidrolítica .....	13
2.6.2. Degradación enzimática.....	14
2.7. Degradación de polifosfoésteres .....	14
3. HIPÓTESIS.....	16
4. JUSTIFICACIÓN .....	17
5. OBJETIVOS .....	18
5.1. Objetivo General .....	18
5.2. Objetivos particulares .....	18
6. METODOLOGÍA.....	19

6.1.	Reactivos .....	19
6.2.	Equipos y condiciones de las caracterizaciones.....	20
6.3.	Metodología de síntesis del fosfoéster.....	21
6.3.1.	Obtención de 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolano (CP).....	21
6.3.2.	Obtención de 2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (COP). .....	22
6.3.3.	Obtención de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP).....	22
6.4.	Síntesis de la serie A ( $\epsilon$ -CL-co-AOP).....	23
6.4.1.	Homopolimerización de AOP.....	23
6.4.2.	Homopolimerización de $\epsilon$ -caprolactona. ....	24
6.4.3.	Copolimerización de $\epsilon$ -caprolactona con AOP.....	24
6.5.	Síntesis de la serie B ( $\epsilon$ -CL-co-EOP).....	25
6.5.1.	Homopolimerización de EOP.....	25
6.5.2.	Copolimerización de $\epsilon$ -caprolactona con EOP.....	26
6.6.	Síntesis de la serie C ( $\epsilon$ B-co-EOP).....	27
6.6.1.	Homopolimerización de brasilato de etileno.....	27
6.6.2.	Copolimerización de brasilato de etileno con EOP. ....	28
6.7.	Preparación de las muestras para su caracterización. ....	29
6.8.	Pruebas de degradación vía compostaje de homopolímeros y copolímeros.....	30
6.8.1.	Preparación de muestras de polímeros a degradar. ....	30
6.8.2.	Preparación y monitoreo del compostaje.....	30
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
7.1.	Caracterización estructural del AOP.....	32
7.1.1.	Caracterización por resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ RMN de los precursores 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolano (CP), 2-cloro-2-oxo-1,3,2-	

dioxafosfolano (COP) y el monómero 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP). .....	32
7.1.2. Caracterización por resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup> C de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP).....	35
7.1.3. Caracterización por resonancia magnética nuclear bidimensional <sup>1</sup> H - <sup>13</sup> C (HSQC) del monómero AOP. ....	36
7.1.4. Caracterización por FTIR del monómero el monómero 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP). ....	37
7.1.5. Caracterización por rayos X. ....	38
7.2. Caracterización de la estructura química de los homopolímeros. ....	44
7.3. Caracterización estructural de los copolímeros. ....	46
7.4. Composición química, pesos moleculares y dispersidades de los copolímeros sintetizados. ....	49
7.5. Propiedades térmicas de los homopolímeros y copolímeros. ....	54
7.5.1. Estabilidad térmica.....	54
7.5.2. Transiciones térmicas.....	57
7.6. Degradación vía compostaje de los homopolímeros y copolímeros. ....	61
7.6.1. Efecto de la degradación sobre el peso molecular.....	62
8. CONCLUSIONES.....	71
9. TRABAJO A FUTURO.....	73
10. BIBLIOGRAFIA.....	74
11. INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA .....	86

## Tabla de abreviaturas

$^1\text{H}$ RMN	resonancia magnética nuclear de protón
$^{13}\text{C}$ RMN	resonancia magnética nuclear de carbono
$^{31}\text{P}$ RMN	resonancia magnética nuclear de fósforo
AOP	2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano
BZOH	alcohol bencílico
$\text{CDCl}_3$	cloroformo deuterado
COP	2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano
CP	2-cloro-1,3,2-dioxofosfolano
-COOH	grupo funcional carboxilo
-O-C=O	grupo funcional carbonilo
$\text{D}$	dispersidad
DBN	1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno
DBU	1,8-diazabicyclo[5-4-0]undec-7-eno
DL-LA	D,L-lactida
DMAP	4-(N,N-dimetilamino)piridina
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTG	derivada de curva termogravimétrica
EB	brasilato de etileno
EB-co-EOP	copolímero brasilato de etileno-co-2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano
EOP	2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano
FE	fosfoéster
FTIR	espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FTIR-ATR	FTIR en modo de reflectancia atenuada
GPC	cromatografía de permeación en gel
L-LA	L-láctica
$M_n$	peso molecular en número
$M_w$	peso molecular real
-OH	grupo hidroxilo

PCL	poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PE	polifosfoéster
PEG	polietilenglicol
PET	tereftalato de polietileno
PLA	polilactida
PLLA	poli(L-lactida)
R <sub>3</sub> Al	alquilo de aluminio
RLi	alquilo de litio
R-OH	iniciador
ROP	polimerización por apertura de anillo
Sn(Oct) <sub>2</sub>	2-etilhexil estaño (estanato de dioctilo)
TBD	1,5,7-triazabicyclo-[4.0.0]dec-5-eno
$T_c$	temperatura de cristalización
$T_g$	temperatura de transición vítrea
TGA	análisis termogravimétrico
$T_m$	temperatura de fusión
TMG	tetrametil guanadina
XRD	difracción de rayos X
$\Delta H_c$	entalpía de cristalización
$\Delta H_m$	entalpía de fusión
$\epsilon$ -CL	$\epsilon$ -caprolactona
$\epsilon$ -CL-co-AOP	$\epsilon$ -caprolactona-co-2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano
$\epsilon$ -CL-co-EOP	$\epsilon$ -caprolactona-co-2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura del copolímero $\epsilon$ -CL-co-EOP. ....	2
<b>Figura 2.</b> Estructura del copolímero EB-co-EOP. ....	2
<b>Figura 3.</b> Estructura del polietileno tereftalato) (PET). ....	3
<b>Figura 4.</b> Estructura de la policaprolactona (PCL). ....	3
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de policondensación de un ácido dicarboxílico y un diol [26]. ....	6
<b>Figura 6.</b> Mecanismo general de ROP. ....	7
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de ROP catalizada por TBD para monómero LA [31]. ....	9
<b>Figura 8.</b> Sistema general de ROP en polifosfoésteres. ....	11
<b>Figura 9.</b> Estructuras generales de clases de polifosfoésteres preparados por ROP. .	15
<b>Figura 10.</b> Síntesis de CP a partir de $\text{PCl}_3$ y etilenglicol. ....	21
<b>Figura 11.</b> Obtención de COP a partir del CP. ....	22
<b>Figura 12.</b> Síntesis de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano a partir del COP. ....	23
<b>Figura 13.</b> Homopolimerización de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano. ....	24
<b>Figura 14.</b> Homopolimerización de $\epsilon$ -caprolactona. ....	24
<b>Figura 15.</b> Copolimerización de $\epsilon$ -caprolactona con AOP. ....	25
<b>Figura 16.</b> Homopolimerización de 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano. ....	26
<b>Figura 17.</b> Copolimerización de $\epsilon$ -caprolactona con EOP. ....	27
<b>Figura 18.</b> Copolimerización de brasilato de etileno con EOP. ....	27
<b>Figura 19.</b> Copolimerización de brasilato de etileno con EOP. ....	28
<b>Figura 20.</b> Fotografía del reactor inicial del copolímero B3. ....	31
<b>Figura 21.</b> Posicionamiento espacial en 3D de CP. ....	32
<b>Figura 22.</b> Posicionamiento espacial en 3D de COP. ....	33
<b>Figura 23.</b> Posiciones ecuatoriales y axiales $H_a$ y $H_b$ en el precursor CP. ....	33
<b>Figura 24.</b> a) $^1\text{H}$ RMN de CP, b) $^1\text{H}$ RMN de COP en $\text{CDCl}_3$ . ....	34
<b>Figura 25.</b> $^1\text{H}$ RMN de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en $\text{CDCl}_3$ . ....	34
<b>Figura 26.</b> $^{13}\text{C}$ RMN de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en $\text{CDCl}_3$ . ....	35
<b>Figura 27.</b> RMN en 2D de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en $\text{CDCl}_3$ . ....	36
<b>Figura 28.</b> Espectro de FTIR-ATR del monómero AOP. ....	38
<b>Figura 29.</b> Patrón de rayos-X de AOP, observados (cruces), calculados (línea continua), perfiles de diferencia (trazo inferior) y posición de Bragg (línea vertical) para	



el refinamiento de Rietveld de la estructura cristalina AOP. Recuadro: Vista de la estructura molecular.....	41
<b>Figura 30.</b> Empaquetamiento tridimensional del cristal de AOP. Se omiten los átomos de hidrógeno para mayor claridad.....	43
<b>Figura 31.</b> A) $^1\text{H}$ RMN de $\epsilon$ -CL, B) $^1\text{H}$ RMN de PCL, en $\text{CDCl}_3$ .....	44
<b>Figura 32.</b> A) $^1\text{H}$ RMN de EB, B) $^1\text{H}$ RMN de PEB, en $\text{CDCl}_3$ .....	45
<b>Figura 33.</b> Espectros de $^1\text{H}$ RMN de los copolímeros $\epsilon$ -CL-co-AOP (A3), $\epsilon$ -CL-co-EOP (B3) y EB-co-EOP (C3) en $\text{CDCl}_3$ .....	48
<b>Figura 34.</b> Espectros de $^{31}\text{P}$ RMN de los monómeros y copolímeros $\epsilon$ -CL-co-AOP (A3) y $\epsilon$ -CL-co-EOP (B3).....	49
<b>Figura 35.</b> $^1\text{H}$ RMN de la copolimerización de $\epsilon$ -CL con 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (A3) en $\text{CDCl}_3$ .....	51
<b>Figura 36.</b> Cromatogramas de GPC correspondientes a los copolímeros de las series A, B y C.....	53
<b>Figura 37.</b> Termogramas de TGA (1) y curvas de DTG (2) de los polímeros de la serie A.....	55
<b>Figura 38.</b> Termogramas de TGA (1) y curvas de DTG (2) de los polímeros de la serie B.....	56
<b>Figura 39.</b> Termogramas de TGA (1) y curvas de DTG (2) de los polímeros de la serie C.....	57
<b>Figura 40.</b> Termogramas de DSC de los polímeros de la serie A, B y C.....	58
<b>Figura 41.</b> Termogramas del 2do calentamiento de los polímeros de la serie A, B y C.....	60
<b>Figura 42.</b> Cambios en los valores de $M_w$ de la serie A.....	63
<b>Figura 43.</b> Gráficos de la distribución de peso molecular de la serie A.....	64
<b>Figura 44.</b> Cambios en los valores de $M_w$ de la serie B.....	65
<b>Figura 45.</b> Gráficos de la distribución de peso molecular de la serie B.....	66
<b>Figura 46.</b> Cambios en los valores de $M_w$ de la serie C.....	68
<b>Figura 47.</b> Gráficos de la distribución de peso molecular de la serie C.....	69

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Sistema de síntesis de las series de copolímeros A, B y C vía ROP.....	29
<b>Tabla 2.</b> Composición de los desechos sólidos en la composta. ....	31
<b>Tabla 3.</b> Señales de FTIR correspondientes al monómero AOP. ....	37
<b>Tabla 4.</b> Colección detallada de información, datos cristalinos y refinamiento de la estructura para AOP.....	40
<b>Tabla 5.</b> Posiciones atómicas refinadas y factores térmicos (Biso) y de ocupación (Occ) para el AOP.....	42
<b>Tabla 6.</b> Distancias interatómicas relevantes (en Å) y ángulos de enlace (°) calculados para el AOP.....	43
<b>Tabla 7.</b> Propiedades químicas de los homopolímeros y copolímeros sintetizados. ....	52
<b>Tabla 8.</b> Análisis térmico por medio de DSC de los polímeros sintetizados. ....	61
<b>Tabla 9.</b> Tiempos estimados de degradación vía compostaje de los copolímeros. ....	70

## RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis de un nuevo monómero del tipo fosfolano (2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano) (AOP), su posterior caracterización estructural y morfológica a través de  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN,  $^{31}\text{P}$  RMN, RMN de 2D (HSQC), FTIR y XRD. Con la finalidad de modificar las propiedades térmicas y grados de cristalinidad de los homopolímeros de policaprolactona (PCL) y polibrasilato de etileno (PEB), se llevó a cabo la copolimerización con los fosfoésteres AOP y 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (EOP) ( $\epsilon$ -CL-co-AOP,  $\epsilon$ -CL-co-EOP y EB-co-EOP) utilizando el sistema de iniciación BzOH/TBD; con contenidos porcentuales en peso de los monómeros de tipo fosfolano del 5, 10 y 20% en su composición química. Una vez obtenidos, los copolímeros fueron sometidos a condiciones de degradación vía compostaje en un periodo de 90 días, durante los cuales se estudió su resistencia a la degradación en función de su peso molecular ( $M_w$ ).

El rendimiento obtenido en la mayoría de las copolimerizaciones fue mayor al 93%, en tanto que, los  $M_w$  obtenidos de los homopolímeros y copolímeros sintetizados fueron superiores a 18 kDa con dispersidades ( $\text{Đ}$ ) en el rango de 1.35 – 2.99. Las composiciones molares reales de los copolímeros sintetizados  $\epsilon$ -CL-co-AOP,  $\epsilon$ -CL-co-EOP y EB-co-EOP se obtuvieron en el rango esperado. Su estabilidad y transiciones térmicas ( $T_g$ ,  $T_c$  y  $T_m$ ), así como sus entalpías de cristalización ( $\Delta H_c$ ) y de fusión ( $\Delta H_m$ ), se vieron afectadas como resultado de la presencia de comonómeros del tipo fosfolano en su composición química. En el caso de los copolímeros de  $\epsilon$ -CL-co-EOP y EB-co-EOP se observó una disminución del grado de cristalinidad ante el incremento del porcentaje molar de EOP en los copolímeros como resultado del carácter amorfo de los bloques de EOP. Esto se vio reflejado en una mayor susceptibilidad a la degradación que fue posible observar a través de la disminución en los valores de  $M_w$  con respecto al tiempo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, es posible sintetizar poliésteres alifáticos con un menor contenido de cristalinidad y una mayor velocidad de degradación por compostaje a través de la incorporación en su cadena principal de segmentos fosfolanos; lo cual los convierte en candidatos para su aplicación en el área de empaques y embalaje.

# 1. INTRODUCCIÓN

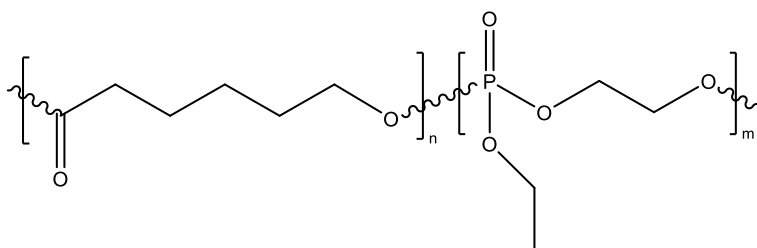
En los últimos años, el uso de materiales poliméricos se ha extendido a una gran variedad de aplicaciones desde las más comunes, como empaque de alimentos y bebidas, hasta la fabricación de dispositivos de alta especialidad. Lo anterior, ha dado origen a una gran generación de residuos plásticos de un solo uso, que después se convierten en un problema importante de contaminación ambiental (contaminación de suelos, ríos, océanos, etc.). Atendiendo a esta problemática, en las últimas décadas se han realizado estudios enfocados en la sustitución de aquellos polímeros obtenidos de fuentes fósiles, por otros procedentes de fuentes naturales que puedan ser degradados en periodos cortos de tiempo sin deterioro del medio ambiente [1].

Un ejemplo de ellos son los poliésteres alifáticos biodegradables, los cuales muestran un gran potencial para ser utilizados en aplicaciones de alta tecnología, tales como el área médica, de ingeniería de tejidos o electrónica; también en aplicaciones de bajo desempeño en la industria del empaque y el embalaje. Entre los poliésteres alifáticos más estudiados se encuentran la policaprolactona (PCL), la poliláctida (PLA), el polibutilensuccinato (PBS) y los copolímeros poli(láctida-co-glicólido) (PLGA), los cuales han encontrado amplia aplicación en el área médica debido a su carácter biodegradable y biocompatible [2]; No obstante, una gran cantidad de poliésteres alifáticos que se consideran polímeros biodegradables, se caracterizan por poseer un alto módulo de Young, así como, un alto grado de cristalinidad ( $\chi > 50\%$ ), lo que les confiere una alta rigidez, además de una alta resistencia a la degradación hidrolítica y/o enzimática [3].

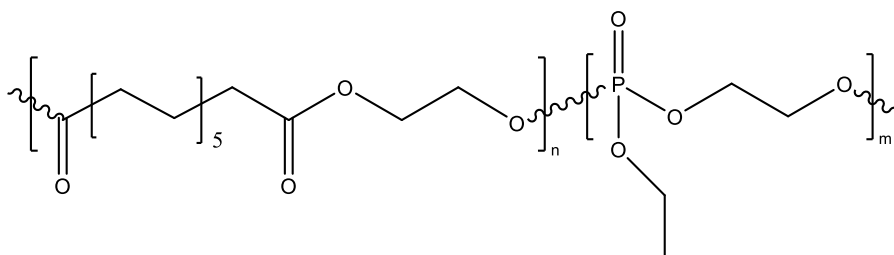
Una estrategia para aumentar la susceptibilidad a la degradación hidrolítica o enzimática de los poliésteres alifáticos es reducir su grado de cristalinidad. Esto puede ser inducido con la inserción de co-monómeros que aporten ramificaciones cortas a la cadena principal o enlaces más susceptibles a la fragmentación en la cadena principal. La reducción de la cristalinidad está determinada por la estructura química de los co-monómeros, así como, por sus proporciones molares relativas a la composición química total del copolímero [3, 4]. En este sentido, en años recientes se han llevado a cabo estudios relacionados con la copolimerización de monómeros cíclicos del tipo lactona

con co-monómeros cíclicos del tipo fosfato, fosfonatos, fosfolanos y fosfito, para acelerar su proceso de degradación [5].

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la copolimerización vía polimerización por apertura de anillo (ROP) organocatalítica utilizando un iniciador orgánico de los monómeros de brasilato de etileno (EB), y  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL), con dos co-monómeros de tipo fosfoéster alquil-funcionalizado (Figura 1 y 2): a) 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP), b) 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (EOP); como una ruta para abatir la cristalinidad de los copolímeros sintetizados y favorecer la degradación a diferentes proporciones molares de ambos monómeros.



**Figura 1.** Estructura del copolímero  $\epsilon$ -CL-co-EOP.

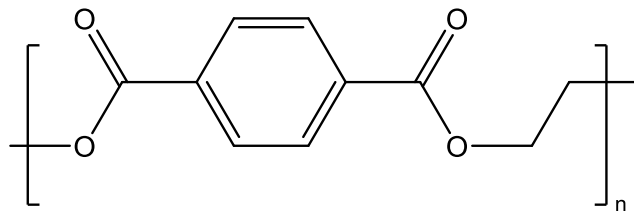


**Figura 2.** Estructura del copolímero EB-co-EOP.

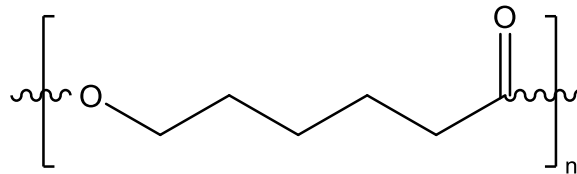
## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Poliésteres alifáticos

Los poliésteres son polímeros que se caracterizan por contener un grupo funcional éster en su cadena principal. Los poliésteres pueden ser de dos tipos: a) aquellos que contiene grupos fenilo en su cadena principal se denominan poliésteres aromáticos (figura 3) y b) aquellos que contiene bloques alquílicos entre los grupos éster en su cadena principal, son denominados poliésteres alifáticos (figura 4) [6].



**Figura 3.** Estructura del polietileno tereftalato (PET).



**Figura 4.** Estructura de la policaprolactona (PCL).

Los poliésteres alifáticos pueden ser degradables o no degradables en función de las características de los monómeros utilizados para sus síntesis, así como de las características de cristalinidad de estos. En años recientes, se han llevado a cabo diversas investigaciones relacionadas con la síntesis de poliésteres alifáticos bio-basados [7-10] con el objetivo de obtener materiales que sean sustentables y posean las propiedades para reemplazar a los polímeros obtenidos a partir de fuentes no renovables (fósiles); así como, estudios relacionados con su aplicación en áreas de alta tecnología (biomedicina, electrónica, ingeniería de tejidos) [11-14], y en aplicaciones de uso diario (empaques y embalajes) [15].

## 2.2. Propiedades de los poliésteres alifáticos

Los poliésteres alifáticos biodegradables tienen un gran campo de aplicación dependiendo de sus características. Son materiales muy atractivos debido a que su polimerización se puede llevar a cabo de forma controlada utilizando algunos de los mecanismos de polimerización por apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés), lo cual permite tener un buen diseño de la arquitectura molecular de su cadena principal. Los poliésteres alifáticos exhiben buenas propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad debido a sus características estructurales, tales como número de ramificaciones, orientación de grupos funcionales, presencia de grupos polares; y también a sus propiedades fisicoquímicas tales como peso molecular, grado de cristalinidad, flexibilidad, temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), entre otras.

Por ejemplo, la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es un poliéster alifático utilizado en la fabricación de andamiajes para tejido óseo. Es un polímero semicristalino con un grado de cristalinidad entre el 50 - 55% [16]. La PCL presenta una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de  $\sim 60^\circ\text{C}$  dependiendo de su peso molecular, mientras que su temperatura de cristalización ( $T_c$ ) reportada es de  $30\text{-}40^\circ\text{C}$  [17, 18]. La síntesis de PCL puede llevarse a cabo mediante los mecanismos ROP de coordinación inserción, radicalico, aniónico, catiónico y organocatalítica [19].

El brasilato de etilo (BE) es una lactona de 17 miembros obtenible del aceite de ricino, que al polimerizarse produce el poli (brasilato de etileno) (PEB), un poliéster alifático con características biodegradables [20]. Se ha estudiado la polimerización de BE a partir del mecanismo ROP utilizando sistemas organocatalíticos empleando ácido dodecilsulfónico (DBSA), p-toluenosulfónico monohidrato (TSA) y triazabicyclodeceno (TBD), con los cuales se ha obtenido PEB con pesos moleculares de 5.9 kDa, 2.0 kDa y 13.2 kDa respectivamente y una dispersidad entre 1.7-2.7. De estos tres catalizadores, el TBD ha mostrado una velocidad de reacción más rápida [21].

Debido a la posibilidad de polimerizar ésteres cíclicos mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP), es factible utilizar una amplia gama de monómeros del tipo lactona con diferentes tamaños y grupos sustituyentes para la síntesis de homo- y copolímeros. La capacidad de polimerizar lactonas de distintos tamaños permite

controlar la longitud de los segmentos alifáticos entre los grupos éster, lo que influye directamente en la flexibilidad de la cadena principal y, por lo tanto, en su tendencia a plegarse en estructuras cristalinas bajo condiciones específicas [22]. Además, con la ROP de lactonas que contienen grupos sustituyentes es posible la obtención de poliésteres con segmentos alifáticos funcionalizados, lo cual afecta su grado de cristalinidad [23], pudiéndose controlar los tiempos de degradación de los mismo. Esto tienen diversas aplicaciones que van desde textiles y empaques, hasta microelectrónica y en el área biomédica en la administración de fármacos [24].

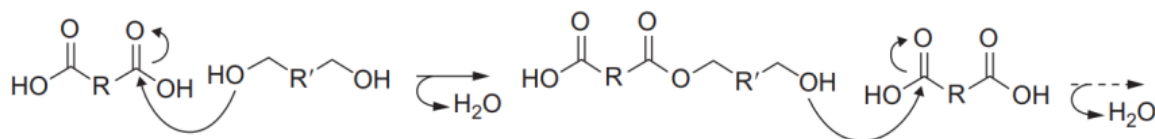
### **2.3. Síntesis de poliésteres**

La síntesis de los poliésteres alifáticos se puede dar a través de polimerización por etapas (policondensación) o por polimerización por apertura de anillo (ROP); el mecanismo de polimerización a utilizar dependerá del tipo de monómero disponible. No obstante, tanto a nivel laboratorio como industrial se prefiere llevar a cabo la síntesis de poliésteres alifáticos vía ROP de monómeros del tipo éster cíclico, ya que a través de este mecanismo de polimerización es posible sintetizar materiales de mayor peso molecular y distribuciones de peso molecular ( $\bar{M}$ ) más estrechas, en comparación con los sintetizados vía polimerización por etapas [19].

#### **2.3.1. Policondensaciones**

Para la síntesis de poliésteres alifáticos existen dos tipos de reacciones de policondensación posibles. La primera de ellas se da a través de la reacción del grupo éster (-OC(O)-) de un ácido dicarboxílico y el grupo hidroxilo (-OH) de un diol; esta reacción genera agua como subproducto debido a la reacción de condensación que se da entre el grupo éster del monómero dicarboxílico y del grupo hidroxilo del monómero diol. Este tipo de policondensación puede ser autocatalizada por el ácido carboxílico o por un catalizador externo, el cuál puede ser un ácido fuerte o un catalizador organometálico para la esterificación y un óxido metálico para la policondensación [25].





**Figura 5.** Mecanismo de policondensación de un ácido dicarboxílico y un diol [26].

La segunda posible reacción de policondensación consiste en una reacción de auto condensación de monómeros bifuncionales del tipo hidroxicarboxílico [27]. Uno de los inconvenientes que presentan las reacciones de policondensación, es que requieren tiempos de reacción largos para obtener altos grados de conversión y materiales de alto peso molecular; así como también, temperaturas de reacción elevadas y un balance estequiométrico muy preciso entre los grupos funcionales reactivos involucrados en la esterificación. Otro inconveniente, es la remoción continua de los subproductos de reacción para evitar la reversibilidad de la reacción [27]. Una deficiencia de control en las condiciones de temperatura, balance estequiométrico y la parcial remoción de subproductos, puede ocasionar que los tiempos de reacción se eleven aún más, que a su vez dan lugar a poliésteres de bajo peso, baja pureza y una dispersidad más amplia [28].

Existen otro tipo de policondensaciones que se dan a partir de reacciones que involucran compuestos como ácidos carboxílicos y anhídridos glicólicos, así como también, sales de plata de ácidos dibásicos y di bromuros alifáticos, ácidos dicarboxílicos y cloruros de acilo, entre otros. Los diversos poliésteres obtenidos a partir de estas reacciones pueden ser aromáticos o alifáticos, y esto va a depender de la estructura química de los monómeros [29].

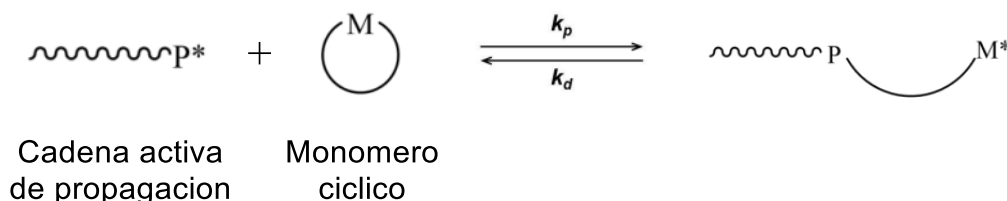
### 2.3.2. Polimerización por apertura de anillo (ROP)

La polimerización por apertura de anillo (ROP) es una vía de polimerización por la cual se pueden obtener poliésteres alifáticos a partir de monómeros que posean estructuras cíclicas conteniendo heteroátomos de oxígeno, fosforo y azufre [19], y que sean

susceptibles a ataques nucleofílicos para que se pueda llevar a cabo la apertura del anillo; por lo que, éteres cíclicos, acetales, siloxanos, lactamas y lactonas (ésteres) son algunas de las especies compatibles para polimerizar por ROP [30].

La ROP no presenta las limitaciones que se observan en la síntesis por etapas de poliésteres, además de que generalmente, se pueden producir poliésteres alifáticos de alto peso molecular en tiempos cortos de reacción (60 minutos), y es posible controlar el peso molecular y la dispersidad en ausencia de reacciones secundarias en la ROP. Este tipo de polimerización se puede llevar a cabo por distintos procesos de polimerización, tales como como emulsión, suspensión, masa o dispersión, a partir de lactonas de diferente tamaño de anillo, sustituidas o no por grupos funcionales [31].

Para llevar a cabo la ROP, además de ser necesario que el monómero sea cíclico para que se lleve a cabo la apertura del anillo, debe de existir una estabilidad termodinámica en su forma lineal cuando se lleva cabo esta con el fin de que se pueda seguir propagando el crecimiento de la cadena. El mecanismo general de reacción vía ROP, se muestra en la figura 6.



**Figura 6.** Mecanismo general de ROP.

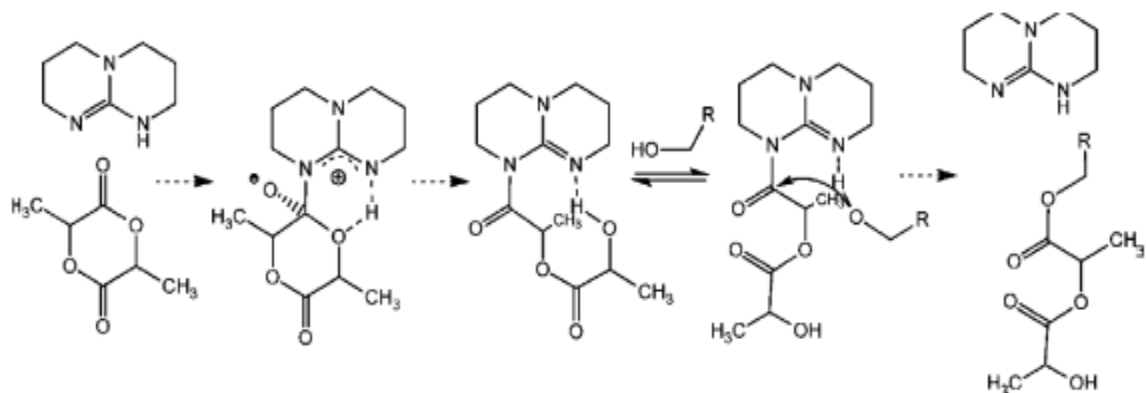
### 2.3.3. ROP organocatalítica

En las polimerizaciones por aperturas de anillo, es común que se empleen compuestos organometálicos como catalizadores y/o iniciadores. Estos catalizadores se han estado utilizando en la polimerización de lactonas debido a que se obtienen altos pesos moleculares y las estrechas dispersidades que hay en los poliésteres obtenidos. Como se ha mencionado con anterioridad, esto beneficia las propiedades mecánicas y

estructurales de los polímeros obtenidos; desafortunadamente su biocompatibilidad y su biodegradabilidad se ven afectadas debido a la presencia de residuos metálicos en la estructura, lo cual aumenta la toxicidad de estos materiales [32].

Para eliminar este problema, una de las estrategias empleadas es realizar una ROP organocatalítica la cual está enfocada en la reducción del contenido de metales en los poliésteres alifáticos, y para lo cual se han empleado sistemas catalíticos libres de metales. Entre las primeras aplicaciones de este tipo de catalizadores en la polimerización de L-lactida (L-LA) se emplearon la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y la 4-pirrolidinopiridina (PPY), y etanol como iniciador. El mecanismo propuesto para la ROP catalizada por DMAP consiste en la activación del monómero mediante un ataque nucleofílico del DMAP hacia la L-LA provocando la apertura de anillo y dando origen a un ion dipolar o zwitterión. La presencia de etanol induce una posterior transesterificación sobre el zwitterión generando una especie aniónica capaz de atacar nucleofílicamente a otro monómero y dar lugar a la propagación de la cadena polimérica. La transesterificación restablece al DMAP que previamente se unió al monómero, logrando así atacar nucleofílicamente a otro monómero. Se pudo observar una correlación lineal entre el grado de conversión y el peso molecular de los PLA obtenidos; además se identificó un comportamiento viviente, y con ello, se logró predecir los pesos moleculares y la dispersidad [33].

El triazabicyclodeceno (TBD) es otro catalizador empleado en la ROP de ésteres cíclicos, debido a que este presenta una alta actividad catalítica en comparación con otros, y ha sido empleado para la polimerización de lactida (LA) y  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL) (Figura 7) [34].



**Figura 7.** Mecanismo de ROP catalizada por TBD para monómero LA [31].

La ROP catalizada con TBD presenta un carácter viviente igual que la polimerización por DMAP, debido a la ausencia de reacciones de terminación, transferencia o ruptura de cadena. El mecanismo de reacción inicia con un ataque nucleofílico del TBD hacia el monómero cíclico de lactona, obteniéndose así la apertura del anillo, seguido de una transesterificación, y posteriormente, la propagación de la especie lineal aniónica obtenida, además del restablecimiento de la molécula de TBD para su ataque nucleofílico hacia otro monómero. Se han obtenido otras amidinas capaces de catalizar la ROP de lactonas, tales como el 1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno (DBN) y la tetrametil guanadina (TMG); sin embargo, han mostrado una actividad catalítica inferior a la del TBD [35]. El carácter viviente del TBD ha permitido la adición subsecuente de monómero de LA, lo que ha hecho posible la síntesis de copoliésteres en bloques [36].

Para sintetizar copolímeros biodegradables se han empleado una variedad de catalizadores organometálicos [37,38]. Sin embargo, la presencia de metales en el polímero final está cada vez más prohibida principalmente en aplicaciones medioambientales. Por lo tanto, la organocatálisis ha ganado un gran interés en la copolimerización mediante apertura de anillo; no obstante, la síntesis de copolímeros de bloques biodegradables mediante el uso de un organocatalizador está poco documentada [39,40].

## 2.4. Fosfoésteres

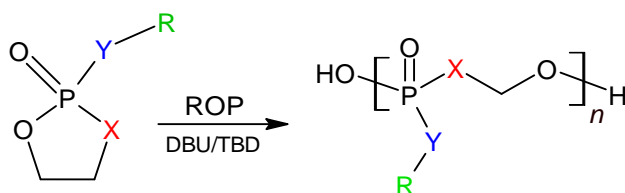
En años recientes, ha incrementado el interés por los polímeros que contienen fósforo debido a su amplia gama de aplicaciones. Entre sus principales características esta una organosolubilidad mejorada, buena estabilidad térmica y mecánica, facilidad de degradación hidrolítica, entre otras [41].

Los poli(fosfoésteres) (PPEs) se caracterizan por tener un enlace orgánico entre los centros de fósforo; un ejemplo de ellos son el ADN (ácido desoxirribonucleico) y ARN (ácido ribonucleico) que son construidos por la naturaleza a partir de ácido fosfórico y derivados de carbohidratos [42]. Los poliésteres a base de ésteres de ácido fosfórico, tiene la capacidad de formar tres enlaces estables además del doble enlace P=O. Esto provoca que los PPE sean muy versátiles para realizar modificaciones en la cadena principal y las cadenas laterales de los polímeros sintéticos [43]. Además, el patrón de unión, como los ésteres, amidas o enlaces P-C estables (por ejemplo, en los polifosfonatos), amplía aún más las posibles aplicaciones de los PPEs, desde materiales biomédicos hasta retardantes de llama.

Es posible la modificación de las propiedades de los materiales obtenidos por PPEs a través de la unión de funcionalidades de la cadena lateral, así como, del grupo pendiente presente. Esto evita la funcionalización de la cadena principal que tiene que llevarse a cabo para otros ésteres o amidas de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, en lactonas o lactamas funcionalizadas. A través de la modificación de las cadenas laterales, es posible ajustar la biodegradabilidad intrínseca de los poli(fosfoésteres) [44]. Los PPEs ofrecen una alternativa prometedora con tasas de biodegradación controladas; debido a que permiten ajustar múltiples propiedades, como la solubilidad y la degradabilidad. Esto los diferencia de otros polímeros degradables, como los poliésteres, que solo se descomponen bajo condiciones específicas y cuya velocidad de degradación a menudo está influenciada por cambios en la hidrofiliidad [45].

## 2.5. Síntesis de polifosfoésteres

Los polifosfoésteres (PPEs) se pueden obtener mediante diferentes enfoques de síntesis; por crecimiento escalonado, utilizando procesos como la poliesterificación, la metátesis de dienos acíclicos (ADMET) y la poliadición tioles-eno. También pueden formarse mediante enfoques de crecimiento en cadena, como la polimerización por apertura de anillo metátesis (ROMP) y las polimerizaciones por apertura de anillo aniónica, catiónica, enzimática o catalítica (ROP). Estos procesos permiten la síntesis de PPEs con diferentes propiedades y aplicaciones [46]. De todas estas, la ROP organocatalítica (Figura 8) es la más destacada debido a que no solo se emplean bases orgánicas como el DBU o TBD evitando los aditivos metálicos, sino que también se presentan altas conversiones (>95%) y una baja dispersidad [47].



**Figura 8.** Sistema general de ROP en polifosfoésteres.

Además, de lograr un alto control sobre el grado de polimerización, la ROP organocatalítica nos permite un acceso sencillo a polímeros telequéricos mediante modificaciones de los grupos terminales. Las propiedades del polímero están principalmente determinadas por el patrón de enlace alrededor del átomo central de fósforo. Estos polímeros pueden ser ajustados en su hidrofiliicidad y también exhiben un carácter anfifílico. También, es posible introducir cadenas laterales funcionales mediante modificaciones posteriores a la polimerización. Dado que cada clase de monómeros tiene diferentes cinéticas de polimerización, se han realizado ajustes en las condiciones de polimerización y se ha utilizado gran una variedad de bases orgánicas [48,49], posiblemente en combinación con co-catalizadores como derivados de urea o tiourea. En conjunto, estas estrategias permiten una polimerización verdaderamente viviente con un alto control sobre la polimerización y conversiones elevadas [50].

Además de los homopolímeros, las características de los PPEs pueden ser enormemente mejoradas mediante la copolimerización secuencial o aleatoria de comonómeros de la misma subclase o diferentes: los copolímeros dentro de una clase de polímeros han sido ampliamente estudiados, principalmente copolímeros aleatorios para equilibrar la hidrofiliidad y la cantidad de grupos funcionales en los polímeros. De la misma manera se han reportado copolímeros con monómeros más convencionales, como lactonas o carbonatos cíclicos [51]. Por ejemplo, se ha reportado la copolimerización estadística de 2-etil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano (EtPP) con L-lactida [52], así como, de 2-etilenglicol vinil éter-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano (EVEP) con lactida empleando DBU como catalizador [53].

Hasta ahora, por medio de ROP se han obtenido casi solo polifosfoésteres (PPEs) amorfos, aunque podría ser de interés desarrollar PPEs semicristalinos para ampliar sus aplicaciones. Posiblemente reemplazando los poli(ésteres) clásicos que son semicristalinos y degradables, pero en un rango de tiempo mucho más largo. Por ejemplo, el PLA se usa cada vez más para el empaque desechable.

## **2.6. Degradación de poliésteres alifáticos**

La biodegradabilidad de los polímeros no solo está influenciada por su estructura química, la presencia de grupos funcionales y el equilibrio hidrófilo-hidrófobo, sino también por la estructura ordenada, como la cristalinidad, la orientación y otras propiedades morfológicas. El grado de cristalinidad es uno de los factores importantes para poder determinar la velocidad de biodegradabilidad que pueden presentar. Se sabe que la biodegradación comienza en las regiones amorfas y luego continuará en las regiones cristalinas.

Un biopolímero puede degradarse mediante diferentes mecanismos: degradación hidrolítica, enzimática y termo-oxidativa. Para el caso de los poliésteres alifáticos, son susceptibles principalmente a la degradación hidrolítica y enzimática [54].

### 2.6.1. Degradación hidrolítica

En presencia de agua, un poliéster es propenso a sufrir degradación hidrolítica. La escisión de las cadenas poliméricas que le conforman se da a través de la hidrólisis de sus grupos éster generando oligómeros, productos de menor peso molecular y especies ácidas como hidroxiácidos que disminuyen el pH del ambiente químico creando un efecto de hidrólisis autocatalizada [54]. La degradación hidrolítica en polímeros puede llevarse a cabo en solución o en masa.

En la hidrólisis en solución, se lleva a cabo una reacción con una cinética de segundo orden, debido a que la tasa de reacción es proporcional a la concentración del agua en el medio y del número de enlaces hidrolizables presentes [55]. Para moléculas tales como esteres, amidas, carbonatos entre otros, son susceptibles a reacciones de hidrólisis debido a que poseen carbonos unidos a átomos de oxígeno, nitrógeno, fósforo, etc., lo cual confiere la carga positiva de los átomos de carbono, por lo cual son atacados por los átomos de oxígeno del agua, dando lugar a una sustitución nucleofílica que forma dos especies químicas nuevas como resultado de la ruptura de enlaces de la molécula orgánica y del agua [56].

En el caso de la hidrólisis en masa para un polímero. La tasa de reacción es afectada por la disminución de la movilidad debido a que el polímero está en estado sólido. La hidrólisis en masa de los polímeros sólidos se presenta en dos formas, como una erosión en la masa, que representa una pérdida de masa en toda la extensión del polímero, ocasionando una disminución de sus propiedades mecánicas; o erosión superficial que simplemente se limita a una degradación superficial [57]. En estudios previos realizados, se han comparado las tasas de degradación a través de hidrólisis de la PLA y la PCL en pH de 7.4 a 37°C, observándose, para el caso del PLA, una disminución en su  $M_n$  hasta los ~2 kDa luego de 120 días de exposición a las condiciones mencionadas, en contraste con la disminución de  $M_n$ , de la PCL, hasta los ~6 kDa en un periodo de 450 días [86].



### **2.6.2. Degradación enzimática**

El proceso de degradación enzimática consiste en el deterioro del polímero, catalizado por enzimas producidas por microorganismos. La degradación enzimática se da en un proceso de dos pasos; primero, las enzimas se absorben en la superficie, y después, se lleva a cabo la ruptura de enlaces por medio de la hidrólisis u oxidación [58]. Se han reportado diversas enzimas que catalizan los enlaces de éster en poliésteres alifáticos; tales como, las lipasas, proteasas e hidrolasas, producidas por actinomicetos y algunos hongos [59].

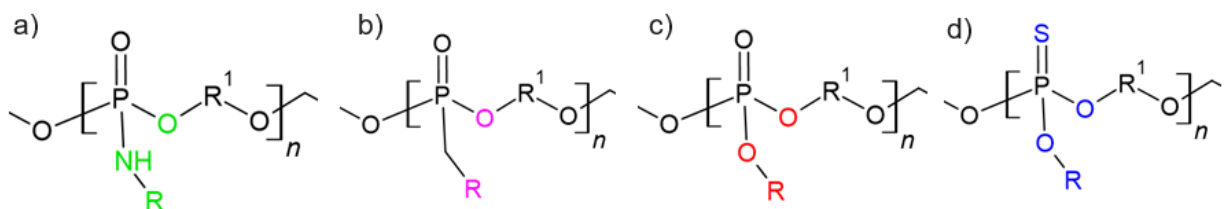
La degradación enzimática fragmenta las cadenas poliméricas del material, lo que provoca la disminución del peso molecular y las propiedades mecánicas. Los productos resultantes de dichos procesos de degradación pueden ser absorbidos y metabolizados por los microorganismos productores de estas enzimas, favoreciendo la formación de biomasa [60].

## **2.7. Degradación de polifosfoésteres**

Los polifosfoésteres (PPEs) son únicos en su capacidad para degradarse hidrolíticamente, debido a que presentan sus propias características de degradación dependiendo de cada subclase: un ejemplo de ello son los poli(fosforamidatos) (Figura 9-a) que presentan una excelente degradación en condiciones ácidas; por el contrario, otras clases de polifosfoésteres son estables en condiciones ácidas moderadas. Se han realizado estudios previos sobre la degradación de poli(fosforamidatos) en los cuales se observó una hidrólisis de la cadena lateral (P-O) en condiciones básicas, mientras que la cadena principal se hidrolizaba en condiciones ácidas [61].

Los poli(fosfonatos) (Figura 9-d) y poli(fosfatos) (Figura 9-c) que se sintetizan a partir de anillos de cinco miembros, se descomponen principalmente en condiciones básicas a través de un proceso conocido como mecanismo de mordida trasera, donde el anillo de cinco miembros se forma nuevamente como un intermediario [62]. Los poli(fosfonatos) de cadena lateral se degradan de manera relativamente rápida y controlada, siguiendo una cinética de primer orden. No se pueden producir reacciones secundarias debido a la

estabilidad de la cadena lateral frente a la hidrólisis. En el caso de los poli(fosfatos), la cadena lateral puede ser eliminada durante el proceso de mordida trasera, lo que resulta en la terminación del extremo de la cadena pendiente. Para los fosfonatos de cadena principal, es incluso más probable que se produzca el corte de la cadena lateral que en los fosfatos, por lo que la degradación es extremadamente lenta [63]. Los tiofosfatos (Figura 9-d) son relativamente estables hasta que se oxidan a fosfatos [64].



**Figura 9.** Estructuras generales de clases de polifosfoésteres preparados por ROP.

La degradación de polímeros en solución puede ser fácilmente observada por espectroscopía de RMN, pero no es aplicable para materiales en gel o sólidos [45]. Los hidrogeles de PPEs, debido a su carácter hidrofílico, sufren probablemente erosión en masa. Los materiales basados en PPEs muestran una rápida degradación en términos de pérdida de masa, con una degradación completa en varias semanas [65]. *Haider et al.* demostraron la biodegradabilidad de poli-ortoésteres hidrófobos con segmentos alifáticos de hasta 24 carbonos entre los grupos fosfato [66]. Al cambiar el enlace de fosfato a un enlace de pirofosfato, se obtuvo que la hidrólisis y la biodegradación en todos fue mucho más rápida [67]. Estas variaciones ajustables en la cinética de degradación y la estabilidad específica de la condición hacen que los PPEs sean adecuados para distintas aplicaciones diferentes que requieren degradabilidad.

### 3. HIPÓTESIS

Los copolímeros de tipo éster-fosfoéster alifáticos (FE) ( $\epsilon$ -CL-*b*-FE; EB-*b*-FE) sintetizados por un mecanismo vía ROP, presentarán un mejor control en sus pesos moleculares y sus correspondientes dispersidades con respecto a los homopolímeros, al aumentar el porcentaje del co-monómero fosfoéster alquil-sustituido. Así también, los polímeros obtenidos exhibirán una mayor susceptibilidad a la fragmentación en su estructura química como respuesta al incremento de especies fosfoéster en las cadenas poliméricas, durante los ensayos de degradación vía compostaje.

## 4. JUSTIFICACIÓN

En este proyecto se pretende llevar a cabo la síntesis de copolímeros en bloques utilizando monómeros del tipo éster cíclico, tales como brasilato de etileno (EB) y la  $\epsilon$ -caprolactona ( $\epsilon$ -CL), y cuyos productos de polimerización presentan carácter semicristalino, en combinación con monómeros del tipo fosfoéster alquil-funcionalizado (FE), los cuales tendrán la función de abatir la cristalinidad en los copolímeros y favorecerá la degradación por compostaje, ya que esta clase de polímeros fosfatados presentan una más rápida escisión en sus enlaces en comparación con los poliésteres alifáticos con cadena principal a base de átomos de carbono. En base a estudios previos, se pretende que estos materiales desarrollen buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica en amplios rangos de temperatura, carácter semicristalino y un buen desempeño ante condiciones de degradación vía compostaje. En lo referente a la metodología de síntesis, en este proyecto se usará la técnica de ROP órgano-catalítica ya que no requiere condiciones drásticas de reacción, presenta altos valores de conversión en tiempos cortos, buen control en la estructura química de los productos y no genera residuos metálicos que si se presentan al utilizar catalizadores organometálicos. Cabe señalar que se ha elegido el método de degradación por compostaje, ya que éste se asemeja más al proceso convencional por el cual se descomponen los materiales poliméricos al ser confinados en tiraderos de residuos o rellenos sanitarios.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. Objetivo General

Efectuar la síntesis de dos series de copolímeros del tipo  $\epsilon$ -Caprolactona-*b*-Fosfoéster ( $\epsilon$ -CL-*b*-FE) y Brasilato de etileno-*b*-Fosfoéster (EB-*b*-FE), empleando dos posibles opciones: a) un fosfoéster sintetizado por el grupo de trabajo (*2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano*) y b) un fosfoéster comercial (*2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano*), a diferentes relaciones molares de monómeros y bajo un mecanismo ROP órgano-catalítico en solución. Además, se llevará a cabo el estudio de sus propiedades térmicas, químicas y de degradación por compostaje.

### 5.2. Objetivos particulares

- a) Sintetizar y caracterizar un nuevo fosfoéster a partir de tricloruro de fósforo y etilenglicol.
- b) Sintetizar 3 series de copolímeros en bloque ( $\epsilon$ -CL-*b*-FE y EB-*b*-FE) vía ROP empleando el fosfoéster sintetizado a nivel laboratorio y/o el fosfoéster comercial, con un peso molecular promedio en número (*Mn*) de ~30 kDa a diferentes relaciones molares de los co-monómeros.
- c) Llevar a cabo la caracterización química (composición), térmica y de resistencia a la degradación por compostaje de ambas series de copolímeros.

## 6. METODOLOGÍA.

El desarrollo experimental de este proyecto consiste en llevar a cabo la síntesis de un nuevo monómero del tipo fosfoéster (*2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano*). Una vez obtenido el nuevo monómero, sintetizar cuatro series de copolímeros con estructura en di bloques ( $\epsilon$ -CL-*b*-FE y EB-*b*-FE) utilizando tanto el nuevo monómero del tipo fosfoéster sintetizado, así como, uno obtenido comercialmente (*2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano*), mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP) órgano catalítica; así como, la caracterización de sus propiedades químicas, térmicas y morfológicas. Estas series de copolímeros serán sometidas a una degradación por compostaje durante un periodo de 1 a 3 meses con monitoreos semanales para el estudio del cambio de sus propiedades físicas y térmicas.

### 6.1. Reactivos

Los reactivos empleados en el desarrollo de este proyecto fueron el diclorometano anhidro (DCM), benceno anhidro, 2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (COP), *n*-butilamina y  $\epsilon$ -Caprolactona que se utilizaron tal y como se recibieron de Sigma-Aldrich. El cloruro de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2$ ) adquirido de Kapal se secó al vacío antes de ser empleado. El etilenglicol (Kapal), tricloruro de fósforo anhidro ( $\text{PCl}_3$ ) (Analytical Reagent), 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (EOP) (TCI Chemicals) y Éter etílico anhidro (Jalmek) se emplearon tal como fueron recibidos.

Reactivos como el catalizador TBD (TCI Chemicals), el alcohol bencílico anhidro (BzOH) (Sigma Aldrich); y el solvente THF HPLC (Tedia) se utilizaron tal como se recibieron. Por otro lado, la trietilamina (TEA) se sometió a un proceso de agitación y reflujo con tetrahidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) durante 24 horas y posteriormente se destiló en presencia de pentóxido de sodio antes de ser utilizada.

El solvente tolueno (Tedia) se purificó con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), se secó con cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), y se sometió a un proceso de agitación y reflujo con  $\text{LiAlH}_4$  durante 24 horas para su destilación con un complejo sodio/benzofenona antes de ser utilizada.

Por último, el brasilato de etileno (Sigma Aldrich) fue purificado utilizando un sistema de destilación a una presión de vacío de 15 mmHg y temperatura de 160°C, donde, adicionalmente, se agregó sodio metálico (Na) como agente de secado para la remoción total de humedad y oxígeno.

## 6.2. Equipos y condiciones de las caracterizaciones.

La caracterización química y estructural del fosfoéster sintetizado y de los copolímeros, fue determinada a través de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) y de fósforo ( $^{31}\text{P}$  RMN) utilizando un espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz. Los grupos funcionales presentes en los homopolímeros y copolímeros fueron confirmados a través de FTIR en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), dentro de un rango de número de onda de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , con un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS5, de Thermo Fisher Scientific. La determinación de los pesos moleculares ( $M_n$ ,  $M_w$ ) y dispersidades ( $D$ ) de los homopolímero y copolímeros se realizó empleando un sistema Waters 2695 calibrado con estándares de poliestireno, configurado para utilizar THF (grado HPLC) como eluyente y equipado con detector de índice de refracción, columnas tipo C de 5  $\mu\text{m}$ , y acondicionado a una presión de 2.34 MPa.

La caracterización térmica comprendió la determinación de las transiciones térmicas ( $T_m$ ,  $T_c$  y  $T_g$ ) y la estabilidad térmica de los polímeros. La identificación de transiciones térmicas se llevó a cabo utilizando un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) 2500 de TA Instruments, en un rango de -90 a 100°C, con una rampa de calentamiento/enfriamiento de 20 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). La estabilidad térmica se midió con un analizador termogravimétrico Q500 (TA Instruments) en un rango de 30 a 600°C y a una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

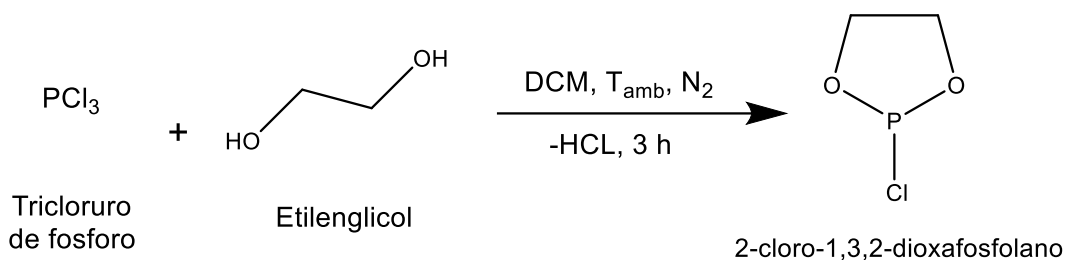
La determinación de la estructura del fosfoéster sintetizado, fue analizado a través de difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) con un difractómetro Ultima IV (de Rigaku) equipado con un detector D/teX Ultra. La frecuencia de radiación a temperatura ambiente seleccionada fue  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54183 \text{ \AA}$ ) y el rango del ángulo  $2\theta$  fue de 5 a 80°, en pasos de 0.02° y una velocidad de escaneo de 5°/min.

### 6.3. Metodología de síntesis del fosfoéster.

La síntesis para la obtención del fosfoéster 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano se dividió en tres partes [68].

#### 6.3.1. Obtención de 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolano (CP).

En un matraz de tres bocas de 500 mL de capacidad previamente seco y equipado con un embudo de adición y un condensador de reflujo, se agregó una solución de tricloruro de fosforo (192.26 g, 1.4 mol) en diclorometano seco (180 mL) y se añadió gota a gota etilenglicol (86.9 g, 1.4 mol) bajo agitación vigorosa mientras se burbujeo nitrógeno para remover el ácido clorhídrico producido, esta corriente de nitrógeno se pasó por una solución de hidróxido de sodio para poder ser neutralizada (Figura 10). Una vez terminada la adición del etilenglicol, la reacción continuó por 3 horas más. Después de concluida la reacción, se removió el solvente por evaporación, y la mezcla reactiva se purificó por destilación a presión reducida con una bomba de vacío (4 inHg) para eliminar el etilenglicol sin reaccionar; obteniéndose de esta forma el producto deseado en la fracción de 53-65 °C, como un líquido transparente (86.01 g, 0.68 mol, 48.5% de conversión). <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 4.45 (t, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.23 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O).

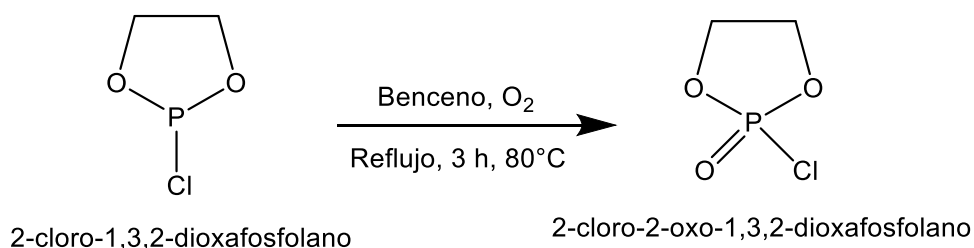


**Figura 10.** Síntesis de CP a partir de PCl<sub>3</sub> y etilenglicol.



### 6.3.2. Obtención de 2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (COP).

En un matraz de tres bocas previamente seco y equipado con un condensador de reflujo, se añadió 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolano (34 g, 0.27 mol) en benceno (250 mL) con  $\text{CoCl}_2$  seco (20.5 mg,  $1.578 \times 10^{-4}$  mol). La solución agitada se calentó a  $80^\circ\text{C}$  y se le hizo pasar una corriente de aire seco durante 4 horas; posteriormente, se dejó agitando 20 horas más a temperatura ambiente (Figura 11). Finalmente, se eliminó el solvente de la solución con vacío, y se purificó el residuo por medio de una destilación fraccionada a presión reducida (4 inHg), el producto deseado se obtuvo en la fracción  $60\text{-}71^\circ\text{C}$ , un líquido color verde-azulado (23.4 g, 0.164 mol, 61.1% de conversión).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.43 (s, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) 4.42 (s, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ).

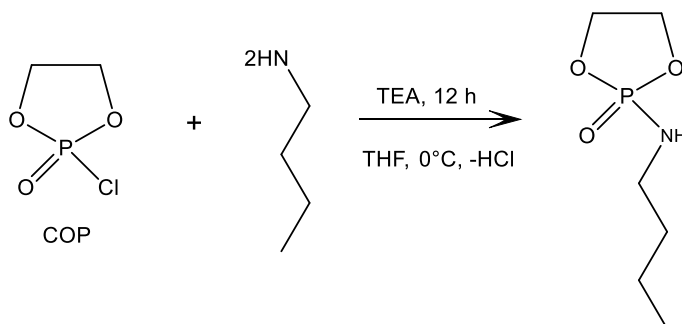


**Figura 11.** Obtención de COP a partir del CP.

### 6.3.3. Obtención de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP).

Finalmente, la síntesis del AOP a través de la aminación del COP se llevó a cabo en un matraz de tres bocas seco equipado con un embudo de adición. En él se añadió una solución equimolar de n-butilamina (6.48 g, 88 mmol) y trietilamina (TEA) (8.97 g, 88 mmol) en THF anhidrido (200 mL) a  $0^\circ\text{C}$ , a través del embudo de adición se añadió gota a gota una solución de COP (11.5 g, 80 mmol) con THF (55 mL) a la solución agitada, se burbujeo nitrógeno para remover el ácido clorhídrico producido. La reacción se dejó agitando a  $0^\circ\text{C}$  por 8 horas y a temperatura ambiente por 12 horas (toda la noche) (Figura 12). La purificación del producto deseado se llevó a cabo mediante precipitación por cristalización a temperatura ambiente en presencia de THF anhidrido. Posteriormente, los cristales fueron filtrados y secados al vacío a temperatura ambiente para remover el solvente. Obteniéndose el 60% de conversión.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.22 (s, 2H, O-

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.21 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 2.87 (t, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.83 (s, 1H, N-H) 1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 0.96 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 64.5, 64.4, 39.3, 29.7, 19.8, 13.6. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 18.25.

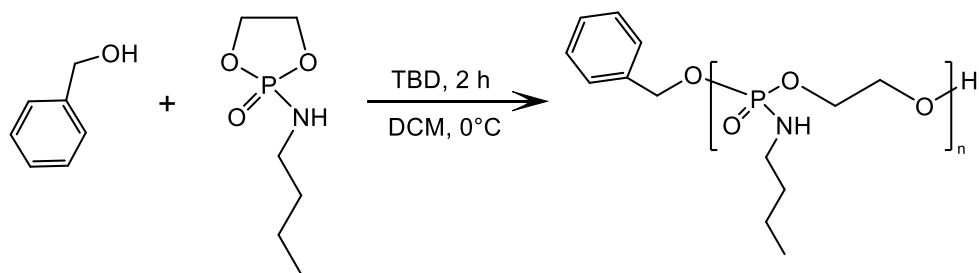


**Figura 12.** Síntesis de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano a partir del COP.

## 6.4. Síntesis de la serie A ( $\epsilon$ -CL-co-AOP).

### 6.4.1. Homopolimerización de AOP.

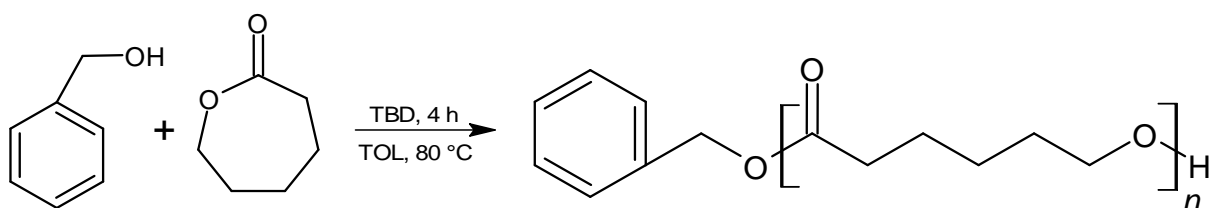
En un vial previamente seco y con agitador magnético, se añadió 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (0.5 g, 2.87 mmol) en diclorometano anhidrido (2 mL). A 0 °C, se añadió mediante una jeringa, una solución con alcohol bencílico (0.0012 mL, 0.012 mmol), TBD (8 mg, 0.057 mmol) en diclorometano anhidrido (1 mL); la reacción se dejó agitando por 2 horas (Figura 13). El polímero se purificó precipitando la solución en éter dietílico (3:1) a 0 °C; finalmente, se secó al vacío y se obtuvo una conversión del 75%. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 4.28 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.27 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 2.93 (s, 3H, N-H-CH<sub>2</sub>) 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) 0.97 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 18.14.



**Figura 13.** Homopolimerización de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano.

#### 6.4.2. Homopolimerización de $\epsilon$ -caprolactona.

En un matraz Schlenk de 100 mL previamente seco y con un agitador magnético se añadió la  $\epsilon$ -caprolactona (25.75 g, 0.23 mol) en tolueno (30 mL), se inyectó una solución de alcohol bencílico (0.0938 mL, 0.902 mmol) con TBD (0.628 g, 4.512 mmol) como catalizador, en una relación I:C de 1:5. La reacción se llevó a 80 °C durante 4 horas en agitación constante (400 rpm) (Figura 14). Finalmente, la solución se precipitó en éter dietílico (5:1) frío (0 °C), y luego se secó al vacío obteniéndose una conversión del 93%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.10 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 2.26 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.69 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-R-CH}_2$ ) 1.40 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

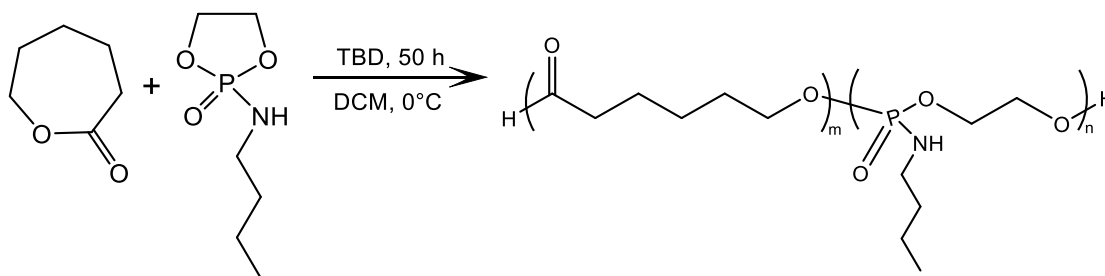


**Figura 14.** Homopolimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.

#### 6.4.3. Copolimerización de $\epsilon$ -caprolactona con AOP.

En un matraz Schlenk de 50 mL previamente seco y con un agitador magnético se añadió la  $\epsilon$ -caprolactona (9.27 g, 0.081 mol) en diclorometano anhidrido (15 mL), se inyectó una solución de alcohol bencílico (0.0225 mL, 0.217 mmol) con TBD (0.151 g, 1.085 mmol) como catalizador, en una relación I:C de 1:5. La reacción se llevó a temperatura ambiente

por 48 horas en agitación constante (400 rpm). Después, la solución se enfrió a 0 °C y se le adicionó 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (1 g, 5.58 mmol) disperso en diclorometano (16 mL) para tener un 20% en sólidos; la reacción se dejó por 2 horas más (Figura 15). Finalmente, la solución se precipitó en éter dietílico (3:1) frío (0 °C), y luego se secó al vacío obteniéndose una conversión del 94%. El tiempo total de reacción fue de 50 horas.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.30 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.28 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.10 (t, 2nH, CH<sub>2</sub>) 2.93 (s, 3H, N-H-CH<sub>2</sub>) 2.26 (t, 2nH, CH<sub>2</sub>) 1.69 (m, 4nH, CH<sub>2</sub>-R-CH<sub>2</sub>) 1.40 (m, 2nH, CH<sub>2</sub>). 0.97 (t, 3H, CH<sub>3</sub>)  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  18.14.



**Figura 15.** Copolimerización de  $\epsilon$ -caprolactona con AOP.

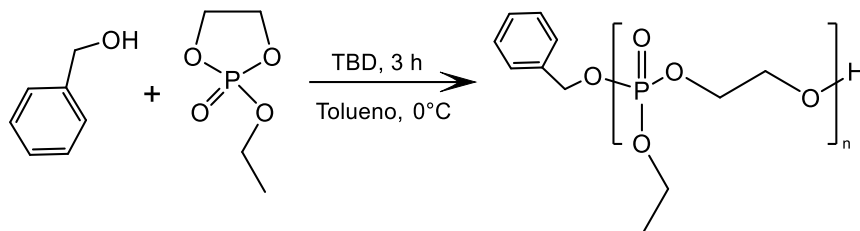
Las demás copolimerizaciones de la serie A ( $\epsilon$ -caprolactona-co-2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano) se realizaron de la misma forma, variando los porcentajes molares como se muestra en la tabla 1.

## 6.5. Síntesis de la serie B ( $\epsilon$ -CL-co-EOP).

### 6.5.1. Homopolimerización de EOP.

La síntesis de homopolimerización [69] se llevó a cabo en un vial previamente seco y con agitador magnético, se añadió el monómero 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (1.29 g, 8.48 mmol) en tolueno (1.3 mL). Se añadió mediante una jeringa, una solución con alcohol bencílico (0.0035 mL, 0.034 mmol), TBD (0.023 g, 0.169 mmol) en tolueno (0.2 mL); la reacción se llevó a cabo a 0 °C y se dejó agitando durante 3 horas (Figura 16). El polímero se purificó precipitando la solución en éter dietílico (3:1) a 0 °C. Finalmente,

se secó al vacío, obteniéndose una conversión del 95%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.41 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.22 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 1.59 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -1.63.

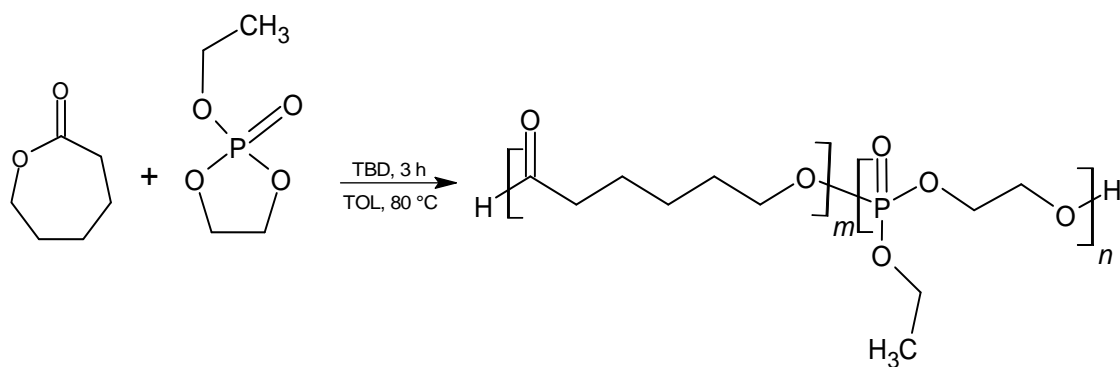


**Figura 16.** Homopolimerización de 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano.

### 6.5.2. Copolimerización de $\epsilon$ -caprolactona con EOP.

En un matraz Schlenk de 100 mL previamente seco y con un agitador magnético se añadió  $\epsilon$ -caprolactona (23.7 g, 0.21 mol) en tolueno (30 mL), se inyectó una solución de alcohol bencílico (0.089 mL, 0.864 mmol) con TBD (0.6 g, 4.32 mmol) como catalizador, en una relación I:C de 1:5. La reacción se llevó a 80 °C por 2 horas en agitación constante (400 rpm). Después, la solución se enfrió a temperatura ambiente y se le adicionó 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (1.29 g, 8.48 mmol); la reacción continuó por una hora más (Figura 17). Finalmente, la solución se precipitó en éter dietílico (5:1) frío (0 °C), y luego se secó al vacío obteniéndose una conversión del 98.2%. El tiempo total de reacción fue de 3 horas.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.28 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.22 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 4.07 (t, 2nH, CH<sub>2</sub>) 2.30 (t, 2nH, CH<sub>2</sub>) 1.66 (m, 4nH, CH<sub>2</sub>-R-CH<sub>2</sub>) 1.40 (m, 2nH, CH<sub>2</sub>) 1.29 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -1.63.

Las demás copolimerizaciones de la serie B ( $\epsilon$ -caprolactona-co-2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano) se realizaron de la misma forma, variando los porcentajes molares (Tabla 1).

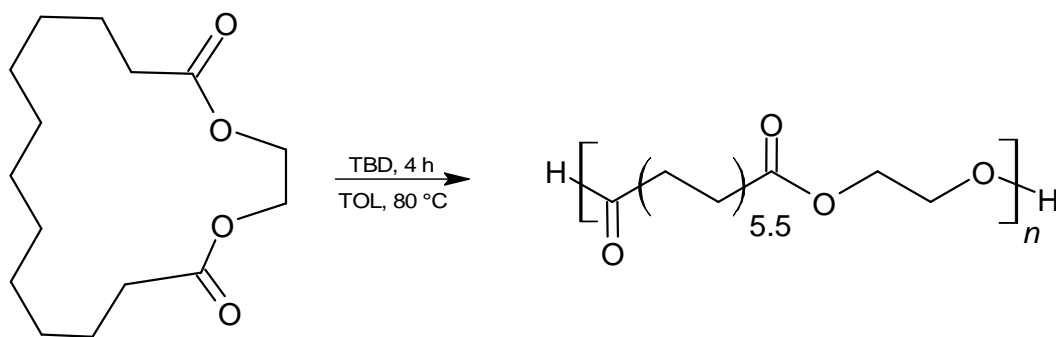


**Figura 17.** Copolimerización de  $\epsilon$ -caprolactona con EOP.

## 6.6. Síntesis de la serie C (EB-co-EOP).

### 6.6.1. Homopolimerización de brasilato de etileno.

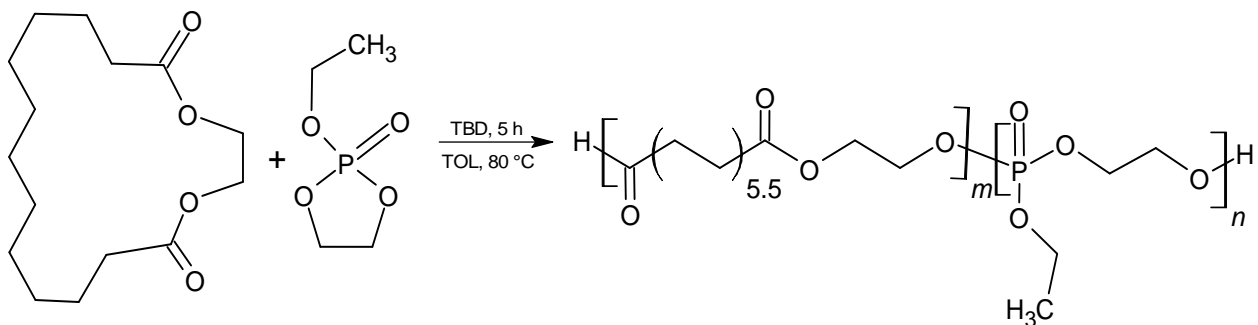
En un matraz Schlenk de 100 mL previamente seco y con un agitador magnético se añadió brasilato de etileno (26.1 g, 0.097 mol) en tolueno (25 mL), se inyectó una solución de alcohol bencílico (0.04 mL, 0.386 mmol) con TBD (0.269 g, 1.93 mmol) como catalizador, en una relación I:C de 1:5. La reacción se llevó a 80 °C por 4 horas en agitación constante (400 rpm) (Figura 18). La solución se purificó precipitándola en éter dietílico (5:1) frío (0 °C), y luego se secó al vacío obteniéndose una conversión del 98.3%.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.28 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 2.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.62 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.30 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).



**Figura 18.** Copolimerización de brasilato de etileno con EOP.

### 6.6.2. Copolimerización de brasilato de etileno con EOP.

En un matraz Schlenk de 100 mL previamente seco y con un agitador magnético se añadió Brasilato de etileno (24 g, 0.089 mol) en tolueno (35 mL), se inyectó una solución de alcohol bencílico (0.04 mL, 0.389 mmol) con TBD (0.271 g, 1.94 mmol) como catalizador, en una relación I:C de 1:5. La reacción se llevó a 80 °C por 4 horas en agitación constante (400 rpm). Después, la solución se enfrió a temperatura ambiente y se le adicionó 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (1.3 g, 8.48 mmol); la reacción continuó por una hora más (Figura 19). Finalmente, la solución se precipitó en éter dietílico (5:1) frío (0 °C), y se secó al vacío obteniéndose una conversión del 97.8%. El tiempo total de reacción fue de 5 horas.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  4.30 (s, 4nH,  $\text{CH}_2$ ) 4.18 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 2.35 (t, 4nH,  $\text{CH}_2$ ) 1.65 (m, 4nH,  $\text{CH}_2$ ) 1.35 (m, 4nH,  $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  -1.63.



**Figura 19.** Copolimerización de brasilato de etileno con EOP.

Las demás copolimerizaciones de la serie C fueron llevadas a cabo bajo la misma metodología y se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Sistema de síntesis de las series de copolímeros A, B y C vía ROP.

<b>SERIE A</b> Poli( $\epsilon$ -CL-b-AOP)	<b>Porcentaje en peso</b> $\epsilon$ -CL-b-AOP	<b>Porcentaje molar</b> $\epsilon$ -CL-b-AOP	<b>Relación molar</b> M : M : I : C
A0	0/100	0/100	0 : 250 : 1 : 5
A1	95/05	96.6/3.4	387 : 13 : 1 : 5
A2	90/10	93.4/6.6	374 : 26 : 1 : 5
A3	80/20	86.3/13.7	345 : 55 : 1 : 5
A4	100/0	100/0	250 : 0 : 1 : 5
<b>SERIE B</b> Poli( $\epsilon$ -CL-b-EOP)	<b>Porcentaje en peso</b> $\epsilon$ -CL-b-EOP	<b>Porcentaje molar</b> $\epsilon$ -CL-b-EOP	<b>Relación molar</b> M : M : I : C
B0	0/100	0/100	0 : 250 : 1 : 5
B1	95/05	96.6/3.4	241 : 9 : 1 : 5
B2	90/10	93.4/6.6	234 : 16 : 1 : 5
B3	80/20	86.3/13.7	216 : 34 : 1 : 5
<b>SERIE C</b> Poli(EB-b-EOP)	<b>Porcentaje en peso</b> EB-b-EOP	<b>Porcentaje molar</b> EB-b-EOP	<b>Relación molar</b> M : M : I : C
C0	100/0	100/0	250 : 0 : 1 : 5
C1	95/05	96.6/3.4	241 : 9 : 1 : 5
C2	90/10	93.4/6.6	234 : 16 : 1 : 5
C3	80/20	86.3/13.7	216 : 34 : 1 : 5

## 6.7. Preparación de las muestras para su caracterización.

Las muestras para  $^1\text{H}$  RMN se llevaron a cabo pesando 10 – 15 mg de muestra; mientras que las muestras para  $^{31}\text{P}$  RMN se pesaron 20-30 mg de muestra. Se disolvieron en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), y se analizaron de acuerdo con lo que se especifica en la sección 6.2. Así como, las pruebas de FTIR se emplearon 15 – 20 mg de muestra.

Las muestras de los homopolímeros y copolímeros sintetizados se analizaron a través de GPC para la determinación de sus  $M_n$ ,  $M_w$  y  $\bar{D}$ . Esto consistió en pesar 10 mg de material polimérico y diluirlo en 10 mL de THF grado HPLC, en viales de 15 mL.

En el caso de la caracterización térmica, se pesaron 5 – 10 mg y fueron colocados en charolas que fueron tapadas a presión y analizadas por DSC y TGA. Para la caracterización morfológica por XRD se empleó la cantidad de muestra suficiente para



llenar el orificio central de la placa circular de vidrio portadora del material a analizar a través de rayos X, como se especificó en la sección 6.2.

## **6.8. Pruebas de degradación vía compostaje de homopolímeros y copolímeros.**

### **6.8.1. Preparación de muestras de polímeros a degradar.**

Se elaboraron placas de 2.5 cm x 2.5 cm por medio de moldeo por compresión. Las temperaturas de calentamiento para el moldeo fueron de 40 – 51 °C para los polímeros de la serie A. La temperatura de calentamiento para el moldeo de los polímeros de las series B y C fueron de 60 – 73 °C. Subsecuentemente, se aplicó una segunda compresión en frío. Se elaboraron un total 24-32 placas, es decir, unos 2.4 – 4.3 gramos por cada muestra de polímero.

### **6.8.2. Preparación y monitoreo del compostaje.**

La degradación vía compostaje de los polímeros sintetizados se realizó en una composta preparada de acuerdo con la norma ISO 20200, la cual indica realizar una composta con la composición establecida en la Tabla 2, además de realizar monitoreos cada determinado tiempo para mantener el peso inicial constante añadiendo agua durante 90 días. La temperatura establecida por la norma es de 58 °C simulando las condiciones de un relleno sanitario, sin embargo, para nuestro estudio se empleó una temperatura de monitoreo de 40 °C, esto debido a que nuestros polímeros funden en un rango de temperatura de 48-55 °C.

**Tabla 2.** Composición de los desechos sólidos en la composta.

Material	% en peso
Aserrín	40
Alimento para conejo	30
Composta madura	10
Almidón de maíz	10
Sacarosa	5
Aceite de maíz	4
Urea	1
<b>Total</b>	<b>100</b>

Se colocaron las placas en un reactor de compostaje por cada muestra tal y como se muestra en la Figura 20. Los monitoreos de las muestras se llevaron a cabo semanalmente durante un máximo de 90 días, tiempo en el cual se le realizaron muestreos de los polímeros en degradación para realizar pruebas de GPC para observar la velocidad de degradación a través de la disminución de sus pesos moleculares y dispersidades.



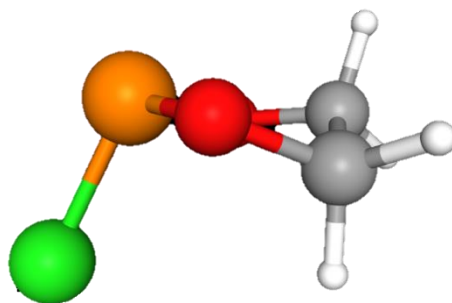
**Figura 20.** Fotografía del reactor inicial del copolímero B3.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

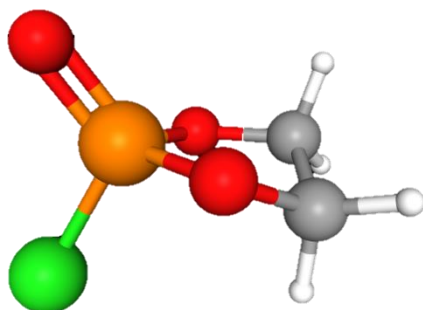
### 7.1. Caracterización estructural del AOP.

#### 7.1.1. Caracterización por resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ RMN de los precursores 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolano (CP), 2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano (COP) y el monómero 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP).

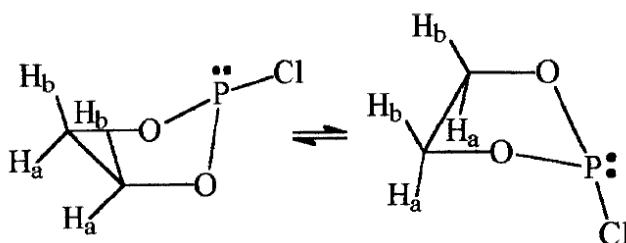
La caracterización de los precursores 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolano (CP) (Figura 21) y 2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (COP) (Figura 22) se llevó a cabo a través de  $^1\text{H}$  RMN; en los espectros observamos las señales características de acuerdo con la literatura [68,69]. Para el precursor CP (Figura 24 a), podemos observar dos tipos de señales características, una de ellas en 4.45 ppm y otra en 4.24 ppm; ambas corresponden a los protones de los grupos metileno de la sección  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  del anillo del CP. La presencia de dos señales con diferente multiplicidad es resultado de que ambos carbonos de los grupos metileno presentes en el anillo son centros quirales, por tal razón los protones vecinos a cada grupo metileno tienen un carácter diasterotópico; esto aunado a un proceso flexional del átomo de cloro entre las posiciones ecuatorial y axial [70] originan que los protones en ambos grupos metileno, no sean químicamente equivalentes, es decir, tienen diferente ambiente magnético por la influencia de los átomos vecinos (Figura 23).



**Figura 21.** Posicionamiento espacial en 3D de CP

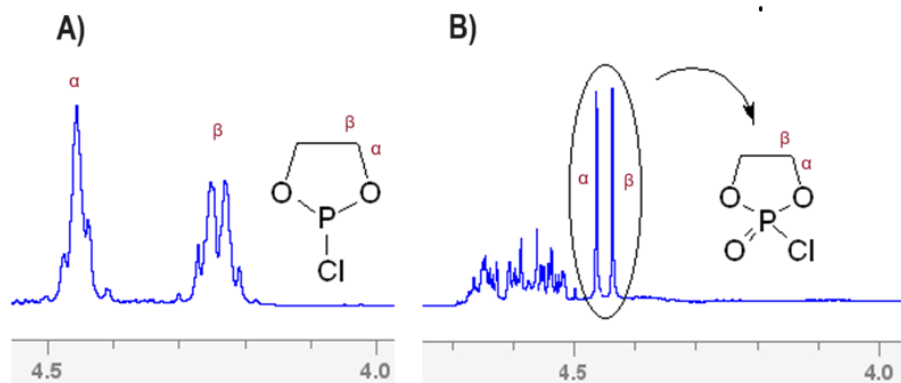


**Figura 22.** Posicionamiento espacial en 3D de COP



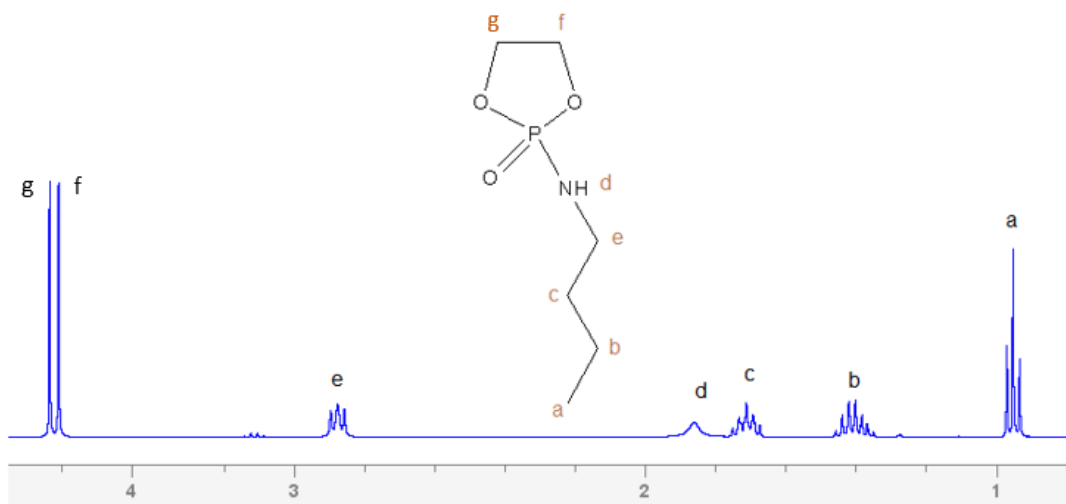
**Figura 23.** Posiciones ecuatoriales y axiales  $H_a$  y  $H_b$  en el precursor CP.

Para el precursor COP (Figura 24 b), podemos observar dos singuletes a 4.46 ppm y 4.44 ppm correspondientes a los protones  $H_\alpha$  y  $H_\beta$  de los grupos metileno del anillo; la presencia de dos singuletes, obedece al mismo fenómeno presente en el precursor CP, no obstante, la presencia del doble enlace del grupo fosforilo origina una distribución de la densidad electrónica más uniforme entorno al átomo de cloro y el átomo de oxígeno del grupo fosforilo, ocasionando con ello, un ambiente magnético más uniforme en torno a los grupos metileno presentes en el anillo. Los espectros completos de la Figura 26 se encuentran en la información suplementaria.



**Figura 24.** a)  $^1\text{H}$  RMN de CP, b)  $^1\text{H}$  RMN de COP en  $\text{CDCl}_3$ .

En la Figura 25, se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del monómero 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP), en el cual se pueden observar un triplete a 0.96 ppm correspondientes a los protones del grupo metileno [a] del segmento butilamino, el multiplete a 1.41 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno [b]  $\alpha$  al grupo metilo, el multiplete a 1.68 ppm correspondiente al grupo metileno central del segmento butilamino [c], el singulete ancho a 1.83 ppm correspondiente al protón del grupo amino secundario [d], el triplete a 2.87 ppm correspondiente al grupo metileno  $\alpha$  al grupo amino secundario [e], y finalmente dos singuletes a 4.21 y 4.22 ppm correspondientes a los grupos metileno [f y g] del anillo.

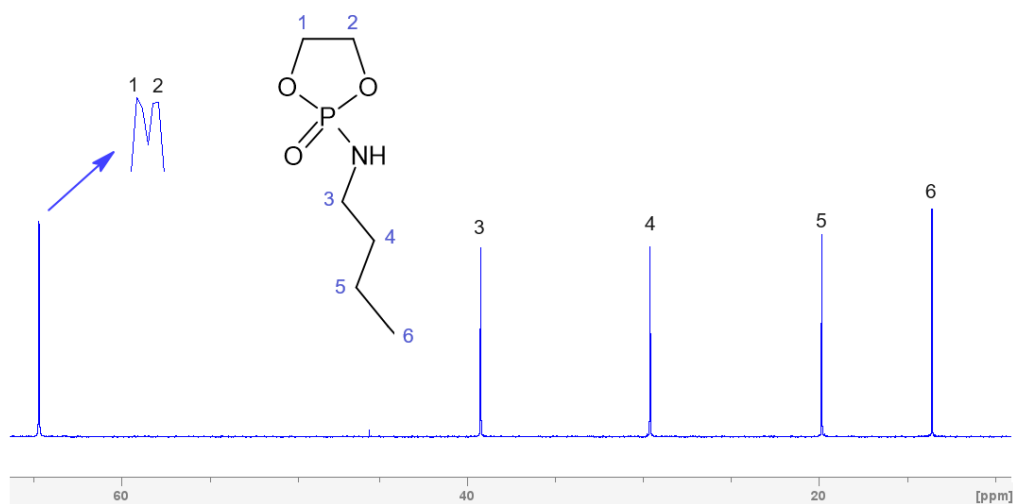


**Figura 25.**  $^1\text{H}$  RMN de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en  $\text{CDCl}_3$ .

### 7.1.2. Caracterización por resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP).

En el espectro del RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 26) observamos 6 señales correspondientes a los 6 carbonos presentes en la estructura molecular, sin la presencia adicional de señales, lo cual es un indicativo directo de la pureza del compuesto. Los desplazamientos de los carbonos C3, C4 y C5, son resultado del efecto electroattractor del átomo de nitrógeno, siendo más afectado, y por lo tanto más desprotegido, el carbono del grupo metileno  $\alpha$  al grupo amino (C3), derivado de ello su desplazamiento a 39.2 ppm; los carbonos C4 y C5 se desplazan a campos más bajos al irse posicionando a mayores distancias del grupo amino.

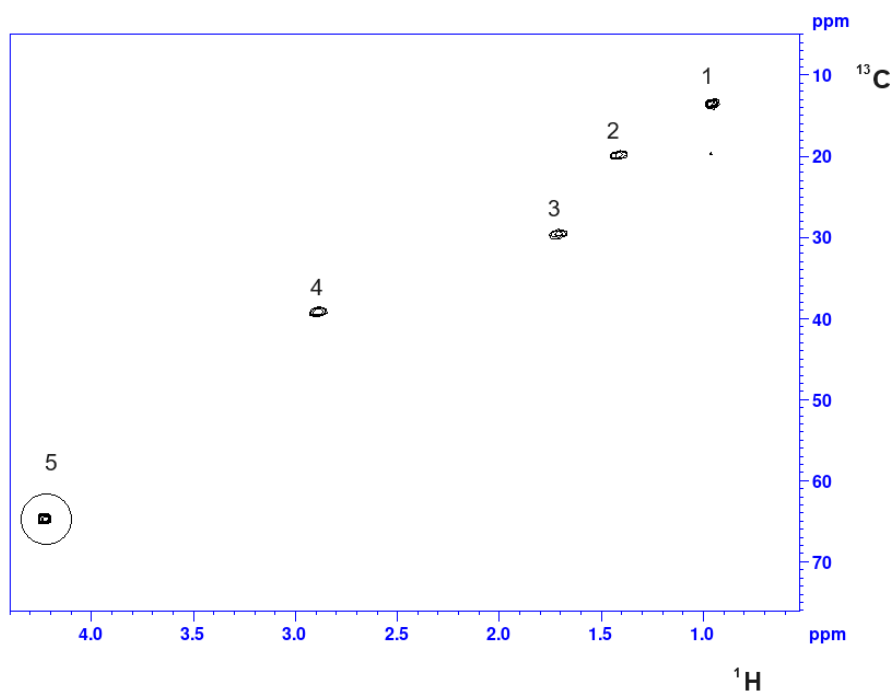
En relación con los grupos metileno anulares, la señal observada a 62.45 ppm, corresponde realmente a dos señales (62.4 y 62.5 ppm), indicando que los carbonos C1 y C2 no son químicamente equivalentes, por el mismo fenómeno que se mencionó en la sección anterior.



**Figura 26.**  $^{13}\text{C}$  RMN de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en  $\text{CDCl}_3$ .

### 7.1.3. Caracterización por resonancia magnética nuclear bidimensional $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ (HSQC) del monómero AOP.

El monómero AOP, también fue caracterizado a través de un experimento bidimensional HSQC de RMN  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  (Figura 27), el cual demuestra que las asignaciones llevadas a cabo tanto en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron correctas, que las señales observadas a 4.21 y 4.22 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN y a 62.47 y 62.48 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , corresponden a núcleos químicamente diferentes como resultado del ambiente electrónico presente en la molécula, y que el compuesto analizado (AOP) se encuentra en un estado de alta pureza.



**Figura 27.** RMN en 2D de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en  $\text{CDCl}_3$ .

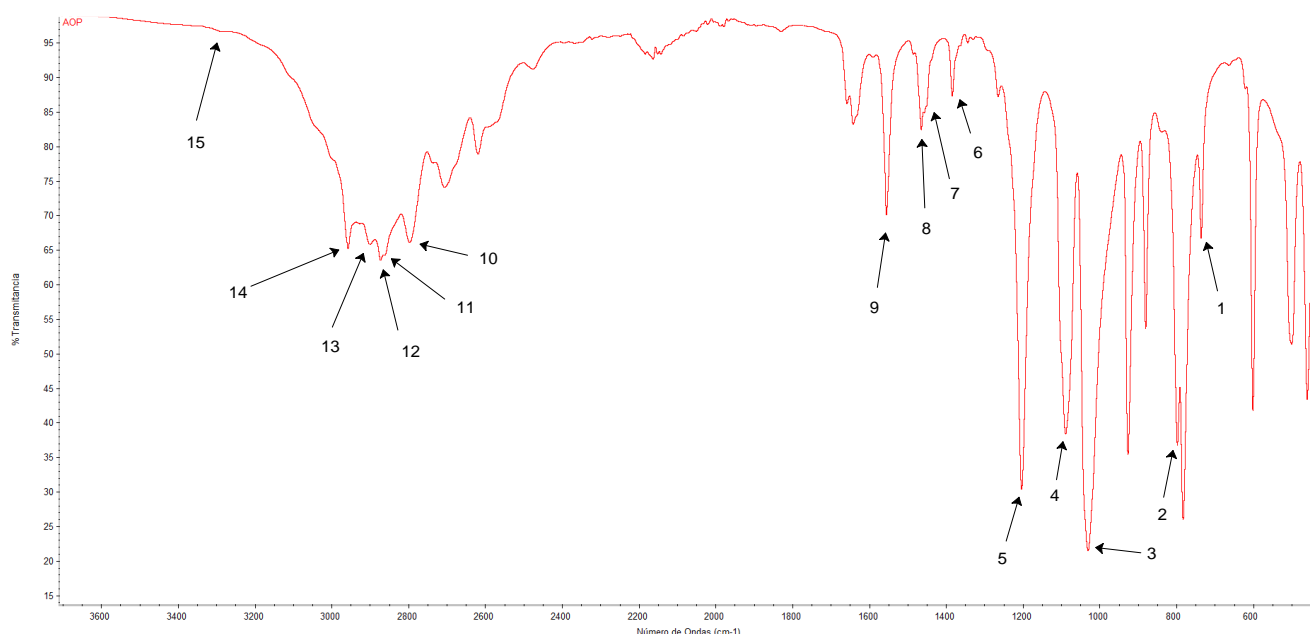
### 7.1.4. Caracterización por FTIR del monómero el monómero 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP).

El monómero 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (AOP) en forma de cristales, se caracterizó por la técnica de FTIR por transmitancia, el espectro obtenido (Figura 28) permitió identificar las señales características del compuesto en base a su estructura química. En la Tabla 3 se indican los grupos característicos y sus señales correspondientes.

**Tabla 3.** Señales de FTIR correspondientes al monómero AOP.

No.	Grupo	Señal	Vibración
1	-CH <sub>3</sub>	740 cm <sup>-1</sup>	rocking
2	P - O - CH <sub>2</sub>	802 cm <sup>-1</sup>	rocking
3	P - O - CH <sub>2</sub>	1080 cm <sup>-1</sup>	stretching
4	-CH <sub>2</sub> - N	1145 cm <sup>-1</sup>	stretching
5	P = O	1210 cm <sup>-1</sup>	stretching
6	-CH <sub>3</sub>	1440 cm <sup>-1</sup>	bending asimétrico
7	- CH <sub>2</sub> -	1470 cm <sup>-1</sup>	bending
8	N - H	1570 cm <sup>-1</sup>	bending
9	- O - C - H	2795 cm <sup>-1</sup>	stretching asimétrico
10	- O - C - H	2860 cm <sup>-1</sup>	stretching asimétrico
11	-CH <sub>2</sub> -, C - H	2865 cm <sup>-1</sup>	stretching asimétrico
12	-CH <sub>2</sub> -, C - H	2870 cm <sup>-1</sup>	stretching asimétrico
13	-CH <sub>3</sub> , C - H	2915 cm <sup>-1</sup>	stretching asimétrico
14	-CH <sub>3</sub> , C - H	2970 cm <sup>-1</sup>	stretching asimétrico
15	N - H	3320 cm <sup>-1</sup>	stretching





**Figura 28.** Espectro de FTIR-ATR del monómero AOP.

Como se puede observar en el espectro de FTIR, existen señales que pertenecen a la región huella característica de cada monómero. En este caso es importante mencionar que no existen referencias en la literatura de la existencia del monómero en cuestión por lo que nos limitamos a indicar solo las señales que podemos identificar hasta el momento.

### 7.1.5. Caracterización por rayos X.

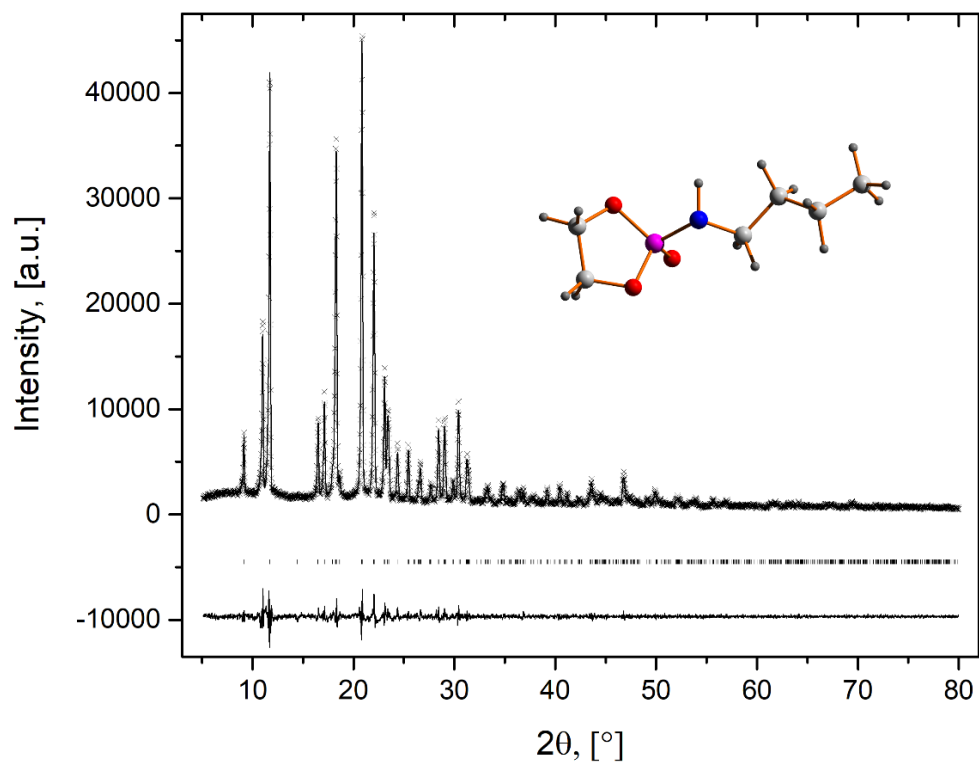
El patrón de difracción de rayos X, se indexó con el algoritmo DicVol [71], obteniéndose una celda monoclinica con las siguientes cifras de mérito:  $M(20) = 58$  [72] y  $F(20) = 61$  [73] El modelo estructural por refinar se obtuvo mediante un proceso de optimización global en el espacio directo (recocido simulado) implementado en el programa EXPO09 a partir de una celda asimétrica propuesta inicialmente [74]. La asignación del grupo espacial ( $P2_1$ ) se corroboró mediante el método de Le Bail [75]. El refinamiento estructural se llevó a cabo mediante el método de Rietveld implementado en el programa

FullProf [76]. Se calcularon perfiles de pico (de tipo pseudo-Voigt) hasta diez veces el ancho total a la mitad del máximo (FWHM). Se utilizó un polinomio de tercer orden para modelar el fondo del patrón. Detalles adicionales sobre la recopilación y procesamiento de datos de XRD están disponibles en la Información complementaria (Tabla 4). La información estructural, incluyendo posiciones refinadas, ocupación y factores térmicos para los átomos involucrados, y la distancia interatómica calculada y los ángulos están disponibles en las Tablas 5 y 6.

Este material se obtiene como un sólido policristalino que cristaliza en una celda unitaria monoclinica, en el grupo espacial  $P2_1$ , con parámetros de celda:  $a = 10.3035(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1366(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.5694(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.61(5)^\circ$ , volumen de celda:  $510.40(11) \text{ \AA}^3$ . La celda unitaria está ocupada por dos unidades de fórmula ( $Z = 2$ ). Los patrones de XRD (experimental, calculado y de diferencia) del compuesto se muestran en la Figura 29.

**Tabla 4.** Colección detallada de información, datos cristalinos y refinamiento de la estructura para AOP.

Colección de datos		
Difractometro	Ultima IV (Rigaku)	
Detector	D/teX Ultra	
Longitud de onda (Å)	1.54183	
Rango 2 $\theta$ (°)	5.0-80.0	
Velocidad de escaneo (°)	0.02	
Tiempo por etapa (°/min)	5	
Celda unitaria		
Grupo espacial	P21	
Parametros de celda	a= 10.3035(4)	
	b= 6.1366(6)	
	c= 8.5694(5)	
	$\beta$ = 109.61(5)	
V(Å <sup>3</sup> )	510.40(11)	
Z	2	
Refinamiento		
# de reflexiones	349	
# de parametros de refinamiento	Estructural	45
	Perfil	11
Rexp	4.36	
Rwp	9.7	
RB	7.23	
S	2.22	



**Figura 29.** Patrón de rayos-X de AOP, observados (cruces), calculados (línea continua), perfiles de diferencia (trazo inferior) y posición de Bragg (línea vertical) para el refinamiento de Rietveld de la estructura cristalina AOP. Recuadro: Vista de la estructura molecular.

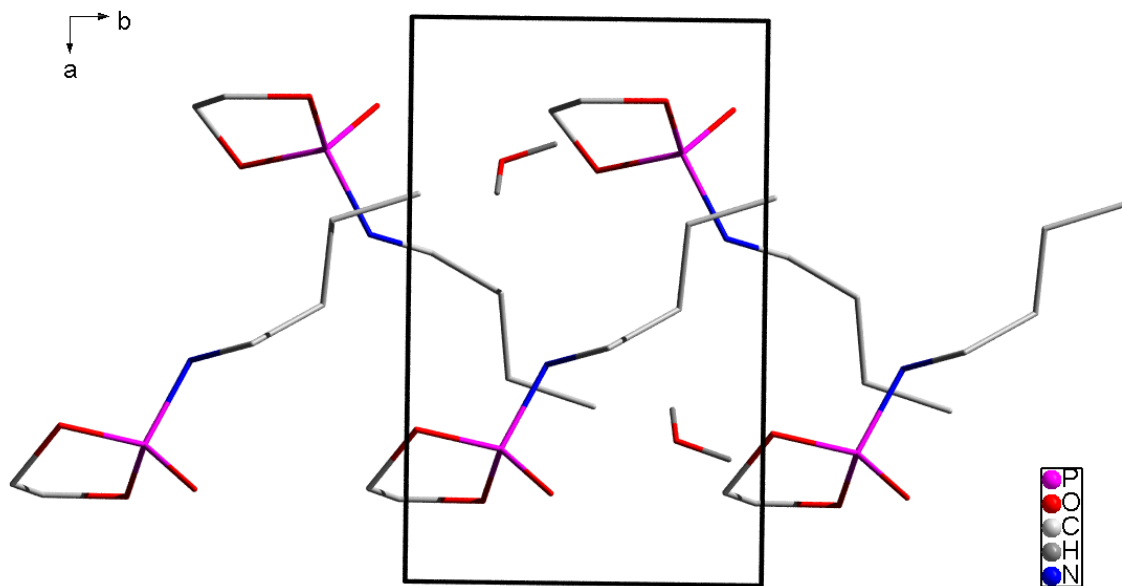
**Tabla 5.** Posiciones atómicas refinadas y factores térmicos (Biso) y de ocupación (Occ) para el AOP.

Composición	sitio	x	y	z	Biso	Occ
<b>AOP</b>						
P	2a	0.2362	-0.2365	0.1608	3.8	1
O1	2a	0.1586	-0.0946	0.0221	3.8	1
O2	2a	0.2689	-0.4736	0.0892	3.8	1
O3	2a	0.1439	-0.2844	0.2827	3.8	1
C1	2a	0.1637	-0.6051	0.1205	3.8	1
H1a	2a	0.1985	-0.7806	0.1319	7.6	1
H1b	2a	0.0656	-0.5874	0.0115	7.6	1
C2	2a	0.1453	-0.5205	0.2855	3.8	1
H2a	2a	0.0447	-0.5779	0.2967	7.6	1
H2b	2a	0.2333	-0.5746	0.3978	7.6	1
N	2a	0.3867	-0.1098	0.2699	3.8	1
H	2a	0.3806	-0.0303	0.3786	7.6	1
C3	2a	0.4175	0.0629	0.1645	3.8	1
H3a	2a	0.488	-0.0078	0.1011	7.6	1
H3b	2a	0.3178	0.1158	0.0682	7.6	1
C4	2a	0.488	0.2596	0.2748	3.8	1
H4a	2a	0.4288	0.4135	0.2242	7.6	1
H4b	2a	0.4892	0.2316	0.4056	7.6	1
C5	2a	0.6382	0.2828	0.2748	3.8	1
H5a	2a	0.7081	0.1722	0.3725	7.6	1
H5b	2a	0.6425	0.2357	0.1492	7.6	1
C6	2a	0.6865	0.5229	0.3133	3.8	1
H6a	2a	0.8026	0.5297	0.3564	7.6	1
H6b	2a	0.6429	0.6247	0.1977	7.6	1
H6c	2a	0.649	0.5885	0.4139	7.6	1
Ow4	2a	0.7455	0.7563	0.4222	3.8	1
Hw4a	2a	0.7772	0.9043	0.4354	7.6	1
Hw4b	2a	0.6905	0.7449	0.3074	7.6	1

**Tabla 6.** Distancias interatómicas relevantes (en Å) y ángulos de enlace (°) calculados para el AOP.

Longitud de enlace (Å)	Ángulos (°)	
<b>AOP</b>		
P-N = 1.706(1)	O1-P-O2 = 110.05(7)	O2-C1-C2 = 107.80(4)
P-O1 = 1.474(1)	O1-P-O3 = 110.01(3)	C1-C2-O3 = 108.54(5)
P-O2 = 1.657(2)	O1-P-N = 108.66(3)	C2-O3-P = 100.55(5)
P-O3 = 1.658(1)	O2-P-O3 = 107.97(4)	P-N1-C3 = 109.30(6)
O2-C1 = 1.447(1)	O2-P-N = 110.04(4)	N1-C3-C4 = 109.51(7)
O3-C2 = 1.449(2)	O3-P-N = 110.10(5)	C3-C4-C5 = 109.46(5)
N1-C3 = 1.494(1)	P-O2-C1 = 99.38(7)	C4-C5-C6 = 109.55(6)
C3-C4 = 1.555(2)		
C4-C5 = 1.554(1)		
C5-C6 = 1.555(2)		

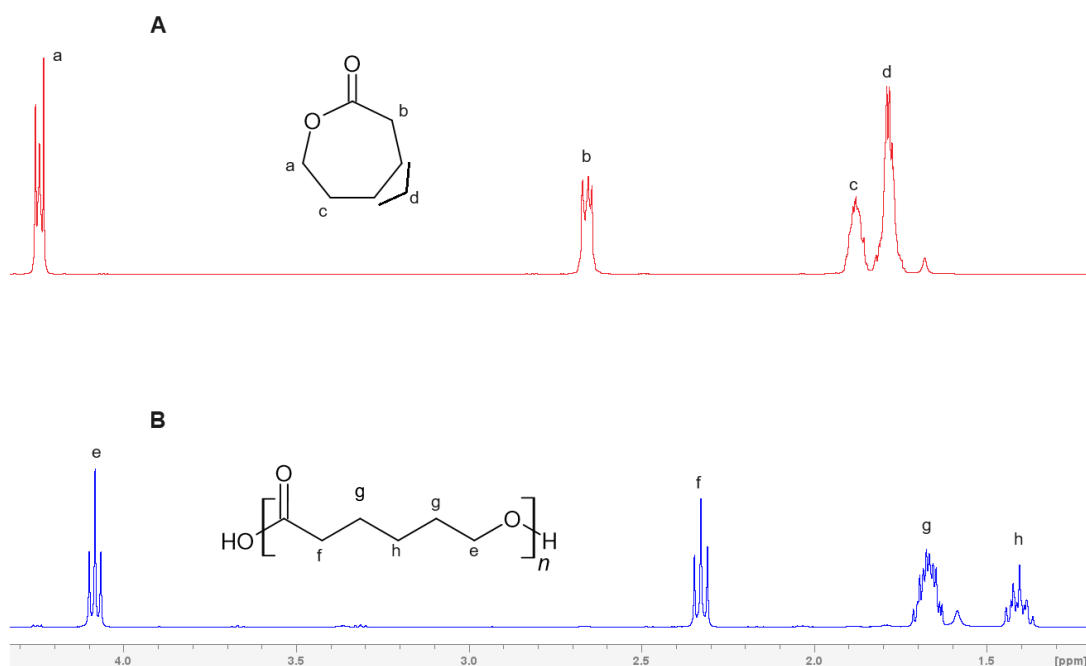
Los resultados anteriores a través de las simulaciones y comparaciones de los espectros de difracción simulados con el obtenido experimentalmente indican que la estructura cristalina del AOP presenta una posible coordinación de una molécula de agua, y que la celda unitaria está ocupada por 2 unidades monoméricas (Figura 30).



**Figura 30.** Empaquetamiento tridimensional del cristal de AOP. Se omiten los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

## 7.2. Caracterización de la estructura química de los homopolímeros.

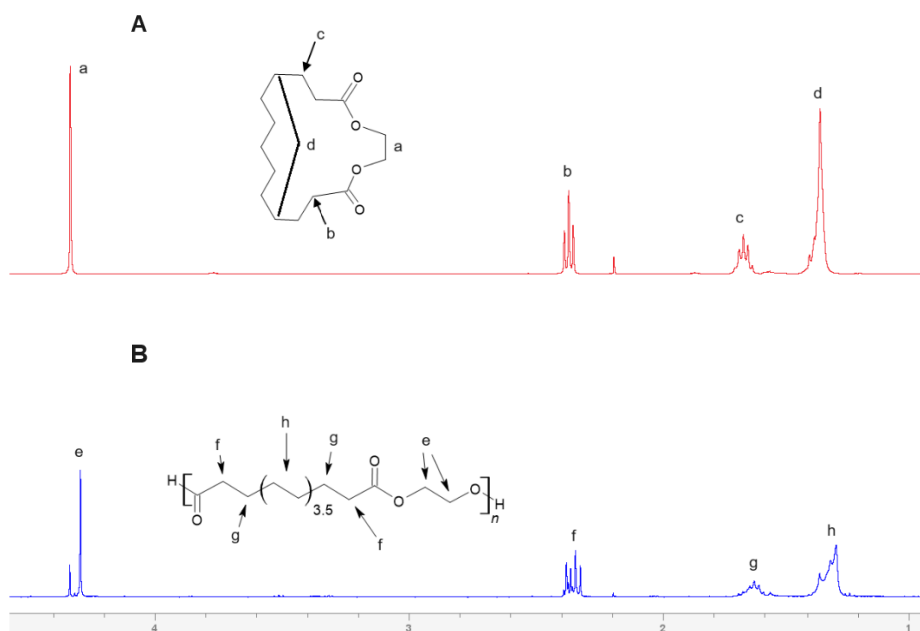
La obtención de las estructuras químicas de los homopolímeros se llevó a cabo a través de  $^1\text{H}$  RMN. En dichos espectros se identificaron los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y multiplicidades de las señales correspondientes a los protones representativos en sus estructuras monoméricas; y se compararon con los  $\delta$  presentados por las señales de dichos protones en las estructuras de los polímeros correspondientes. La identificación del total de señales en los espectros  $^1\text{H}$  RMN, así como la integración de todas las señales presentes de todos los homopolímeros y copolímeros se muestran en la sección de información complementaria. La escala es la misma para el espectro A y B en la figura 31 y 32.



**Figura 31.** A)  $^1\text{H}$  RMN de  $\epsilon$ -CL, B)  $^1\text{H}$  RMN de PCL, en  $\text{CDCl}_3$ .

En el espectro de la  $\epsilon$ -CL (Figura 31 A) se observaron señales esperadas. La señal “a” 4.22 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno  $\alpha$  al oxígeno acilo del grupo  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  ( $\delta_a$ ); un triplete a 2.68 ppm correspondientes a los protones del grupo metileno  $\alpha$

al grupo carbonilo C=O ( $\delta_b$ ); las señales a 1.78 ppm y 1.85 ppm correspondientes a los protones de los grupos metileno internos del anillo ( $\delta_d$  y  $\delta_c$ ). La señal “c” ( $\delta_c = 1.85$  ppm) se encuentra más desplazada hacia campos altos con respecto a las señales de los protones “d” ( $\delta_d = 1.78$  ppm) debido a que los protones de la señal “c” se encuentran más cercanos a un átomo electroattractor (átomo de oxígeno) lo que origina una menor densidad electrónica en torno a dichos protones. La multiplicidad en estas dos últimas señales no se aprecia con claridad debido a una resolución inadecuada provocada por las interacciones a larga distancia de los protones.



**Figura 32.** A) <sup>1</sup>H RMN de EB, B) <sup>1</sup>H RMN de PEB, en CDCl<sub>3</sub>.

En el espectro de la PCL (Figura 31 B) se observan señales similares a las del monómero, pero con un corrimiento en el desplazamiento químico de las señales de los protones, un triplete en 4.08 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno α al oxígeno acilo del grupo ( $\delta_e$ ), un triplete en 3.32 ppm correspondiente a los correspondientes a los protones del grupo metileno α al grupo carbonilo ( $\delta_f$ ); las señales “g” y “h” corresponden a los protones de los grupos metileno de la cadena principal, los valores de  $\delta$  obtenidos coinciden con los reportados en la literatura para la PLC [14, 77].



En el espectro del monómero EB (Figura 32 A), se observaron cuatro señales distintas de la macromolécula. La señal a 4.33 ppm corresponde a los protones de los grupos metileno  $\alpha$  a los oxígenos acilo ( $\delta_a$ ), esta señal es un singulete debido a la estructura de la molécula, la cual presenta simetría por lo que los protones son químicamente equivalentes. El triplete observado a 2.38 ppm, corresponde a los protones de los grupos metileno  $\alpha$  a los grupos carbonilo de los grupos éster C=O ( $\delta_b$ ); las señales observadas en 1.63 ppm y 1.25 ppm corresponden a los protones de los grupos metilenos internos del anillo del EB ( $\delta_c$  y  $\delta_d$ ). En el caso del PEB, las señales presentes en el espectro (Figura 32-B) son similares a las de su precursor; sin embargo, estas señales sufren un ligero desplazamiento a campos más bajos con respecto a los mismos protones presentes en el monómero debido a un efecto de desprotección del anillo en su apertura lo cual deja con más libertad a los protones de los grupos metilenos presentes en la cadena polimérica. Cabe mencionar que, tanto los  $\delta$ , como las multiplicidades de las señales observadas en los espectros obtenidos, concuerdan con las reportadas para estas lactonas y para las polilactonas a las que dan lugar [14, 78], lo cual no sólo es confirmatorio de la pureza de dichos monómeros, sino que proporciona información cualitativa adecuada para la correcta diferenciación entre monómero y la formación de polímero.

### **7.3. Caracterización estructural de los copolímeros sintetizados.**

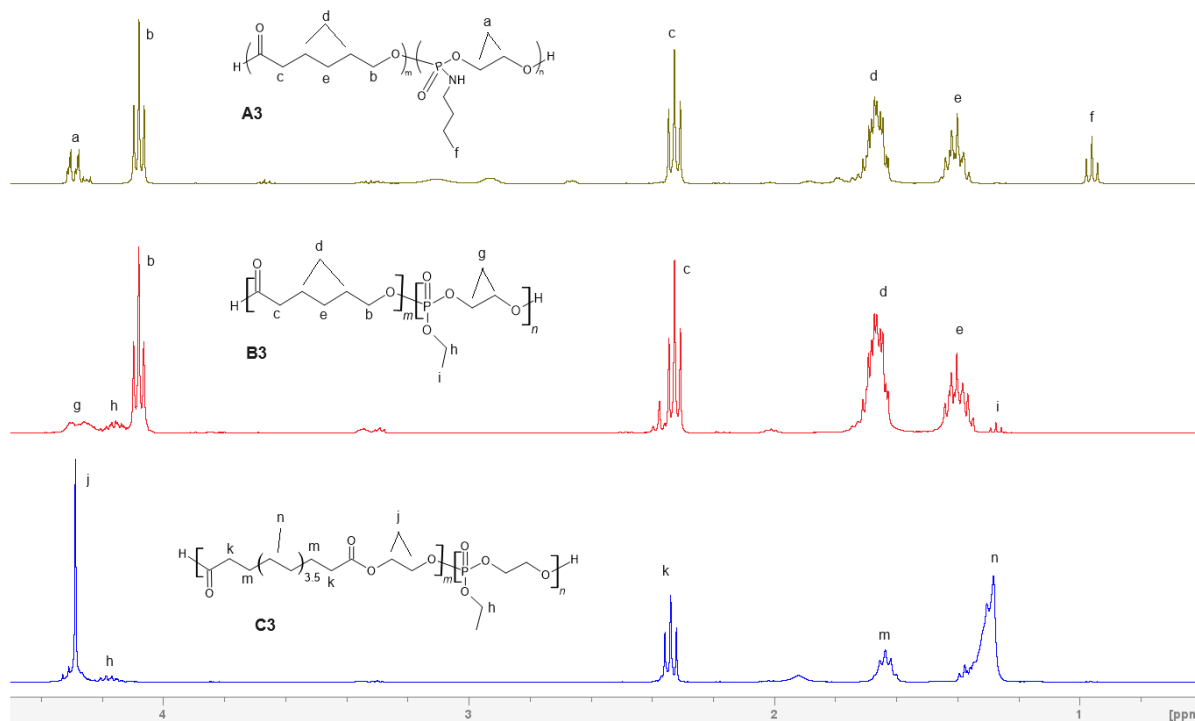
Se realizaron tres series de copolimerizaciones con diferentes relaciones molares y condiciones de reacción establecidas en la Tabla 1. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados estructuralmente mediante  $^1\text{H}$  RMN. En los espectros se identificaron las multiplicidades y desplazamientos ( $\delta$ ) de las señales pertenecientes a los protones  $\alpha$  al grupo carbonilo y al grupo O-C=O en dichos copolímeros, así como las pertenecientes a los segmentos de la especie fosfolano.

En la Figura 33 observamos 3 espectros correspondientes a copolímeros  $\epsilon$ -CL-co-AOP (A3),  $\epsilon$ -CL-co-EOP (B3) y EB-co-EOP (C3) respectivamente. En el espectro

pertenciente a A3 se observa la señal “a” corresponde a los protones de los grupos metileno  $\alpha$  a los oxígenos acilo ( $\delta_a$ ), en la sección del AOP en la cadena principal (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) mientras que el triplete “f” corresponde a la punta del grupo pendiente del mismo (-CH<sub>3</sub>). Por otro lado, la señal “b” corresponde a los protones de los grupos metileno  $\alpha$  a los oxígenos acilo ( $\delta_b$ ) del bloque de PCL. El triplete en 2.3 ppm perteneciente a la señal “c” corresponde a los protones de los grupos metileno  $\alpha$  a los grupos carbonilo de los grupos éster C=O del bloque de PCL; mientras que las señales “d” y “e” corresponden a los protones de los grupos metilenos internos en los segmentos de PCL.

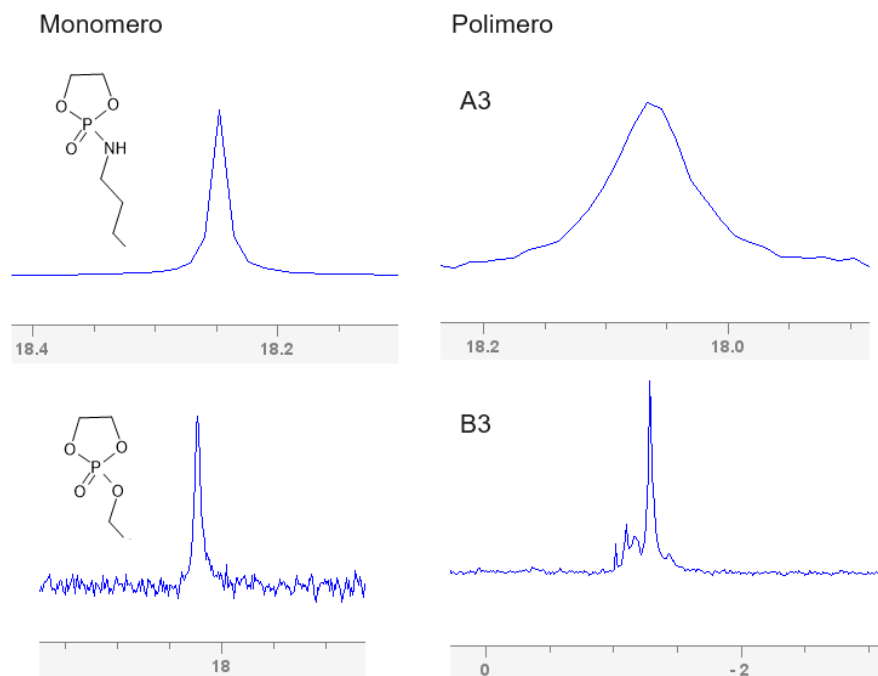
En el del espectro correspondiente a B3 observamos las mismas señales pertenecientes a los segmentos de PCL presentes en el copolímero. La señal “g” corresponde a los protones de los grupos metileno  $\alpha$  a los oxígenos acilo ( $\delta_g$ ) de los segmentos de EOP en la cadena principal (O-P=O), mientras que la señal “h” también corresponde a los protones del grupo metileno  $\alpha$  al oxígeno, pero del grupo pendiente en el bloque de EOP (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Por último, la señal “i” pertenece a los protones del grupo pendiente de EOP (-CH<sub>3</sub>).

Finalmente, en el espectro de C3 se observa la señal “h” perteneciente al bloque de EOP descrita anteriormente. Por otro lado, la señal “j” corresponde a los protones de los grupos metileno  $\alpha$  a los oxígenos acilo ( $\delta_j$ ), mientras que la señal “k” corresponde a los protones de los grupos metilenos  $\alpha$  a los grupos carbonilo de los grupos éster C=O en los segmentos de PEB ( $\delta_k$ ). La señal “m” pertenece a los grupos metilenos  $\beta$  a los oxígenos acilo y a los grupos carbonilo de los grupos éster en la cadena principal perteneciente a los segmentos de PEB ( $\delta_m$ ). Por último, la señal “n” corresponden a los protones de los grupos metilenos internos en los segmentos de PEB ( $\delta_n$ ).



**Figura 33.** Espectros de <sup>1</sup>H RMN de los copolímeros ε-CL-co-AOP (A3), ε-CL-co-EOP (B3) y EB-co-EOP (C3) en CDCl<sub>3</sub>.

Las copolimerizaciones se validaron a través de <sup>31</sup>P RMN. En el caso de la serie A (PCL-co-AOP), la señal observada presenta una ligera disminución en el δ de 18.25 ppm a 18.06 ppm con respecto a la presentada por su precursor (AOP), así como un ensanchamiento en la señal. Mientras que en las series B y C (PEB-co-EOP) la señal del monómero presenta un desplazamiento químico de 18.23 ppm hasta -1.68 ppm. Confirmando así, que la copolimerización se realizó con éxito como se ha reportado en reacciones similares [52, 79].



**Figura 34.** Espectros de  $^{31}\text{P}$  RMN de los monómeros y copolímeros  $\epsilon\text{-CL-co-AOP}$  (A3) y  $\epsilon\text{-CL-co-EOP}$  (B3).

#### 7.4. Composición química, pesos moleculares y dispersidades de los copolímeros sintetizados.

La composición química de los copolímeros se determinó a través de  $^1\text{H}$  RMN, mediante el cálculo de los porcentajes molares integrando el área bajo la curva de cada comonomero. En el caso de la serie A, se emplearon las ecuaciones 1 y 3 en donde la equivalencia de los señales integradas corresponde a diferentes tipos de grupos funcionales. En donde “ $f$ ” es el factor de equivalencia que corresponde al cociente de la división del número de protones que corresponde la señal A2 con respecto a los protones de la señal A1; mientras que “ $g$ ” es el factor de equivalencia que corresponde al cociente de la división del número de protones de la señal A1 con respecto a los protones de la señal A2.

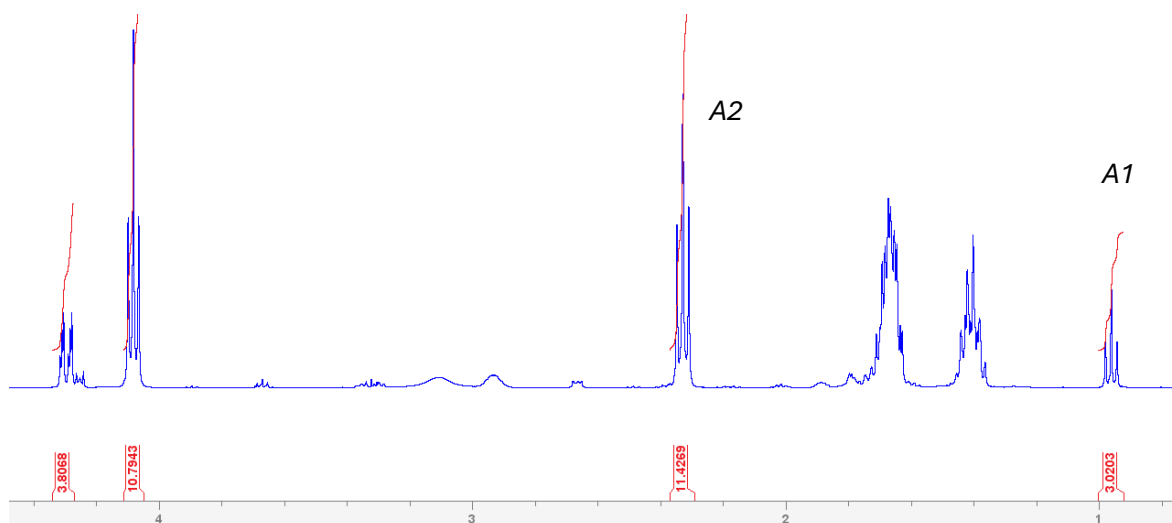
Para el caso de la serie B y C en donde en donde la equivalencia de las señales integradas corresponde al mismo tipo de grupo funcional, se emplearon las ecuaciones 2 y 3 para calcular los porcentajes molares reales obtenidos. Donde  $A_1$  es el área bajo la curva de la señal correspondiente a los protones del comonomero 1 por  $^1\text{H}$  RMN. Y  $A_2$  es el área bajo la curva de la señal correspondiente a los protones del comonomero 2 por  $^1\text{H}$  RMN.

$$\% \text{ molar de } M1 = \frac{(f)(A1)}{(f)(A1)+(g)(A2)} * 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ molar de } M1 = \frac{A1}{A1+A2} * 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ molar de } M2 = 100 - (\% \text{ molar de } M1) \quad (3)$$

En la Figura 35.  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (A3) en  $\text{CDCl}_3$ . se observa el ejemplo de las integrales de la reacción A3 donde se seleccionaron las señales más limpias para poder obtener los porcentajes molares reales más precisas. El resto de los espectros completos con sus integrales en todas las señales se encuentran en la información suplementaria.



**Figura 35.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (A3) en  $\text{CDCl}_3$ .

En las tres series de copolímeros, la composición real obtenida fue ligeramente menor a la teórica, esto es resultado de dos factores: a) la conversión incompleta de monómero a polímero, y b) la menor reactividad del monómero del tipo fosfoéster. De acuerdo con la caracterización por GPC se obtuvieron pesos moleculares ( $M_n$ ) por debajo de 19 kDa. Se observó una tendencia decreciente en los valores de  $M_n$  al incrementar la presencia del comonómero (AOP o EOP) en la composición química de los copolímeros.

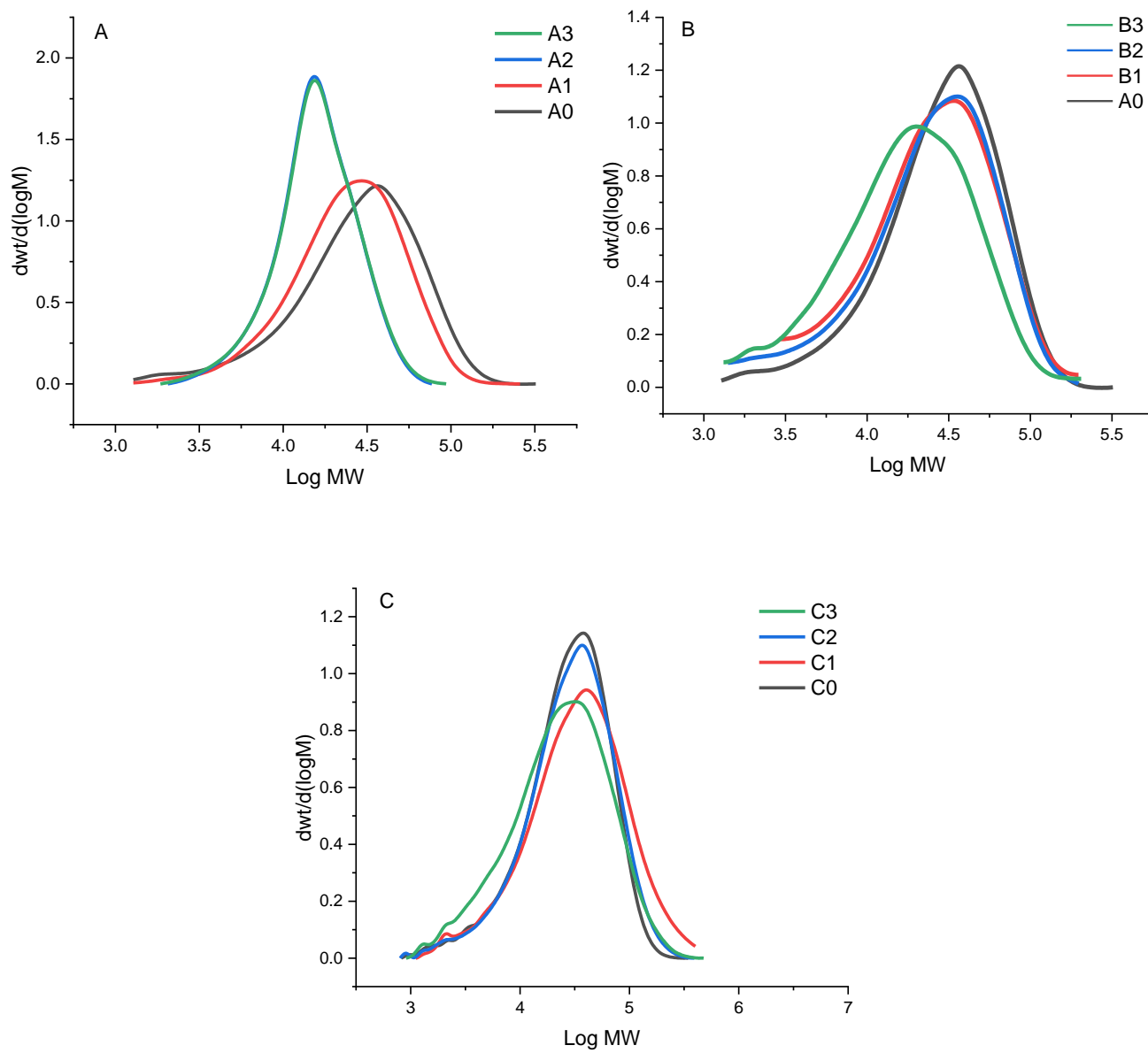
En el caso de la serie A, se observó una tendencia a la disminución en los valores de las dispersidades al incrementar el contenido de fosfoéster en los copolímeros; en otras palabras, se obtuvieron dispersidades más estrechas. En el caso de las series B y C no mostraron una tendencia definida ante el aumento de su contenido en EOP, pero en términos generales, se pudo observar una tendencia al incremento de esta. Esto se puede atribuir a una menor reactividad del monómero EOP con respecto al monómero AOP, esta hipótesis de la menor reactividad del monómero EOP con respecto al AOP, pudo ser soportada con los datos de  $M_n$  obtenidos, donde se puede observar que los copolímeros conteniendo EOP tienden a alcanzar valores menores con respecto a los

copolímeros conteniendo AOP (series A y B), también mayores dispersidades como lo muestran las mismas series.

**Tabla 7.** Propiedades químicas de los homopolímeros y copolímeros sintetizados.

<b>SERIE A</b> Poli( $\epsilon$ -CL- <i>b</i> -AOP)	<b>Porcentaje molar teórico</b>	<b>Porcentaje molar obtenido</b>	<b>Mw</b> (Da)	<b>Mn</b> (Da)	<b>Đ</b>	<b>Rendimiento</b> (%)
A0	100/0	100/0	37323	17018	2.19	93.0
A1	96.6/3.4	97.7/2.3	30811	17276	1.78	94.7
A2	93.4/6.6	94.1/5.9	18188	13427	1.35	95.3
A3	86.3/13.7	85.7/14.3	18376	13337	1.38	95.0
<b>SERIE B</b> Poli( $\epsilon$ -CL- <i>b</i> -EOP)	<b>Porcentaje molar teórico</b>	<b>Porcentaje molar obtenido</b>	<b>Mw</b> (Da)	<b>Mn</b> (Da)	<b>Đ</b>	<b>Rendimiento</b> (%)
B1	96.6/3.4	97.56/2.44	34810	17080	2.04	98.0
B2	93.4/6.6	96.88/3.12	34190	14242	2.40	98.8
B3	86.3/13.7	90/10	25586	10674	2.40	93.4
<b>SERIE C</b> Poli(EB- <i>b</i> -EOP)	<b>Porcentaje molar teórico</b>	<b>Porcentaje molar obtenido</b>	<b>Mw</b> (Da)	<b>Mn</b> (Da)	<b>Đ</b>	<b>Rendimiento</b> (%)
C0	100/0	100/0	36924	16443	2.25	98.5
C1	96.6/3.4	98.08/1.92	54776	18331	2.99	99.1
C2	93.4/6.6	95.66/4.34	40450	16981	2.38	94.8
C3	86.3/13.7	88.89/11.11	36514	12846	2.84	95.3

Por último, en los cromatogramas obtenidos por GPC (Figura 36) se puede observar una tendencia a disminuir el peso molecular de los copolímeros, así como a un incremento en dispersidad ( $\text{Đ}$ ) al incrementarse el contenido del monómero fosfatado en los mismos; este fenómeno puede ser atribuido a posibles reacciones de transesterificación, como resultado de las altas temperaturas de reacción.



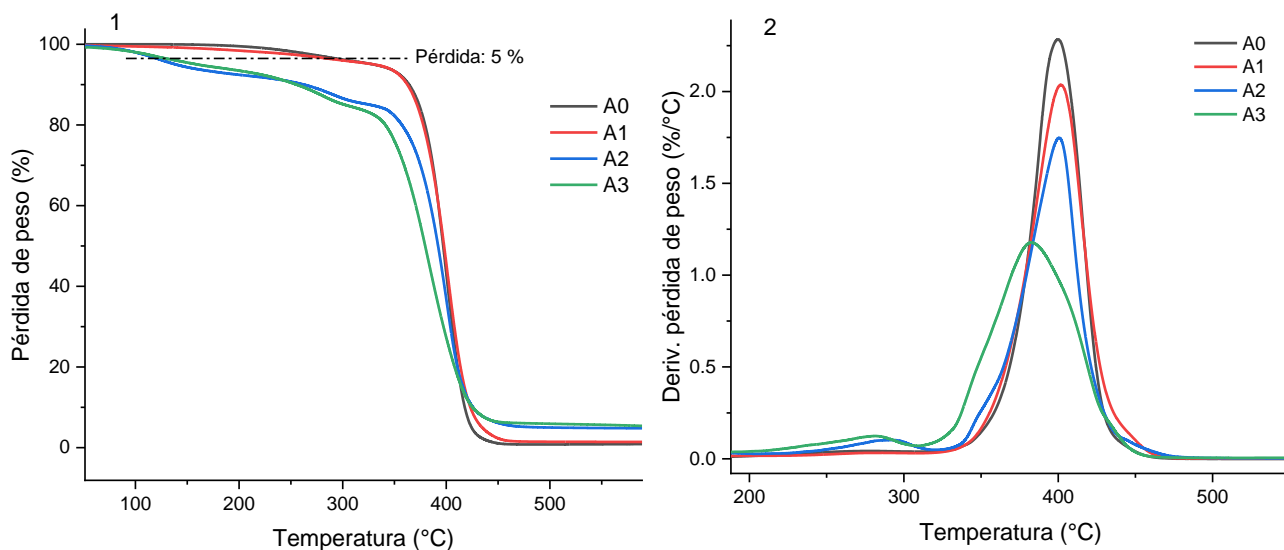
**Figura 36.** Cromatogramas de GPC correspondientes a los copolímeros de las series A, B y C.



## **7.5. Propiedades térmicas de los homopolímeros y copolímeros.**

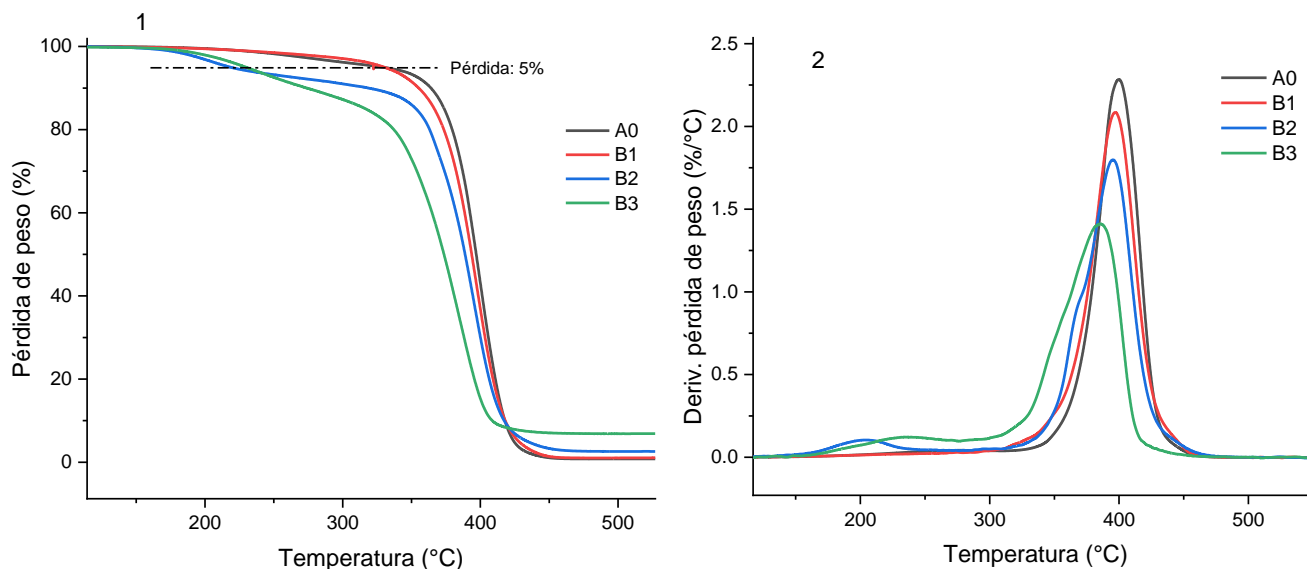
### **7.5.1. Estabilidad térmica.**

A través de la técnica de TGA se estudió la estabilidad térmica de los homopolímeros y copolímeros sintetizados tomando en consideración un 5% de pérdida en peso, así como la modificación de esta propiedad con el incremento del monómero fosfatado en los copolímeros. Partiendo de los termogramas de los polímeros pertenecientes a la serie A (Figura 37-1), se identificó que la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con AOP dio lugar a materiales con menor estabilidad térmica con respecto al homopolímero de PCL (A0), reflejándose en una mayor pérdida de peso a menores temperaturas, en función del incremento de AOP en la composición química. La temperatura de degradación en la que se registró el 5% de pérdida en peso disminuyó de 340°C hasta 145°C para el copolímero A3, el cual contiene aproximadamente 15% del monómero AOP. Mediante los termogramas y las curvas de derivadas de pérdidas de peso (DTG) (Figura 37-2) en el caso del homopolímero de  $\epsilon$ -CL (A0) se observó una degradación en una sola etapa. Por otro lado, en las reacciones A1, A2 y A3, se observaron dos etapas definidas, indicativo de un copolímero de tipo dibloque en la cual los segmentos de AOP se degradaron a una temperatura menor con respecto a la temperatura de degradación de los segmentos de PCL. Este fenómeno se atribuye a la menor estabilidad térmica de los enlaces O - P - O presentes en los segmentos de polifosfonato con respecto a los enlaces C - O presentes en los segmentos de poliéster.



**Figura 37.** Termogramas de TGA (1) y curvas de DTG (2) de los polímeros de la serie A.

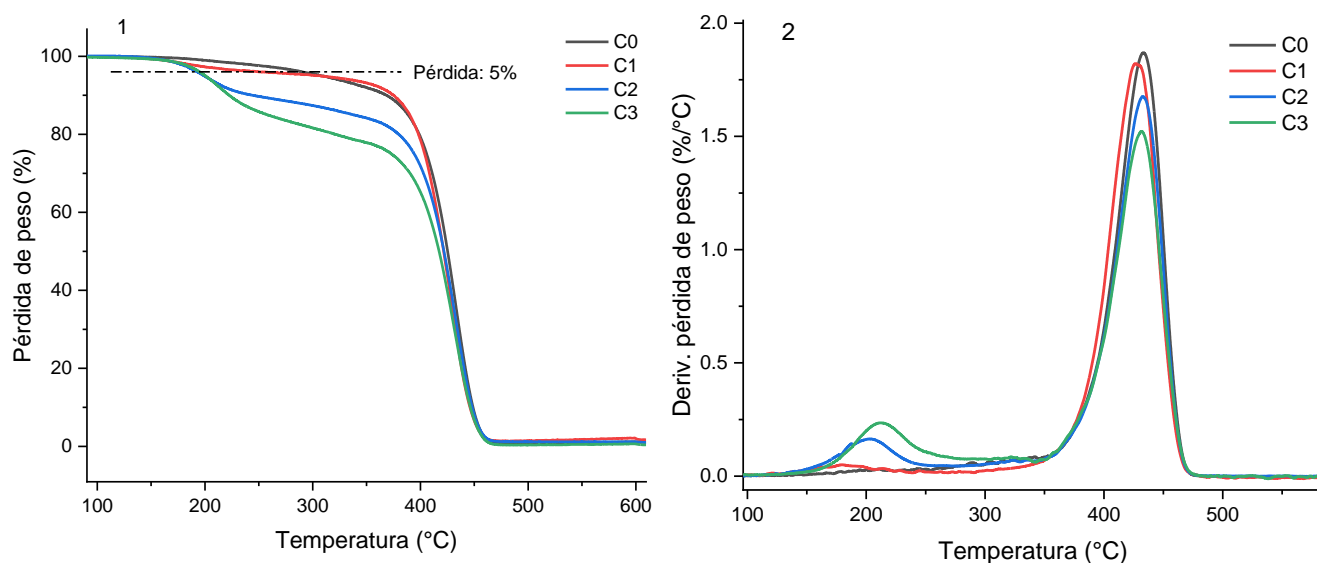
A partir de los termogramas de los polímeros pertenecientes a la serie B (Figura 38-1), se identificaron similitudes del proceso de degradación térmica de la serie A con la serie B. De igual forma los copolímeros de las reacciones B1, B2, y B3 mostraron una mayor susceptibilidad a la degradación térmica con el aumento en la composición química de la especie fosfoéster (EOP), manifestando así, mayores pérdidas de peso a menores temperaturas; la temperatura de degradación a la cual se registró el 5% de pérdida en peso disminuyó de 340°C para el homopolímero de PCL (A0) hasta 220°C para el copolímero con mayor porcentaje de EOP en su composición química (B3 aproximadamente 10%). Asimismo, en las curvas de DTG de estos copolímeros (Figura 38-2) se observaron patrones de degradación en dos etapas, esto es característico de un polímero con estructura de tipo dibloque.



**Figura 38.** Termogramas de TGA (1) y curvas de DTG (2) de los polímeros de la serie B.

En el caso de la serie C (Figura 39-1), la estabilidad térmica es mayor debido a que el PEB confiere una alta estabilidad térmica debido a la baja periodicidad de grupos éster en las cadenas con respecto a la serie B de PCL. La copolimerización del EB con EOP dio lugar a materiales con menor estabilidad térmica que el homopolímero de EB (C1), esto se vio reflejado en un mayor porcentaje de pérdida de peso a menores temperaturas; esto es en función del incremento del EOP en la composición química de los copolímeros. Este fenómeno, como se mencionó anteriormente, se atribuye a la mayor susceptibilidad de degradación térmica de los enlaces de O-P-O en los segmentos de fosfoéster en la cadena principal. También, el abatimiento de la fase cristalina (EB) con la incorporación de una fase amorfa (EOP) influyó de forma negativa en la estabilidad térmica de los copolímeros finales. Esto se puede ver claramente en las temperaturas a las que se registraron las pérdidas del 5% en peso del homopolímero (290°C) con respecto a los copolímeros (que tiene un mayor porcentaje molar de EOP), de los cuales C3 presentó una temperatura de 190°C al 5% de pérdida en peso.

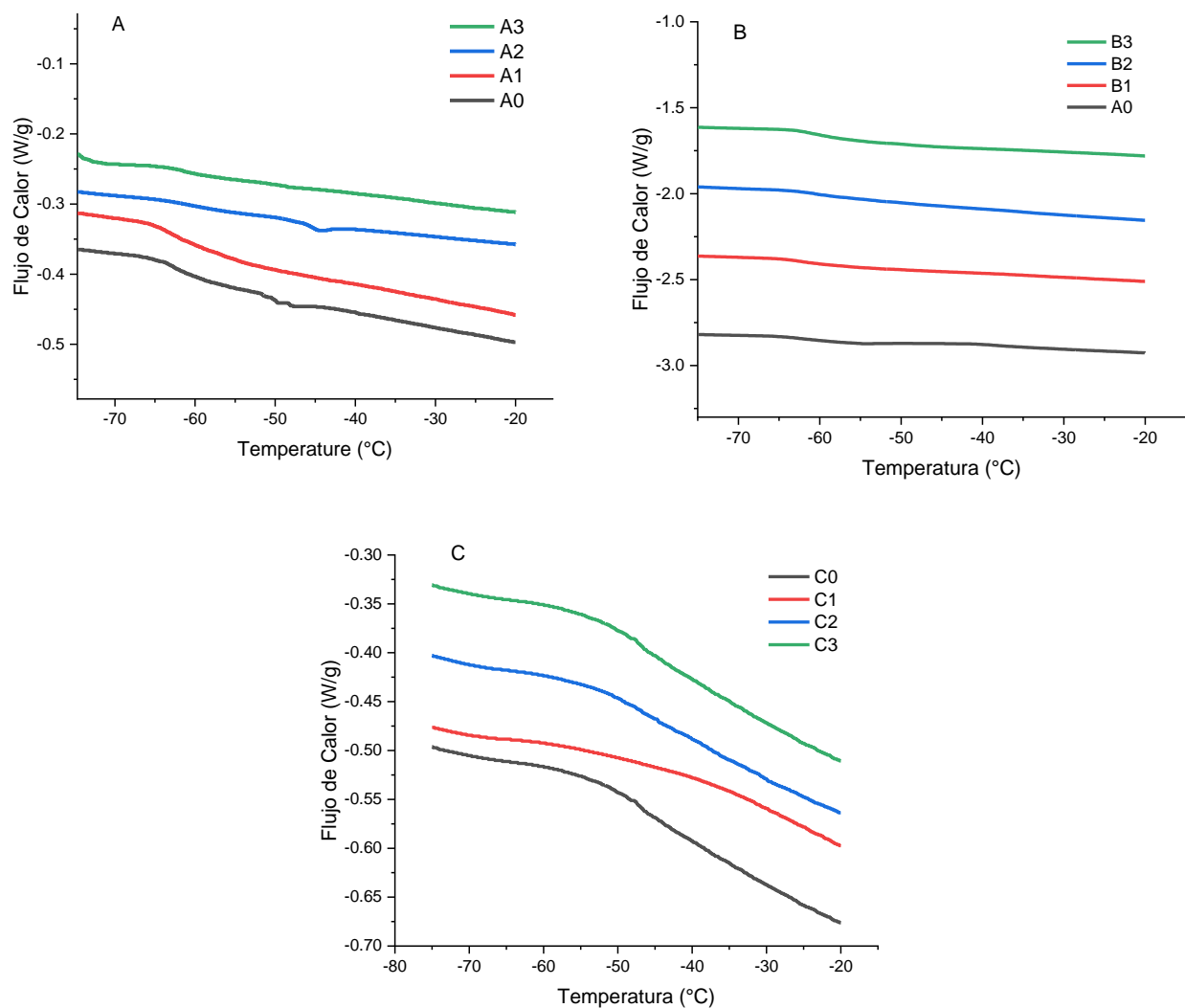
Por otro lado, en las curvas de DTG (Figura 39-2) se observaron pérdidas de peso ocurridas en una etapa (C0) correspondiente al homopolímero de EB, mientras que el resto de las reacciones (C1, C2 y C3) se observó una degradación en dos etapas, lo cual es indicativo de copolímeros en dibloques.



**Figura 39.** Termogramas de TGA (1) y curvas de DTG (2) de los polímeros de la serie C.

### 7.5.2. Transiciones térmicas.

Después de estudiar la degradación térmica de las tres series de los polímeros obtenidos, se identificaron y estudiaron las transiciones térmicas de los copolímeros. En el caso de la serie A se logró identificar dos temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) separadas correspondientes a los segmentos de AOP ( $\sim -44^\circ\text{C}$ ) y de PCL ( $\sim -60^\circ\text{C}$ ), esto es característico de un copolímero de tipo bloque [80], coincidiendo con los resultados obtenidos a través del análisis TGA para los polímeros de esta serie. En las series B y C solo se logró identificar una  $T_g$  observable en  $\sim -59^\circ\text{C}$  correspondiente al bloque de PCL de la serie B y entre  $\sim -45$  a  $-33^\circ\text{C}$  correspondiente al bloque de EB presente en los copolímeros de la serie C.



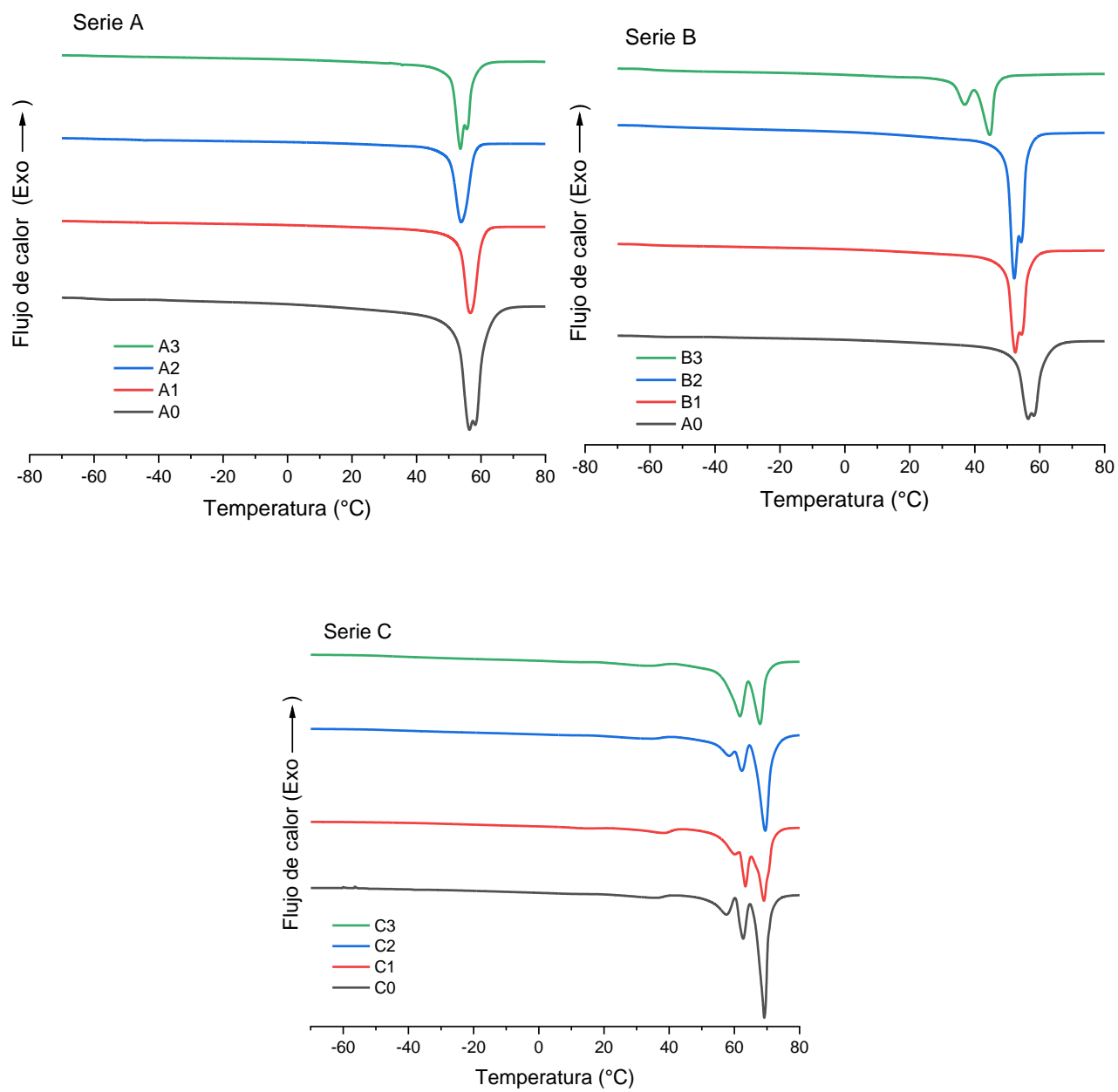
**Figura 40.** Termogramas de DSC de los polímeros de la serie A, B y C.

En función de los endotermas de fusión y exotermas de cristalización en los termogramas de DSC fue posible confirmar la morfología semicristalina de los polímeros sintetizados. En la serie A, para la PCL su  $T_c$  fue de  $33^\circ\text{C}$ , este valor es relativamente cercano a los reportados en la literatura [81] el cual es de  $29^\circ\text{C}$ . Para el resto de las reacciones se observaron cambios mínimos en la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) mientras que la temperatura de fusión ( $T_m$ ) se mantuvo constante ante la adición de AOP en la composición química de los polímeros. De igual forma, se observó un decremento en los valores de  $\Delta H_c$  ante el aumento del porcentaje molar de AOP en los copolímeros, esto

es indicativo de que existe un abatimiento del grado de cristalinidad por efecto de los segmentos de AOP presentes en las cadenas poliméricas debido a las ramificaciones *n*-butilamino. Este mismo efecto fue observado en los termogramas de calentamiento, donde se aprecia la reducción de la endoterma de fusión de cada copolímero, es decir, una disminución del  $\Delta H_m$  en los copolímeros con mayor porcentaje molar de AOP y un ligero desplazamiento hacia menores temperaturas [82].

Los copolímeros de la serie B mostraron una tendencia similar a la de la serie A; en los termogramas se observó una disminución en los valores de  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_m$ , resultado del abatimiento en el grado de cristalinidad de los copolímeros con el aumento de la fase amorfa constituida por los bloques de EOP presentes. Además, los termogramas de calentamiento de los copolímeros indicaron existencia de posibles polimorfismos cristalinos, lo cual puede llegar a impedir la medición de la  $T_g$  de la fase amorfa [83, 84].

Por último, los termogramas de enfriamiento y calentamiento de la serie C no mostraron cambios en los valores de  $T_c$  y  $T_m$ , mientras que los valores de  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_m$  disminuyeron con respecto al aumento de EOP en la composición molar. También, se logró observar en los termogramas la existencia de polimorfismo presente en los copolímeros de toda la serie; consecuencia de esto, no fue posible observar la  $T_g$  de los bloques de EOP (fase amorfa) en los termogramas de DSC. Por otro lado, los valores elevados de  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_m$ , en algunas reacciones como B2, se atribuyen a alineamientos de cadena y/o incrementos del grosor lamelar inducidos por el calentamiento durante la caracterización por DSC [85].



**Figura 41.** Termogramas del 2do calentamiento de los polímeros de la serie A, B y C.

**Tabla 8.** Análisis térmico por medio de DSC de los polímeros sintetizados.

Serie	Clave	$T_g$ M1 (°C)	$T_g$ M2 (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
A	A0	-61	-	29	55	77.8	81.1
	A1	-63	-43	33	55	75.9	74.9
	A2	-60	-45	32	54	70.6	78.7
	A3	-60	-48	29	53	39.4	45.6
B	B1	-62	-	29	52	76.3	85.8
	B2	-59	-	30	52	94.4	106.4
	B3	-59	-	15	41	50.4	64.9
C	C0	-38	-	52	69	84.1	78.4
	C1	-33	-	51	69	71.8	76.7
	C2	-44	-	49	69	78.5	76.8
	C3	-48	-	49	67	74.8	68.5

*T<sub>g</sub> M1 correspondiente al segmento de PCL o PEB en los copolímeros.*  
*T<sub>g</sub> M2 correspondiente al segmento de AOP o EOP en los copolímeros.*

## 7.6. Degradación vía compostaje de los homopolímeros y copolímeros.

Para evaluar la biodegradabilidad de los polímeros obtenidos se seleccionaron aquellos con los que se tenía suficiente material para la fabricación de las placas requeridas para el compostaje. De los polímeros y copolímeros correspondientes a la serie A se eligieron A0 (100%  $\epsilon$ -CL) y A1 (97.7%  $\epsilon$ -CL/ 2.3% AOP). De la serie B fueron B1 (97.5%  $\epsilon$ -CL/ 2.5% EOP), B2 (96.9%  $\epsilon$ -CL/ 3.1% EOP), y B3 (90%  $\epsilon$ -CL/ 10% EOP). Por último, de la serie C se eligieron C0 (100% PEB), C1 (98.1% PEB/ 1.9% EOP), C2 (95.6% PEB/ 4.4% EOP) y C3 (88.9% PEB/ 11.1% EOP).

Las condiciones de para la elaboración de las placas, así como, las condiciones de las pruebas de degradación por compostaje se establecieron en la sección 6.8 de acuerdo con lo especificado con la norma ISO 20200 con una temperatura de monitoreo de 40°C para la simulación de condiciones similares a las presentadas en un relleno sanitario. Se realizaron muestreos semanales de cada uno de los copolímeros por un máximo de 90 días.

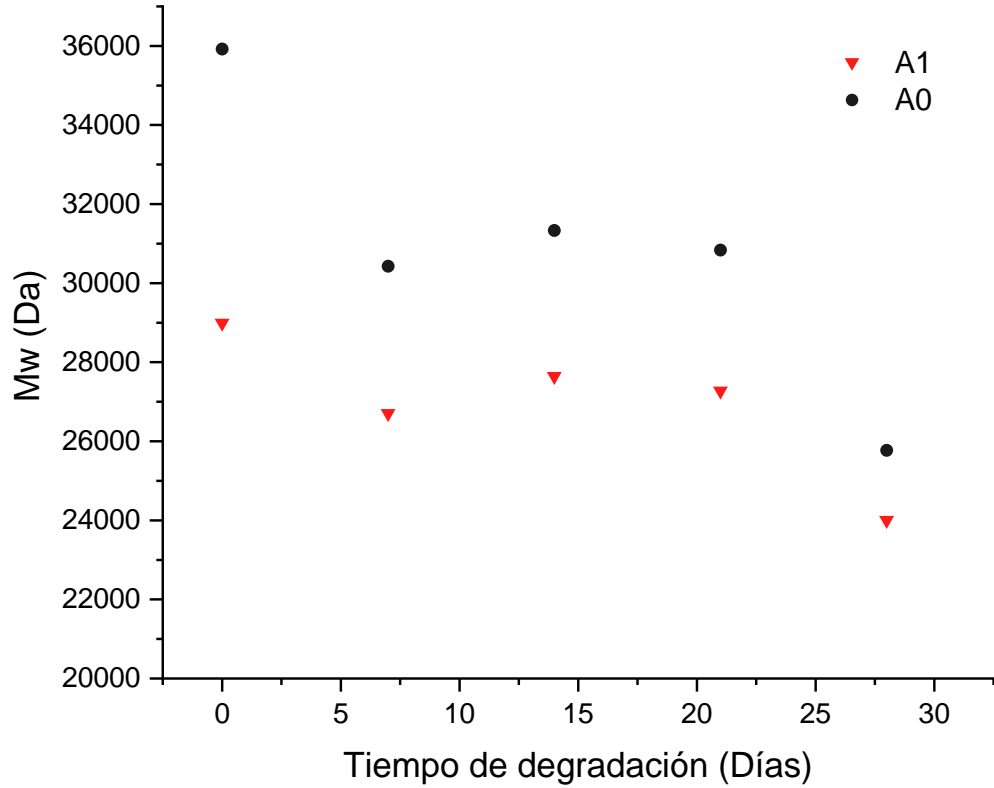


### 7.6.1. Efecto de la degradación sobre el peso molecular.

La disminución del peso molecular es uno de los efectos esperados consecuente de la degradación a través de compostaje. La tasa de disminución del peso molecular de los polímeros está en función de la composición química de los mismos, su grado de cristalinidad, así como de factores externos, por ejemplo: temperatura, humedad, el pH del medio de degradación y el tiempo de exposición.

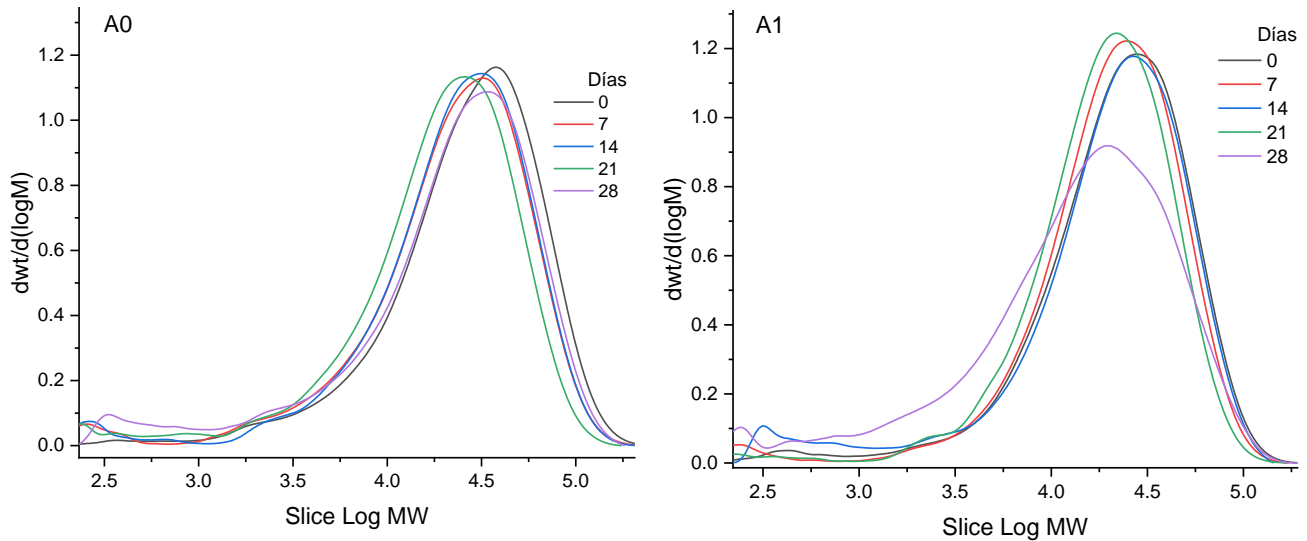
Por medio de la caracterización a través de GPC fue posible observar y analizar la disminución de los valores de  $M_n$ ,  $M_w$  y  $\bar{D}$  de las series de polímeros estudiados. Para la serie A (Figura 42), tanto A0 como A1 mostraron una reducción significativa en sus valores de  $M_w$  después de los primeros 7 días, esto es debido a una combinación de la susceptibilidad de hidrólisis que poseen los grupos éster presentes en la PCL en la fase amorfa del mismo. Se observó que el  $M_w$  medido en el día 7 resultó ser más bajo que los medidos en los días 14 y 21, esto puede relacionarse con una subestimación de los valores de  $M_w$  en la caracterización por GPC debido a un mayor número de moléculas con pesos moleculares bajos que influyen en el cálculo de  $M_w$  de los polímeros [86]. Cabe mencionar que dicho fenómeno se observó en la medición de todas las series de polímeros estudiadas (B y C).

A partir del día 21 al 28, se observó una disminución gradual en los valores de  $M_w$  de A0 y A1, con una tendencia de degradación total muy similar, esto puede ser atribuido al bajo porcentaje molar presenten en A1 lo que da como resultado un comportamiento de degradación similar al de A0, el cual se atribuye al inicio de la degradación de la fase cristalina. Sin embargo, no se logró obtener más puntos de muestreo en ambas reacciones debido a la ausencia de material sólido visible a partir del día 30, esto es atribuido a fragilidad del material. Algo similar ocurrió para la serie B que solo se logró obtener muestras hasta la semana 4, mientras que el muestreo de la serie C se realizó a cabo con normalidad.



**Figura 42.** Cambios en los valores de Mw de la serie A.

Por otro lado, las curvas obtenidas mediante GPC de las distribuciones de peso molecular (Figura 43) muestran un ligero desplazamiento hacia bajos pesos moleculares en las curvas de A0, en tanto que en A1 se observa un comportamiento similar, sin embargo, se observa una disminución de la población de alto peso molecular en la curva del día 28 lo cual puede corresponder a la degradación de la fase cristalina perteneciente al copolímero de PCL el cual es más susceptible al rompimiento de las cadenas poliméricas en las condiciones de compostaje.

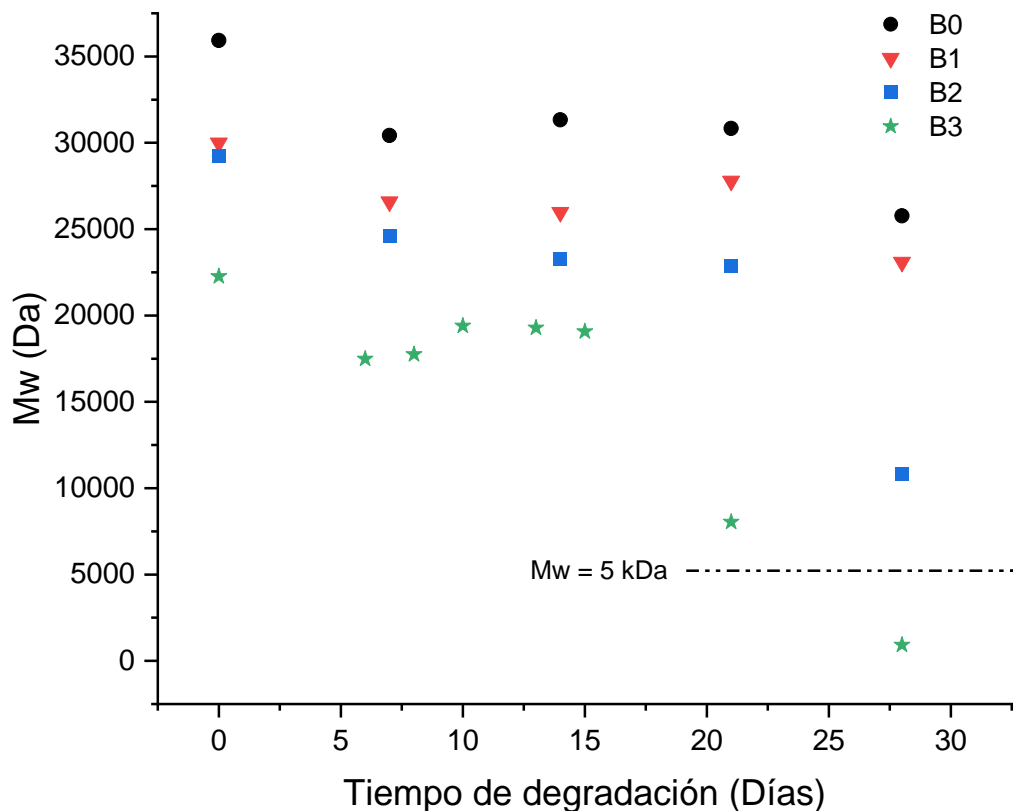


**Figura 43.** Gráficos de la distribución de peso molecular de la serie A.

La disminución de los valores de  $M_w$  en los polímeros de la serie B (Figura 44) fue mayor que la experimentada por la serie A, esto es atribuido al cambio de fosfoéster incorporado en la copolimerización que debido al carácter amorfo del mismo favorece la degradación hidrolítica y enzimática del polímero. La degradación de los poliésteres alifáticos semicristalinos como la PCL y PEB comienza en la fase amorfa del mismo, ya que en ella se lleva a cabo la difusión del agua. Una vez degradada la mayor parte de dicha fase comienza la difusión e hidrólisis en la superficie de sus arreglos cristalinos, esto sucede a un menor ritmo y genera erosiones y agrietamientos en la superficie. Lo anterior da pie a la difusión de agua hacia el interior de estos cristales, la hidrólisis de grupos éster en las cadenas que los conforman y la acumulación de especies con grupos carboxilo e hidroxilo que, a su vez, catalizan dicha hidrólisis [86-88].

Este proceso es facilitado con la incorporación de regiones amorfas propias del segmento de cadena del segundo copolímero (EOP) el cual es más susceptible a la degradación hidrolítica debido a las uniones de O-P-O que posee en la cadena principal [89]. Además, el proceso de degradación enzimática es posible gracias a los microorganismos presentes en la composta, este tipo de degradación se ve favorecida cuando las cadenas poliméricas fueron fragmentadas previamente con ayuda de otro método (hidrólisis), lo cual aceleró la degradación de los polímeros a un mayor ritmo [90-

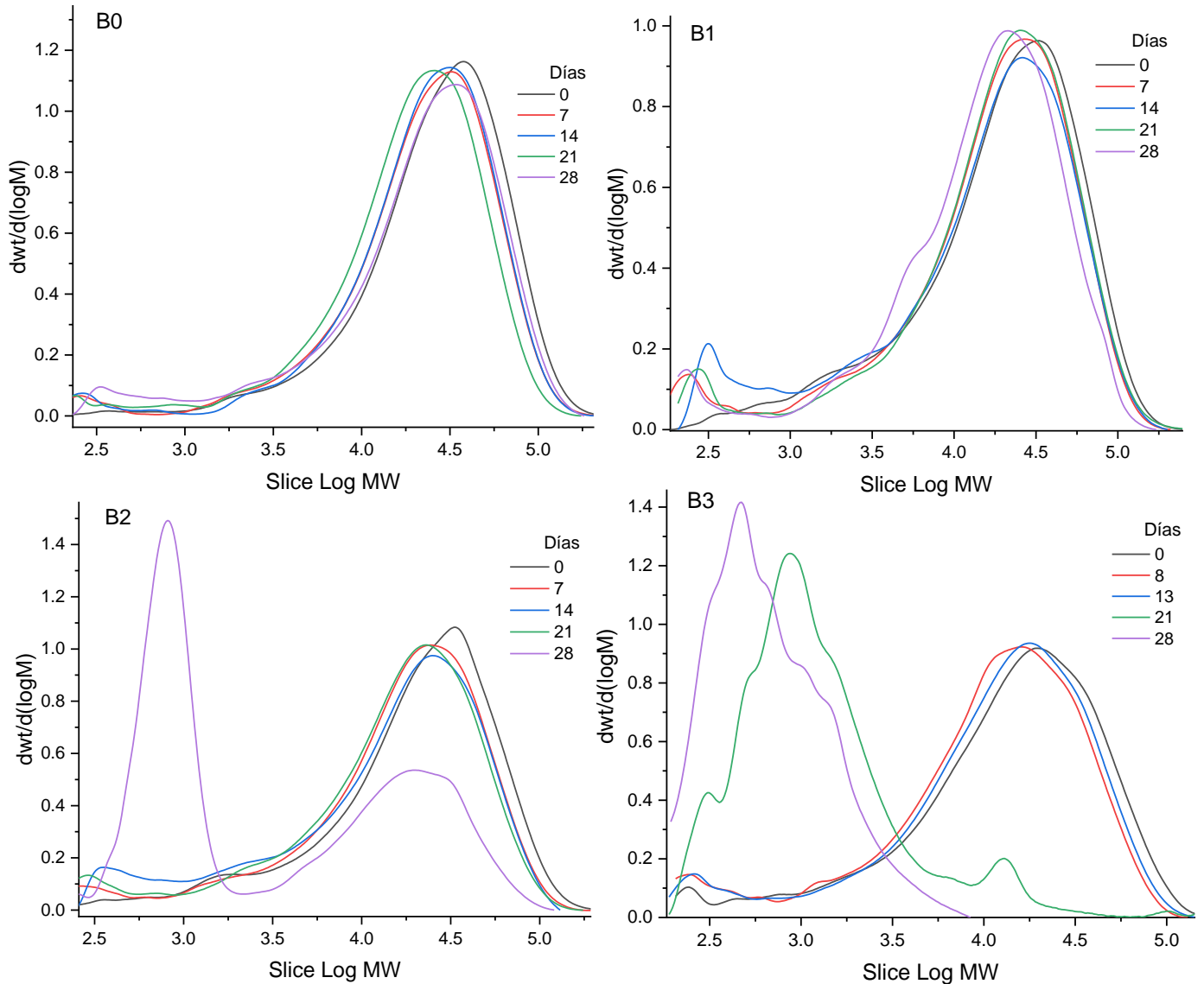
92]. Por lo que, los copolímeros de la serie B mostraron una tendencia más rápida a la degradación mientras mayor fuera el contenido presente de EOP en el copolímero. En el caso del copolímero B3 en particular, se logró observar una degradación total del polímero en solo 24 días obteniéndose un valor de  $M_w$  por debajo 5000 Da, mientras que el resto de la serie B podemos observar una tendencia similar a la B3.



**Figura 44.** Cambios en los valores de  $M_w$  de la serie B.

En la Figura 45 se observó el desplazamiento de la población de peso molecular del alto hacia bajo peso molecular. En el caso de B1, se observó un ligero desplazamiento hacia bajos pesos moleculares con una ligera tendencia al incremento de esta misma a partir del día 28 para el caso de B1. Por otro lado, para B2 y B3 fue posible apreciarlo de una mejor forma, por ejemplo, para B2 se observó un incremento significativo de la población de bajo peso molecular para el día 28 de degradación, mientras que para B3 fue posible

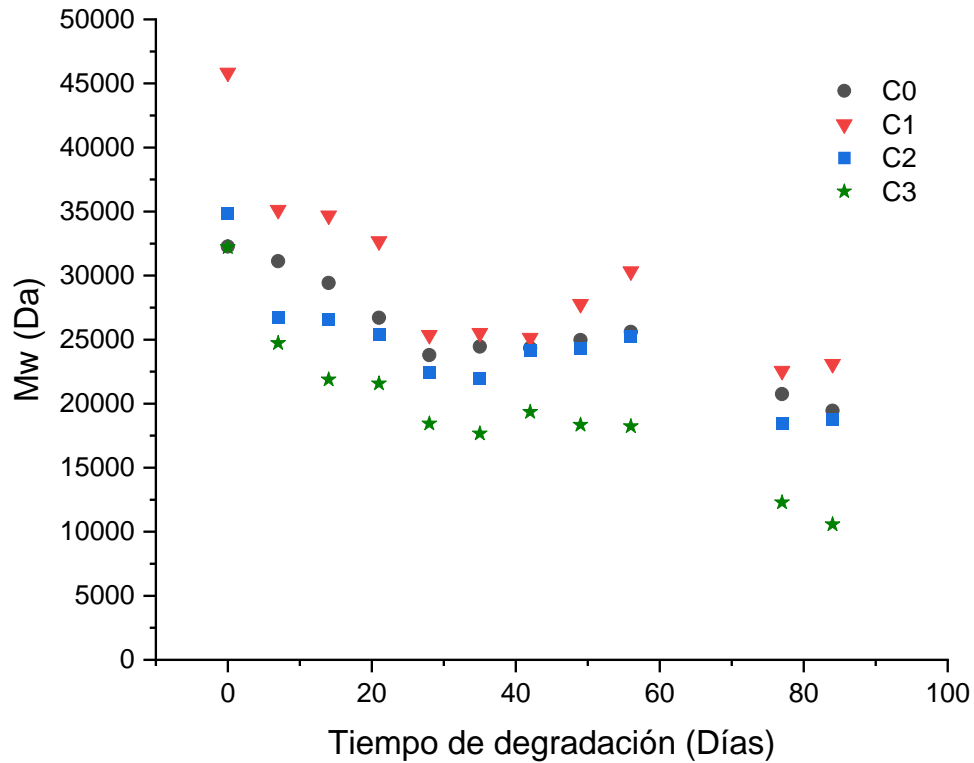
apreciar este cambio desde el día 21 esto coincide con los observado en la Figura 44, en la que a partir del día 21 se da una disminución significativa del peso molecular; mientras que el resto de las muestras tienen una tendencia de comportamiento similar atribuida a una combinación de la degradación de la fase cristalina del polímero a través de hidrólisis y de enzimas presentes.



**Figura 45.** Gráficos de la distribución de peso molecular de la serie B.

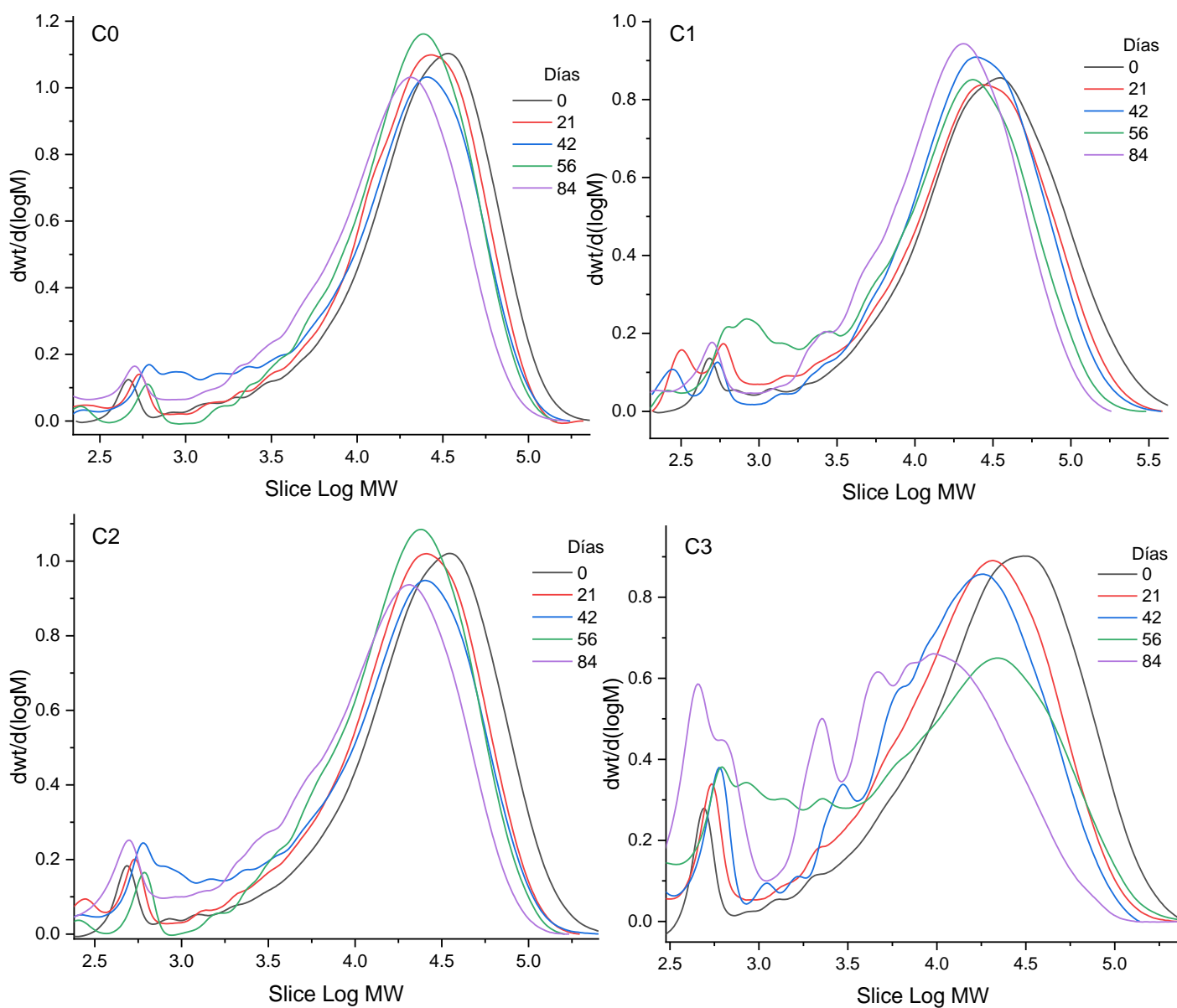
A través de la medición de los valores de  $M_w$  de los polímeros correspondientes a la serie C (Figura 46) se pudo observar una mayor estabilidad a la degradación hidrolítica y enzimática por parte de ellos con respecto a las series anteriores; esto puede ser atribuido a la estabilidad hidrolítica proporcionada por la fase cristalina presente en el polímero, así como a la hidrofobicidad de los segmentos alifáticos conformados por 11 grupos metilenos, propios de los bloques de PEB [86, 88]. Esta serie mostró patrones similares a la serie B con disminuciones considerables en los valores de  $M_w$  en la fase amorfa presente en el primer mes de degradación, a pesar de esto se observó un incremento en los valores de  $M_w$  al finalizar el segundo mes, mientras que un decremento significativo al finalizar el tercer mes.

Esto puede ser atribuido a las etapas de la difusión e hidrólisis previamente mencionadas, así como, a la degradación enzimática que es más lenta, entonces es posible correlacionar las reducciones de los valores de  $M_w$  de C1, C2, y C3, de modo que la pérdida pronunciada en el primer mes es atribuida a la degradación de su fase amorfa y de su hidrólisis, mientras que la disminución más lenta de  $M_w$  en el segundo mes puede atribuirse a la degradación de la fase cristalina la cual sucedió un menor ritmo, así como, la acción de las enzimas sobre la superficie del polímero [88, 89, 92].



**Figura 46.** Cambios en los valores de Mw de la serie C.

En la Figura 47 se observa el comportamiento de la distribución del peso molecular de la serie C similar al de la serie B, conforme el peso molecular disminuye en la muestra, la distribución poblacional va disminuyendo y esto puede ser mejor observado en la muestra C3 en el cual al final del muestreo la distribución de bajos y altos pesos moleculares fue similar.



**Figura 47.** Gráficos de la distribución de peso molecular de la serie C.

A partir de los gráficos anteriormente presentados, fue posible obtener un tiempo estimado de degradación (valores de  $M_w$  por debajo de los 5000 Da) a partir de las ecuaciones de tendencia lineal, así como de tendencia polinomial de 4<sup>to</sup> grado (Tabla 9). En ambas se puede observó una disminución en el tiempo de degradación con respecto



al incremento en la composición molar de la especie fosfoéster alcanzando valores de hasta 23 días. En el caso de la serie C, no se observa esta tendencia en la disminución de los tiempos, esto es debido al error que se sigue presentando en la tendencia polinómica la cual se siguen obteniendo valores de R<sup>2</sup> de hasta 0.90, esto puede ocasionar esta diferencia en los días estimas.

**Tabla 9.** *Tiempos estimados de degradación vía compostaje de los copolímeros.*

Serie	Clave	Lineal		Polinómica G 4°	
		Tiempo* (días)	Error (R <sup>2</sup> )	Tiempo* (días)	Error (R <sup>2</sup> )
A	A0	105	0.761	125	1
	A1	177	0.655	123	0.999
B	B1	135	0.62	35	1
	B2	46	0.796	30	1
	B3	27	0.789	23	1
C	C0	193	0.838	99	0.949
	C1	161	0.632	108	0.901
	C2	184	0.661	162	0.918
	C3	113	0.831	170	0.981

\* Tiempo extrapolado para alcanzar valores de  $M_w = 5 \text{ kDa}$  en composta.

Por último, de acuerdo con los resultados obtenidos a través de degradación de todos los copolímeros, la reacción B3 que pertenece a  $\epsilon$ -CL-co-EOP con una composición de 90-10 % es la que se degrada en un menor tiempo, además de poseer una menor pero buena resistencia térmica (comparado con el homopolímero de PCL), lo cual lo convierte en el mejor copolímero sintetizado y estudiado en este trabajo.

## 8. CONCLUSIONES

1. Se logró realizar la síntesis y caracterización del nuevo monómero del tipo fosfolano aminofuncionalizado (2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano), utilizando una ruta de síntesis empleada para la obtención de monómeros de tipo fosfolano alcoxfuncionalizados; aun cuando los rendimientos alcanzados fueron bajos ( $\sim 21\%$ ), no existen reportes en la literatura sobre la síntesis de esta molécula.
2. La incorporación del monómero AOP en hasta un 11% mol en poliésteres alifáticos del tipo policaprolactona, permite controlar tanto el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) como la dispersidad ( $\mathcal{D}$ ) de los copolímeros sintetizados, y reduce la cristalinidad de los copolímeros, como lo demuestra el estudio de propiedades térmicas por DSC llevado a cabo en los copolímeros poli( $\epsilon$ -caprolactona - co.-AOP).
3. La incorporación del monómero 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (EOP) en hasta un 14.3% mol en los poliésteres alifáticos del tipo policaprolactona o polibrasilato de etileno, permite controlar el peso molecular en número ( $M_n$ ), así como disminuir la fase cristalina de manera significativa presente en los copoliésteres alifáticos; esto como resultado del carácter amorfo que le imparte el monómero de EOP a los copolímeros.
4. La reducción de su grado de cristalinidad no solamente está relacionada con el aumento de la fase amorfa en el copolímero (bloque de EOP), sino también con un aumento en la periodicidad de grupos hidrolizables (éster) en su cadena principal. Esto en conjunto provoca un decremento sobre sus pesos moleculares ( $M_w$ ) lo que conlleva a un aumento de su susceptibilidad a la degradación vía compostaje.
5. A través del uso de monómeros del tipo fosfolano, es posible sintetizar materiales que presenten velocidades de degradación por compostaje de hasta 26 días, tiempo en el cual algunos materiales alcanzan valores de peso molecular  $M_w$  de 5,000 Da y menores.

6. La ROP organocatalítica es una atractiva opción para la síntesis de materiales biodegradables con diversas aplicaciones, tales como empaque de alimentos, embalajes, entre otras debido a la ausencia de residuos metálicos que pueden ser tóxicos para el medio ambiente.

## 9. TRABAJO A FUTURO

- Optimización de condiciones de reacción para la obtención de 2-butilamino-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano para alcanzar rendimientos más altos.
- Adición de plastificantes a los copolímeros de  $\epsilon$ -CL-co-AOP con el fin de mejorar las propiedades físicas (menor rigidez) para obtener materiales más maleables que permitan llevar a cabo las pruebas de degradaciones pertinentes de todas las composiciones molares.
- Caracterización mecánica de los copolímeros  $\epsilon$ -CL-co-AOP,  $\epsilon$ -CL-co-EOP y EB-co-EOP, con la finalidad de asignar su aplicación adecuada de acuerdo con sus propiedades mecánicas y térmicas.
- Incorporación de nuevos comonómeros de tipo fosfoéster a los poliésteres estudiados con el fin de optimizar los tiempos de degradación vía compostaje para aplicaciones de empaques y embalajes.

## 10. BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Zhu, C. Romain, C.K. Williams, Sustainable polymers from renewable resources, *Nature*. 540 (2016) 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>.
- [2] Brannigan, R. P., & Dove, A. P. (2017). Synthesis, properties, and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates. *Biomaterials Science*, 5(1), 9–21. <https://doi.org/10.1039/c6bm00584e>
- [3] Olsén, P., Borke, T., Odelius, K., Albertsson, A.C.:  $\epsilon$ -Decalactone: A thermoresilient and toughening comonomer to poly (l -lactide). *Biomacromolecules*. 14, 2883–2890 (2013). <https://doi.org/10.1021/bm400733e>
- [4] Jin, C., Wei, Z., Yu, Y., Sui, M., Leng, X., Li, Y.: Copolymerization of ethylene brassylate with  $\delta$ -valerolactone towards isodimorphic random copolyesters with continuously tunable mechanical properties. *Eur. Polym. J.* 102, 90–100 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.018>
- [5] Rheinberger, T., Wolfs, J., Paneth, A., Gojzewski, H., Paneth, P., and Frederik R. RNA-Inspired and Accelerated Degradation of Polylactide in Seawater *Wurm Journal of the American Chemical Society* (2021) 143 (40), 16673-16681 <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07508>
- [6] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, And B. Voit, *Polymer Synthesis : Theory And Practice : Fundamentals, Methods, Experiments.*, Vol. Fourth Edition. Springer, 2005.
- [7] Nomura, K., & Binti Awang, N. W. (2021b). Synthesis of Bio-Based Aliphatic Polyesters from Plant Oils by Efficient Molecular Catalysis: A Selected Survey from Recent Reports. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(16), 5486–5505. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00493>
- [8] Zhang, Q., Song, M., Xu, Y., Wang, W., Wang, Z., & Zhang, L. (2021). Bio-based polyesters: Recent progress and future prospects. *Progress in Polymer Science*, 120, 101430. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101430>

- [9] Tang, D., Macosko, C. W., & Hillmyer, M. A. (2014). Thermoplastic polyurethane elastomers from bio-based poly( $\delta$ -decalactone) diols. *Polym. Chem.*, 5(9), 3231–3237. <https://doi.org/10.1039/c3py01120h>
- [10] Babu, R. P., O'Connor, K., & Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*, 2(1), 8. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>
- [11] Socci, M. C., Rodríguez, G., Oliva, E., Fushimi, S., Takabatake, K., Nagatsuka, H., Felice, C. J., & Rodríguez, A. P. (2023). Polymeric Materials, Advances and Applications in Tissue Engineering: A Review. *Bioengineering*, 10(2), 218. <https://doi.org/10.3390/bioengineering10020218>
- [12] Armentano, I., Gigli, M., Morena, F., Argentati, C., Torre, L., & Martino, S. (2018). Recent Advances in Nanocomposites Based on Aliphatic Polyesters: Design, Synthesis, and Applications in Regenerative Medicine. *Applied Sciences*, 8(9), 1452. <https://doi.org/10.3390/app8091452>
- [13] Feig, V. R., Tran, H., & Bao, Z. (2018). Biodegradable Polymeric Materials in Degradable Electronic Devices. *ACS Central Science*, 4(3), 337–348. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00595>
- [14] Manavitehrani, I., Fathi, A., Badr, H., Daly, S., Negahi Shirazi, A., & Dehghani, F. (2016). Biomedical Applications of Biodegradable Polyesters. *Polymers*, 8(1), 20. <https://doi.org/10.3390/polym8010020>
- [15] J. Rydz, W. Sikorska, M. Kyulavska, And D. Christova, “Polyester-Based Biodegradable Polymers As Environmentally Friendly Materials For Sustainable Development,” *International Journal Of Molecular Sciences*, Vol. 16, No. 1, Pp. 564–596, 2015, doi:10.3390/ijms16010564.
- [16] Lv, Q., Wu, D., Xie, H., Peng, S., Chen, Y., & Xu, C. (2016). Crystallization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) in its immiscible blend with polylactide: Insight into the role of annealing histories. *RSC Advances*, 6(44), 37721–37730. <https://doi.org/10.1039/c6ra07752h>

- [17] Castilla-Cortázar, I., Vidaurre, A., Marí, B., Campillo-Fernández, A.J.: Morphology, crystallinity, and molecular weight of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/graphene oxide hybrids. *Polymers (Basel)*. 11, (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11071099>
- [18] Gumede, T.P., Luyt, A.S., Müller, A.J.: Review on PCL, PBS, AND PCL/PBS blends containing carbon nanotubes. *Express Polym. Lett.* 12, 505–529 (2018). <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.43>
- [19] Dubois, P. Coulembier, O. & Raquez, J-M. (Eds.). *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [20] Fernández, J., Amestoy, H., Sardon, H., Aguirre, M., Varga, A. L., & Sarasua, J. R. (2016). Effect of molecular weight on the physical properties of poly(ethylene brassylate) homopolymers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 64, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.07.031>
- [21] Pascual, A., Sardon, H., Veloso, A., Ruipérez, F., & Mecerreyes, D. (2014). Organocatalyzed synthesis of aliphatic polyesters from ethylene brassylate: A cheap and renewable macrolactone. *ACS Macro Letters*, 3(9), 849–853. <https://doi.org/10.1021/mz500401u>
- [22] Yin, G., Zhao, D., Wang, X., Ren, Y., Zhang, L., Wu, X., Nie, S., Li, Q.: Bio 43. compatible poly(ester-urethane)s based on PEG-PCL-PLLA copolymer with tunable crystallization and bio-degradation properties. *RSC Adv.* 5, 79070–79080 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ra15531b>
- [23] Clamor, C., Cattoz, B.N., Wright, P.M., O'Reilly, R.K., Dove, A.P.: Controlling the crystallinity and solubility of functional PCL with efficient post-polymerisation modification. *Polym. Chem.* 12, 1983–1990 (2021). <https://doi.org/10.1039/d0py01535k>
- [24] B. G. G. Lohmeijer Et Al., “Guanidine And Amidine Organocatalysts For Ring-Opening Polymerization Of Cyclic Esters,” *Macromolecules*, Vol. 39, No. 25, Pp. 8574–8583, 2006. doi: 10.1021/Ma0619381.

- [25] G. P. Karayannidis, C. P. Roupakias, D. N. Bikiaris, And D. S. Achilias, "Study Of Various Catalysts In The Synthesis Of Poly(Propylene Terephthalate) And Mathematical Modeling Of The Esterification Reaction." [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00875-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00875-3).
- [26] L. A. Camacho-Cruz, M. A. Velazco-Medel, And E. Bucio, "Aqueous Polymerizations," In *Green Sustainable Process For Chemical And Environmental Engineering And Science*, Elsevier, 2020, Pp. 275–318. doi: 10.1016/B978-0-12-819542-0.00009-9.
- [27] Odian, G. (2004). Chapter 2: Step Polymerization. En *Principles Of Polymerization* (4<sup>a</sup> Ed.). Wiley-Interscience.
- [28] Y. Hu, W. A. Daoud, K. K. L. Cheuk, And C. S. K. Lin, "Newly Developed Techniques On Polycondensation, Ring-Opening Polymerization And Polymer Modification: Focus On Poly(Lactic Acid)," *Materials*, Vol. 9, No. 3. Mdpi Ag, Feb. 26, 2016. doi:10.3390/Ma9030133.
- [29] Ravve, A. (2012). Chapter 7: Step-Growth Polymerization And Step-Growth Polymers. En *Principles Of Polymer Chemistry* (3a Ed.). Springer
- [30] S. Koltzenburg, M. Maskos, And O. Nuyken, "Ring-Opening Polymerization," In *Polymer Chemistry*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, Pp. 321–347. doi:10.1007/978-3-662-49279-6\_12.
- [31] G. L. Brode And J. V. Koleske, "Lactone Polymerization And Polymer Properties," *Journal Of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, Vol. 6, No. 6, Pp. 1109–1144, 1972, doi:10.1080/10601327208056888.
- [32] P. Lecomte And C. Jérôme, "Recent Developments In Ring-Opening Polymerization Of Lactones," *Advances In Polymer Science*, Vol. 245. Springer New York LLC, Pp. 173–218, 2012. doi: 10.1007/12\_2011\_144.
- [33] Nederberg, F., Connor, E. F., Möller, M., Glauser, T., & Hedrick, J. L. (2001). New paradigms for organic catalysts: The first organocatalytic living polymerization. *Angewandte Chemie - International Edition*, 40(14), 2712–2715.



[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z)

- [34] Chuma, A., Horn, H. W., Swope, W. C., Pratt, R. C., Zhang, L., Lohmeijer, B. G. G., Wade, C. G., Waymouth, R. M., Hedrick, J. L., & Rice, J. E. (2008). The reaction mechanism for the organocatalytic ring-opening polymerization of L-lactide using a guanidinebased catalyst: Hydrogen-bonded or covalently bound? *Journal of the American Chemical Society*, 130(21), 6749–6754. <https://doi.org/10.1021/ja0764411>
- [35] Simón, L., & Goodman, J. M. (2007). The mechanism of TBD-catalyzed ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of Organic Chemistry*, 72(25), 9656–9662. <https://doi.org/10.1021/jo702088c>
- [36] Martello, M. T., Burns, A., & Hillmyer, M. (2012). Bulk ring-opening transesterification polymerization of the renewable  $\delta$ -decalactone using an organocatalyst. *ACS Macro Letters*, 1(1), 131–135. <https://doi.org/10.1021/mz200006s>
- [37] H.R. Kricheldorf, S. Rost, Biodegradable multiblock copolyesters prepared from epsilon-caprolactone, L-lactide, and trimethylene carbonate by means of bismuth hexanoate, *Macromolecules* 38 (20) (2005) 8220–8226.
- [38] S.M. Guillaume, Recent advances in ring-opening polymerization strategies toward alpha, omega-hydroxy telechelic polyesters and resulting copolymers, *Eur. Polym. J.* 49 (4) (2013) 768–779.
- [39] W. Guerin, M. Helou, J.F. Carpentier, M. Slawinski, J.M. Brusson, S.M. Guillaume, Macromolecular engineering via ring-opening polymerization (1): L-lactide/trimethylene carbonate block copolymers as thermoplastic elastomers, *Polym. Chem.-Uk* 4 (4) (2013) 1095–1106.
- [40] R.P. Brannigan, A. Walder, A.P. Dove, Block copolymer materials from the organocatalytic ring-opening polymerization of a pentaerythritol-derived cyclic carbonate, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 52 (16) (2014) 2279

- [41] Kim, J.-P., Kang, J.-W., Kim, J.-J., & Lee, J.-S. (2003). Synthesis and optical properties of fluorinated poly(arylene ether phosphine oxide)s. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(10), 1497–1503. <https://doi.org/10.1002/pola.10694>
- [42] Krauss, Gerhard. *Biochemistry of signal transduction and regulation*. John Wiley & Sons, 2006, 558 pp.
- [43] Clark, L. L. (1999). Marine organic phosphorus cycling; novel insights from nuclear magnetic resonance. *American Journal of Science*, 299(7-9), 724–737.
- [44] Steinbach, T., & Wurm, F. R. (2015a). Poly(phosphoester)s: A New Platform for Degradable Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(21), 6098–6108. <https://doi.org/10.1002/anie.201500147>
- [45] Brito, J., Andrianov, A.K., and Sukhishvili, S.A. (2022). Factors Controlling Degradation of Biologically Relevant Synthetic Polymers in Solution and Solid State. *ACS Applied Bio Materials* 5, 5057-5076. 10.1021/acsabm.2c00694.
- [46] Bauer, K.N., Tee, H.T., Velencoso, M.M., and Wurm, F.R. (2017). Main-chain poly(phosphoester)s: History, syntheses, degradation, bio-and flame-retardant applications. *Progress in Polymer Science* 73, 61-122. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.004>.
- [47] Clément, B., Grignard, B., Koole, L., Jérôme, C., and Lecomte, P. (2012). Metal-Free Strategies for the Synthesis of Functional and Well-Defined Polyphosphoesters. *Macromolecules* 45, 4476-4486. 10.1021/ma3004339.
- [48] Lohmeijer, B.G.G., Pratt, R.C., Leibfarth, F., Logan, J.W., Long, D.A., Dove, A.P., Nederberg, F., Choi, J., Wade, C., Waymouth, R.M., and Hedrick, J.L. (2006). Guanidine and Amidine Organocatalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Macromolecules* 39, 8574-8583. 10.1021/ma0619381.
- [49] Fastnacht, K.V., Spink, S.S., Dharmaratne, N.U., Pothupitiya, J.U., Datta, P.P., Kieseewetter, E.T., and Kieseewetter, M.K. (2016). Bis- and Tris-Urea H-Bond Donors for Ring-Opening Polymerization: Unprecedented Activity and Control from

- an Organocatalyst. ACS Macro Letters 5, 982-986. 10.1021/acsmacrolett.6b00527.
- [50] Kazakov, O.I., Datta, P.P., Isajani, M., Kieseewetter, E.T., and Kieseewetter, M.K. (2014). Cooperative Hydrogen-Bond Pairing in Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules* 47, 7463-7468. 10.1021/ma501847x.
- [51] T. Rheinberger, U. Flögel, O. Koshkina, F.R. Wurm, Real-time <sup>31</sup>P NMR reveals different gradient strengths in polyphosphoester copolymers as potential MRI-traceable nanomaterials, *Communications Chemistry* 6(1) (2023) 182.
- [52] J. Beament, T. Wolf, J.C. Markwart, F.R. Wurm, M.D. Jones, A. Buchard, Copolymerization of Cyclic Phosphonate and Lactide: Synthetic Strategies toward Control of Amphiphilic Microstructure, *Macromolecules* 52(3) (2019) 1220-1226.
- [53] T. Rheinberger, J. Wolfs, A. Paneth, H. Gojzewski, P. Paneth, F.R. Wurm, RNA-Inspired and Accelerated Degradation of Polylactide in Seawater, *Journal of the American Chemical Society* 143(40) (2021) 16673-16681.
- [54] Zaaba, N.F., Jaafar, M.: A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation. *Polym. Eng. Sci.* 60, 2061–2075 (2020). <https://doi.org/10.1002/pen.25511>
- [55] Brannigan, R. P., & Dove, A. P. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates. *Biomaterials Science*, 5(1), 9–21. <https://doi.org/10.1039/c6bm00584e>
- [56] Lyu, S. P., & Untereker, D. (2009). Degradability of polymers for implantable biomedical devices. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(9), 4033–4065. <https://doi.org/10.3390/ijms10094033>
- [57] Woodard, L. N., & Grunlan, M. A. (2018). Hydrolytic Degradation and Erosion of Polyester Biomaterials. *ACS Macro Letters*, 7(8), 976–982. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00424>

- [58] Mohanan, N., Montazer, Z., Sharma, P. K., & Levin, D. B. (2020). Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*, 11(November). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.580709>
- [59] Kawai, F. (2010). The biochemistry and molecular biology of xenobiotic polymer degradation by Microorganisms. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 74(9), 1743–1759. <https://doi.org/10.1271/bbb.100394>
- [60] Banerjee, A., Chatterjee, K., & Madras, G. (2014). Enzymatic degradation of polymers: A brief review. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 30(5), 567–573. <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000503>
- [61] Steinmann, M., and Wurm, F.R. (2020). Water-soluble and degradable polyphosphorodiamidates via thiol-ene polyaddition. *Polymer Degradation and Stability* 179, 109224. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109224>.
- [62] Bauer, K.N., Liu, L., Wagner, M., Andrienko, D., and Wurm, F.R. (2018). Mechanistic study on the hydrolytic degradation of polyphosphates. *European Polymer Journal* 108, 286-294. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.058>.
- [63] Liu, Y., Bejjanki, N.K., Jiang, W., Zhao, Y., Wang, L., Sun, X., Tang, X., Liu, H., and Wang, Y. (2019). Controlled Syntheses of Well-Defined Poly(thionophosphoester)s That Undergo Peroxide Triggered Degradation. *Macromolecules* 52, 4306-4316. [10.1021/acs.macromol.9b00061](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00061).
- [64] Rheinberger, T., Deuker, M., and Wurm, F.R. (2023). The microstructure of polyphosphoesters controls polymer hydrolysis kinetics from minutes to years. *European Polymer Journal* 190, 111999. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111999>.
- [65] Tee, H.T., Zipp, R., Koynov, K., Tremel, W., and Wurm, F.R. (2020). Poly(methyl ethylene phosphate) hydrogels: Degradable and cell-repellent alternatives to PEG-hydrogels. *European Polymer Journal* 141, 110075. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110075>.

- [66] Haider, T., Shyshov, O., Suraeva, O., Lieberwirth, I., von Delius, M., and Wurm, F.R. (2019). Long-Chain Polyorthoesters as Degradable Polyethylene Mimics. *Macromolecules* 52, 2411–2420. [10.1021/acs.macromol.9b00180](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00180).
- [67] Tee, H.T., Lieberwirth, I., and Wurm, F.R. (2019). Aliphatic Long-Chain Polypyrophosphates as Biodegradable Polyethylene. [10.1021/acs.macromol.8b02474](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02474).
- [68] Greta Becker, Frederik R. Wurm, Breathing air as oxidant: Optimization of 2-chloro-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane synthesis as a precursor for phosphoryl choline derivatives and cyclic phosphate monomers, *Tetrahedron*, Volume 73, Issue 25, 2017, Pages 3536-3540.
- [69] James Beament, Thomas Wolf, Jens C. Markwart, Frederik R. Wurm, Matthew D. Jones, and Antoine Buchard. Copolymerization of Cyclic Phosphonate and Lactide: Synthetic Strategies toward Control of Amphiphilic Microstructure. *Macromolecules* 2019 52 (3), 1220-1226.
- [70] Ricardo França Furtado da Costa, Bernadette de F. Trigo Passos e Robson Mendes Matos. Nova rota de preparação do 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolana e 2-cloro-4,5-benzo-1,3,2-dioxofosfolana e caracterização por espectroscopia de rmn multinuclear. (1997) Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000400020>
- [71] A. Boultif, D. Louer. *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 987–993.
- [72] P.M. De Wolff. *J. Appl. Cryst.* 1968, 1, 108.
- [73] G.S. Smith, R.L. Snyder. *J. Appl. Cryst.* 1979, 12, 60.
- [74] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobozzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 1231.
- [75] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet. *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 447–452
- [76] J. Rodríguez-Carvajal, FullProf Suite 2013, Institute Leon Brillouin, Saclay, 2013.

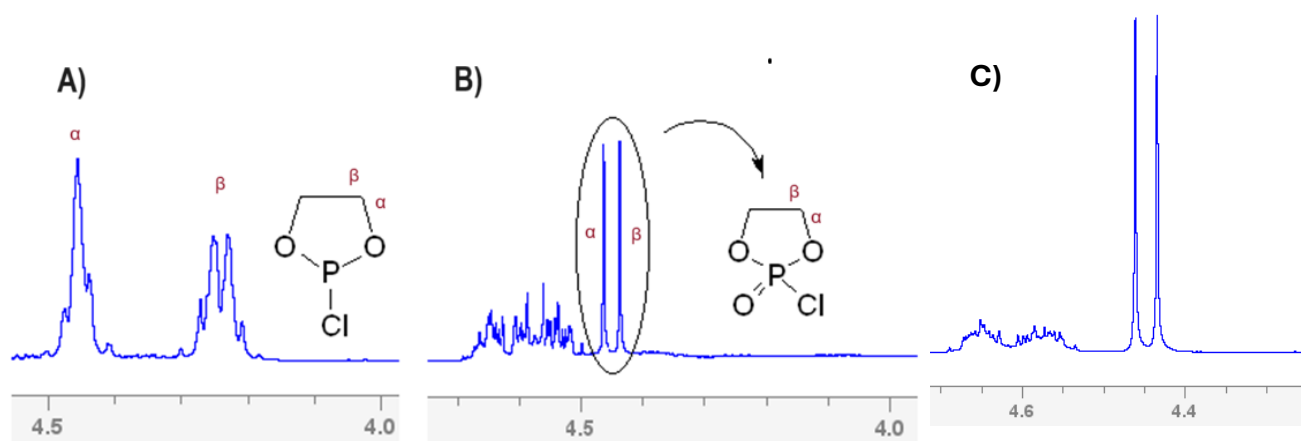
- [77] Cloisite Modified Tin as a Catalyst for the Ring Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/a-1-H-NMR-of-e-caprolactone-b-1-H-NMR-of-poly-e-caprolactone\\_fig5\\_305401929](https://www.researchgate.net/figure/a-1-H-NMR-of-e-caprolactone-b-1-H-NMR-of-poly-e-caprolactone_fig5_305401929)
- [78] Xu, G., Chen, S., Yan, X., Yang, C., Chen, Z.: Synthesis and Hydrophilic Performance of Poly(Lactic Acid)-Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymers. *Am. J. Anal. Chem.* 07, 299–305 (2016). <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.73028>
- [79] Kristin N. Bauer, Lei Liu, Denis Andrienko, Manfred Wagner, Emily K. Macdonald, Michael P. Shaver, and Frederik R. Wurm. Polymerizing Phostones: A Fast Way to In-Chain Poly(phosphonate)s with Adjustable Hydrophilicity *Macromolecules* 2018 51 (4), 1272-1279. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02473>
- [80] Zhang, J., Farias-Mancilla, B., Destarac, M., Schubert, U.S., Keddie, D.J., Guerrero-Sanchez, C., Harrisson, S.: Asymmetric Copolymers: Synthesis, Properties, and Applications of Gradient and Other Partially Segregated Copolymers. *Macromol. Rapid Commun.* 39, 1–22 (2018). <https://doi.org/10.1002/marc.201800357>
- [81] Gumede, T.P., Luyt, A.S., Hassan, M.K., Pérez-Camargo, R.A., Tercjak, A., Müller, A.J.: Morphology, nucleation, and isothermal crystallization kinetics of poly( $\epsilon$ -caprolactone) mixed with a polycarbonate/MWCNTs masterbatch. *Polymers (Basel)*. 9, (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9120709>
- [82] Fernández, J., Larrañaga, A., Etxeberria, A., Sarasua, J.R.: Ethylene brassylate-co- $\delta$ -hexalactone biobased polymers for application in the medical field: Synthesis, characterization and cell culture studies. *RSC Adv.* 6, 22121–22136 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ra01065b>
- [83] Tiptipakorn, S., Keungputpong, N., Phothiphiphit, S., Rimdusit, S.: Effects of polycaprolactone molecular weights on thermal and mechanical properties of polybenzoxazine. *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 1–11 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.41915>

- [84] Lin, L., Xu, Y., Wang, S., Xiao, M., Meng, Y.: Ring-opening polymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by versatile tri-zinc complex: Synthesis of biodegradable polyester with gradient sequence structure. *Eur. Polym. J.* 74, 109–119 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.09.029>
- [85] Abdellah Ali, S.F.: Mechanical and thermal properties of promising polymer composites for food packaging applications. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 137, (2016). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/137/1/012035>
- [86] Antheunis, H., Van Der Meer, J.C., De Geus, M., Heise, A., Koning, C.E.: Autocatalytic equation describing the change in molecular weight during hydrolytic degradation of aliphatic polyesters. *Biomacromolecules.* 11, 1118–1124 (2010). <https://doi.org/10.1021/bm100125b>
- [87] Erdal, N.B., Lando, G.A., Yadav, A., Srivastava, R.K., Hakkarainen, M.: Hydrolytic degradation of porous crosslinked poly( $\epsilon$ -caprolactone) synthesized by high internal phase emulsion templating. *Polymers (Basel).* 12, 4–6 (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12081849>
- [88] Hakkarainen, M.: Aliphatic polyesters: Abiotic and biotic degradation and degradation products. *Adv. Polym. Sci.* 157, 113–138 (2002). [https://doi.org/10.1007/3-540-45734-8\\_4](https://doi.org/10.1007/3-540-45734-8_4)
- [89] Timo Rheinberger. Make a break with polyphosphoesters: from sequence control to biodegradable polymers and biomedical materials. ISBN: 978-90-365-5740-5 (2023). DOI: 10.3990/1.9789036557412
- [90] Eldsäter C, Erlandsson B, Renstad R, Albertsson AC, Karlsson S. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer* 2000;41:1297–304. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00278-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00278-5)
- [91] Gan Z, Liang Q, Zhang J, Jing X. Enzymatic degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) film in phosphate buffer solution containing lipases. *Polym Degrad Stab* 1997;56:209–13. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00208-X)

- [92] Sivalingam G, Chattopadhyay S, Madras G. Solvent effects on the lipase catalyzed biodegradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) in solution. *Polym Degrad Stab* 2003;79:413–8. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00357-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00357-9)



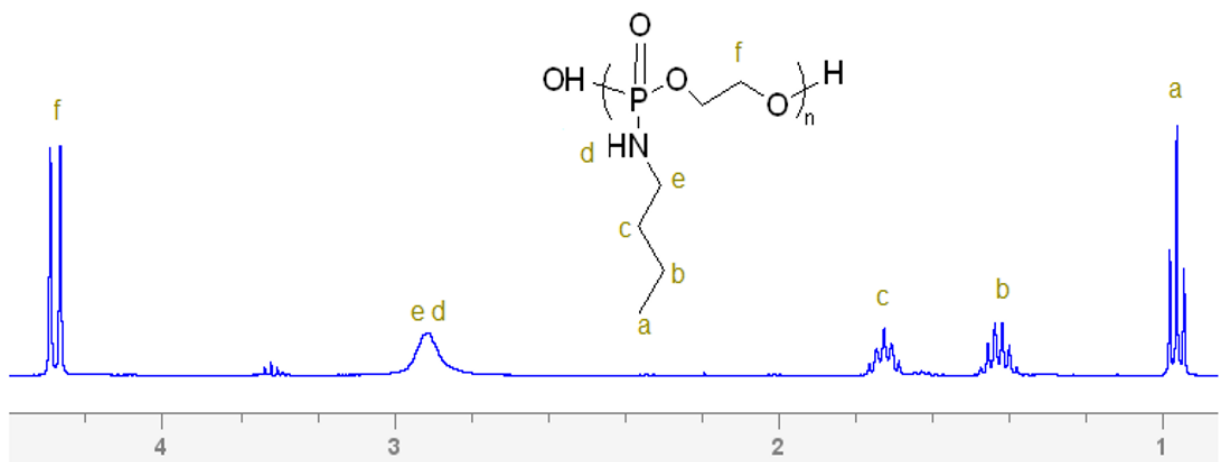
## 11. INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA



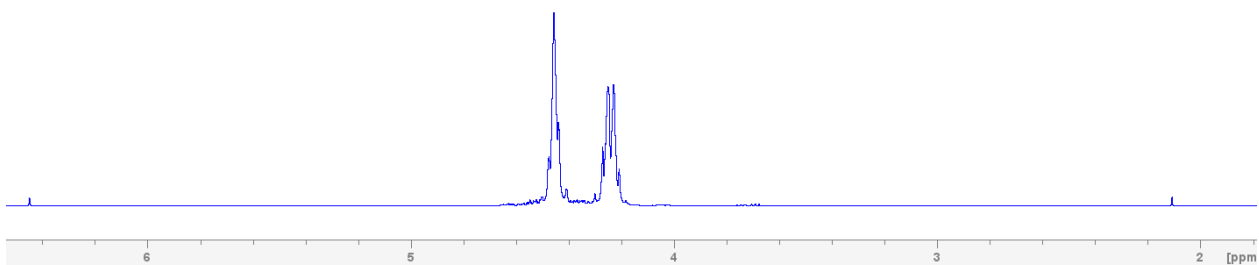
**Suplemento 1.** a)  $^1\text{H}$  RMN de CP, b)  $^1\text{H}$  RMN de COP sintetizado, c)  $^1\text{H}$  RMN de COP adquirido en Sigma-Aldrich en  $\text{CDCl}_3$ .



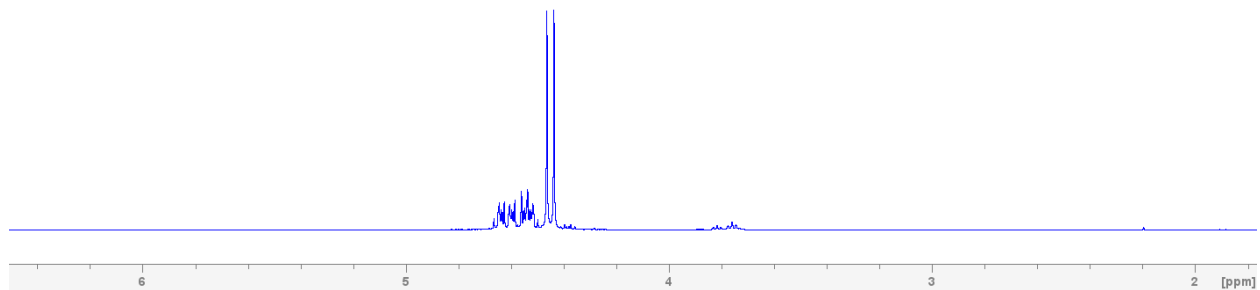
**Suplemento 2.** Foto de 2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano



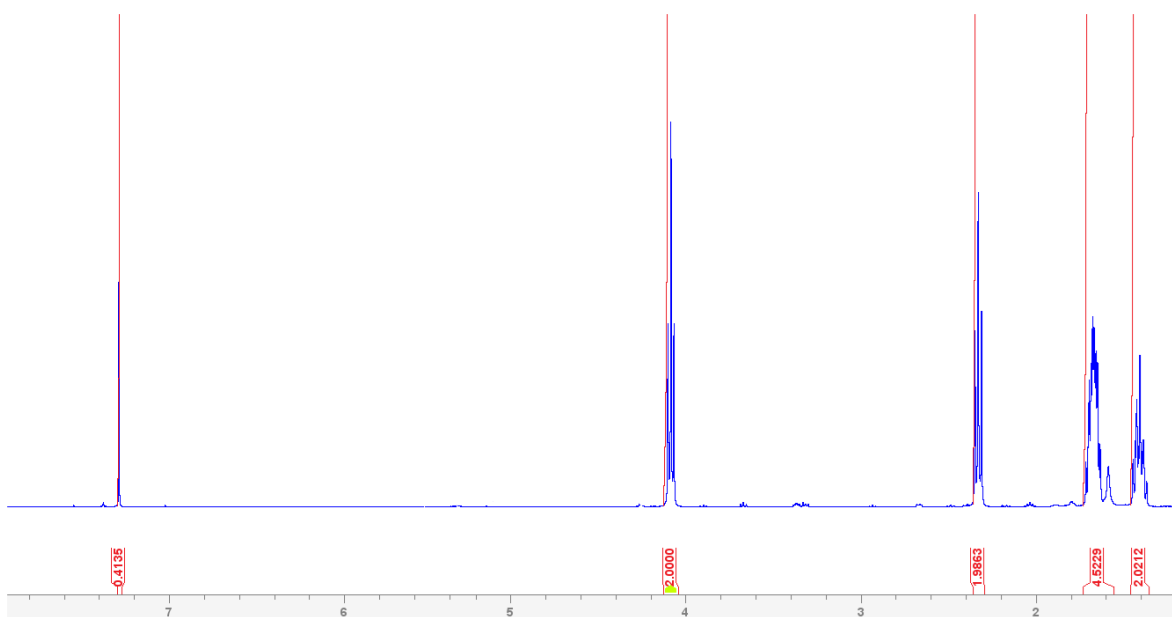
**Suplemento 3.** <sup>1</sup>H RMN de la homopolimerización de 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en CDCl<sub>3</sub>



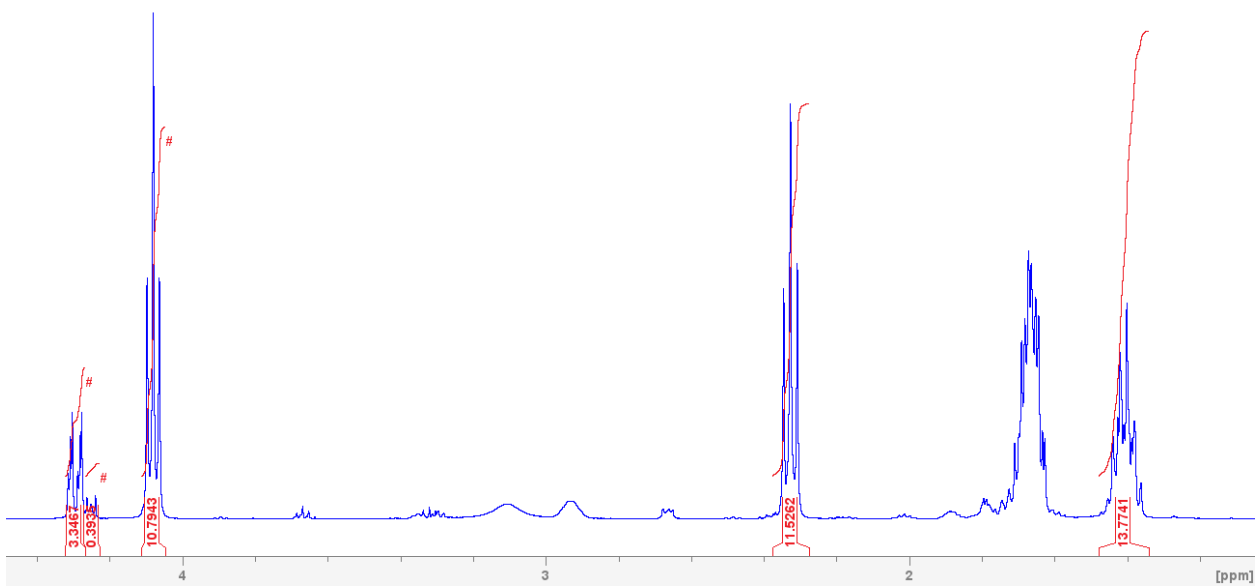
**Suplemento 4.** <sup>1</sup>H RMN de 2-cloro-1,3,2-dioxofosfolano en CDCl<sub>3</sub>.



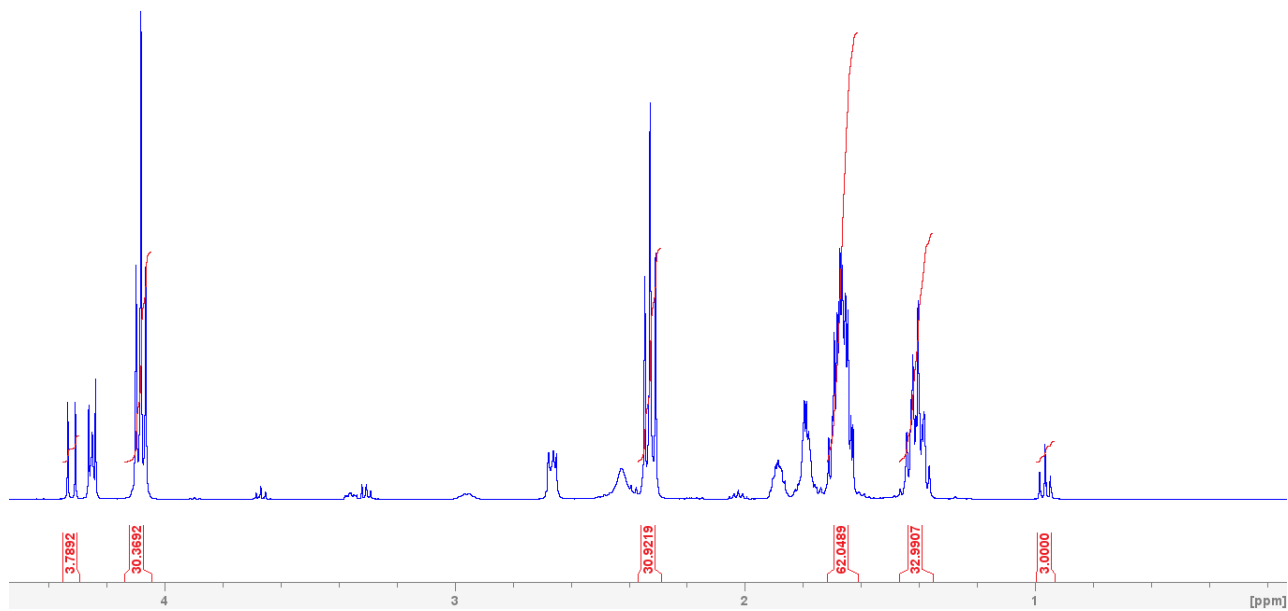
**Suplemento 5.**  $^1\text{H}$  RMN de 2-cloro-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en  $\text{CDCl}_3$ .



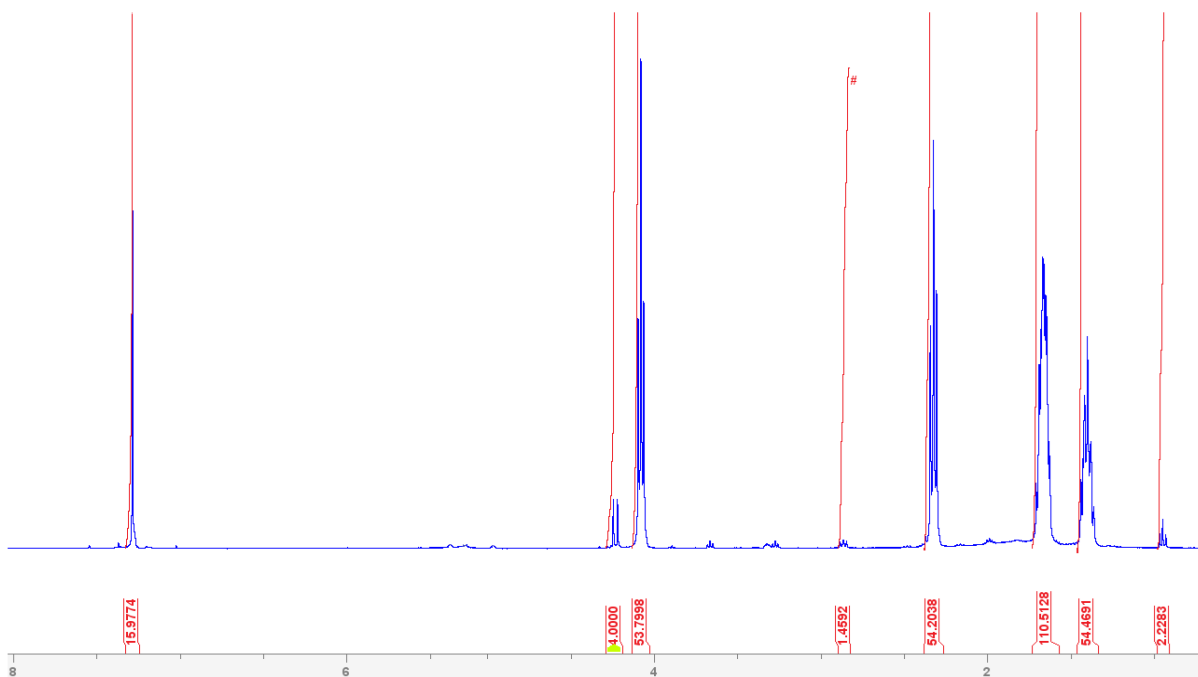
**Suplemento 6.**  $^1\text{H}$  RMN de la Homopolimerización de  $\epsilon\text{-CL}$  (A0) en  $\text{CDCl}_3$ .



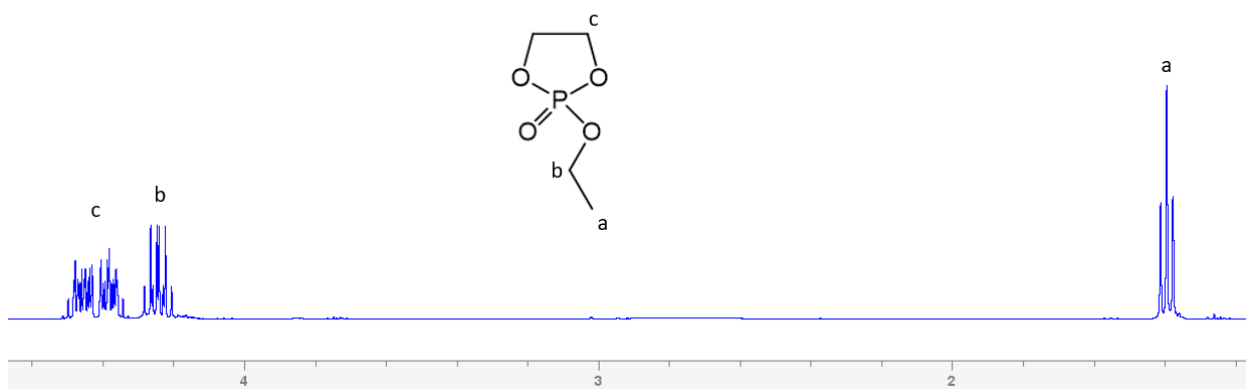
**Suplemento 7.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (A3) en  $\text{CDCl}_3$



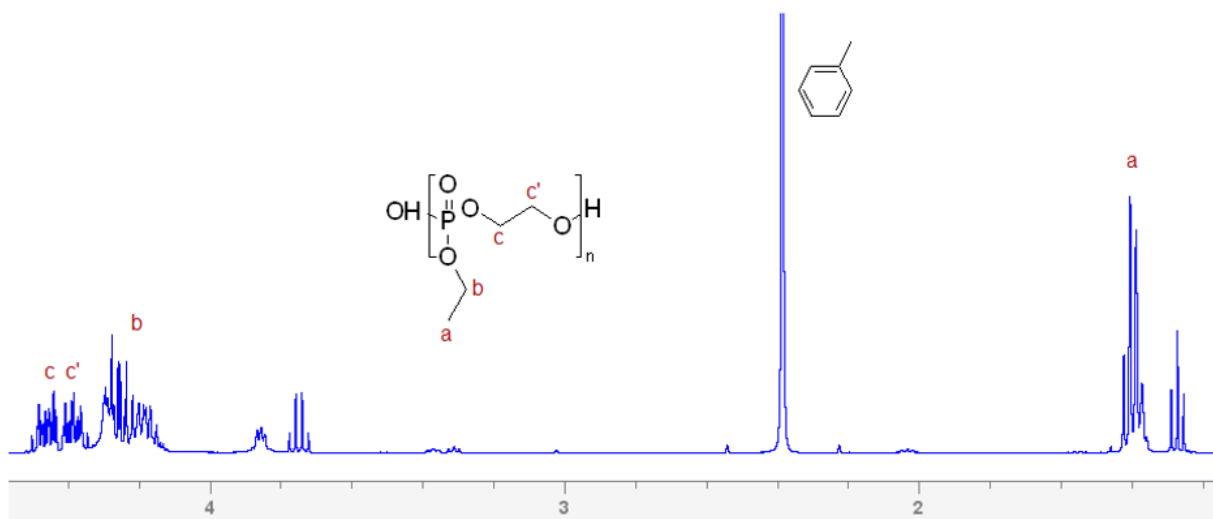
**Suplemento 8.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (A2) en  $\text{CDCl}_3$



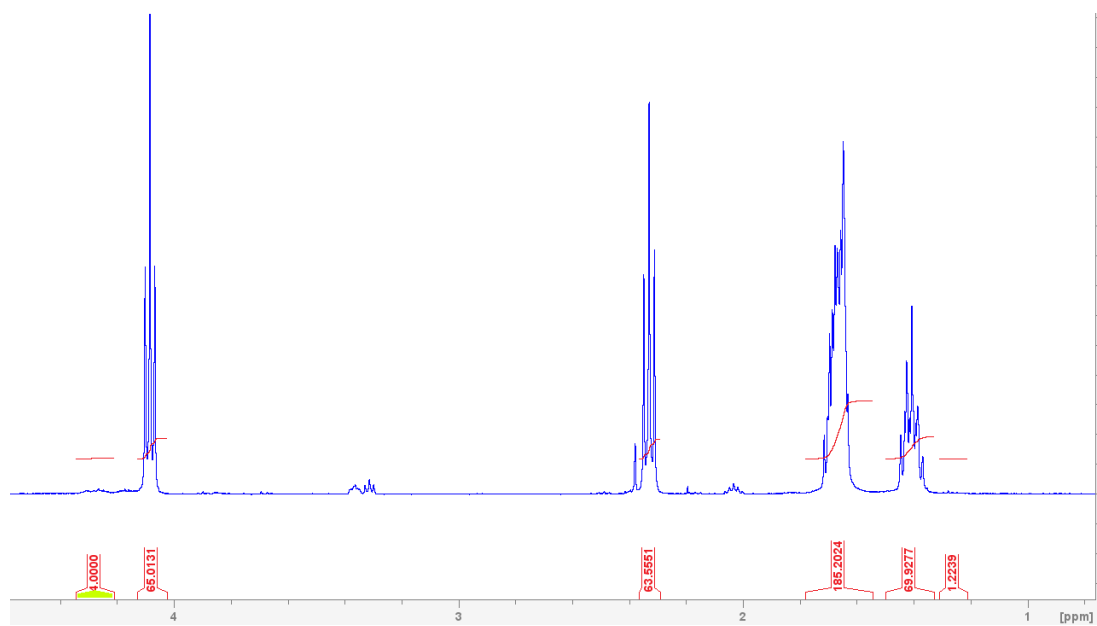
**Suplemento 9.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con 2-aminobutil-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (A1) en  $\text{CDCl}_3$



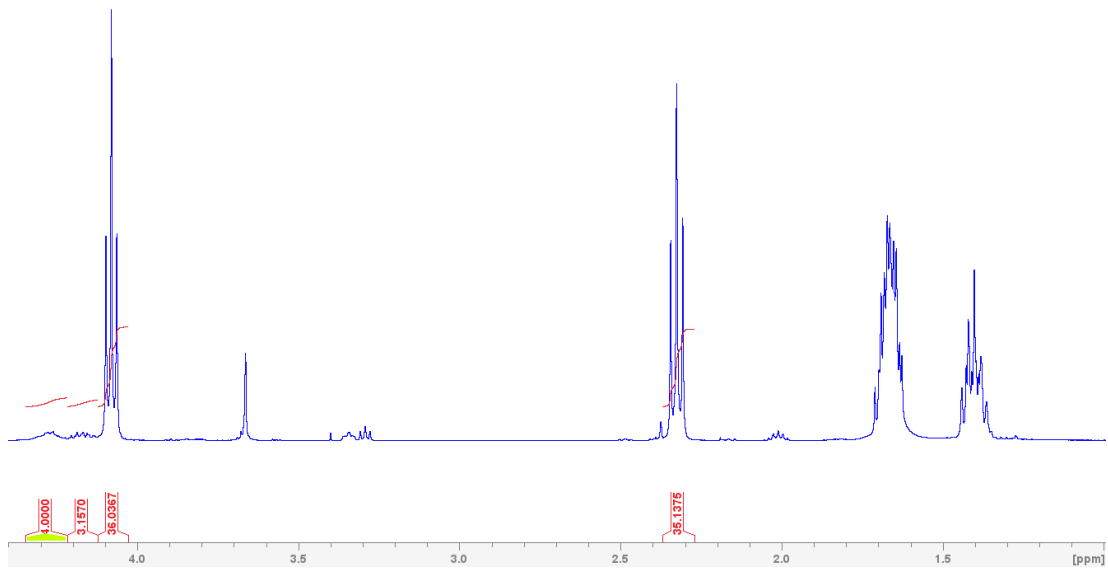
**Suplemento 10.**  $^1\text{H}$  RMN de 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en  $\text{CDCl}_3$



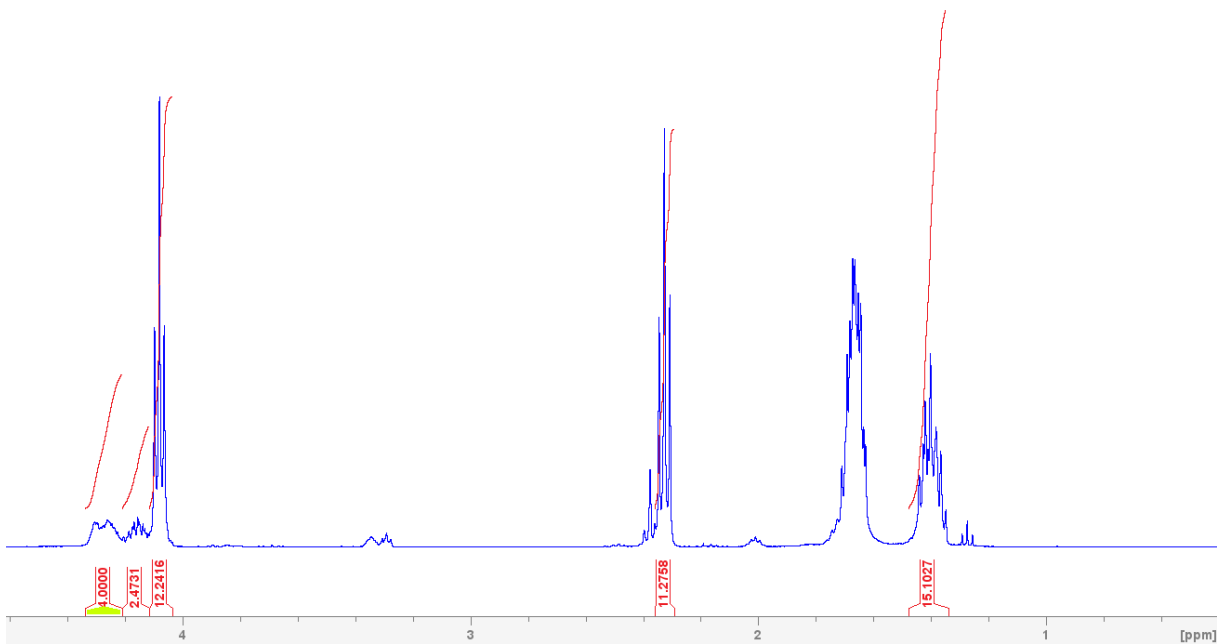
**Suplemento 11.**  $^1\text{H}$  RMN de la homopolimerización de 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano en  $\text{CDCl}_3$



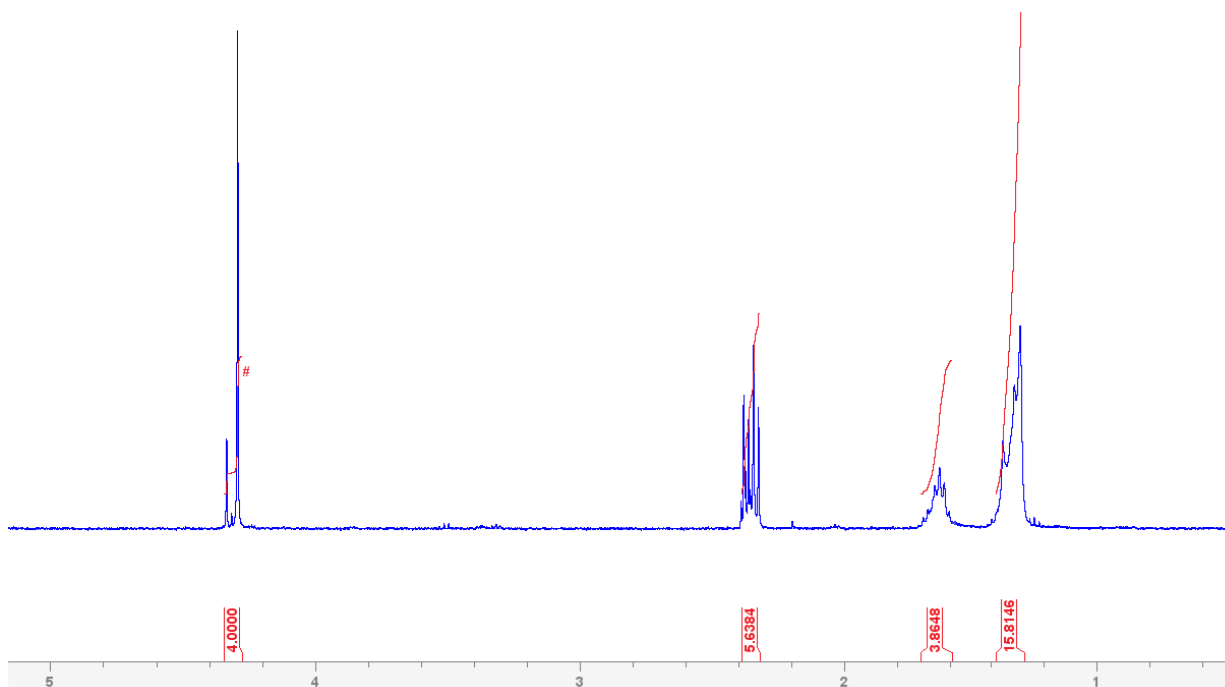
**Suplemento 12.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon\text{-CL}$  con 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (B1) en  $\text{CDCl}_3$



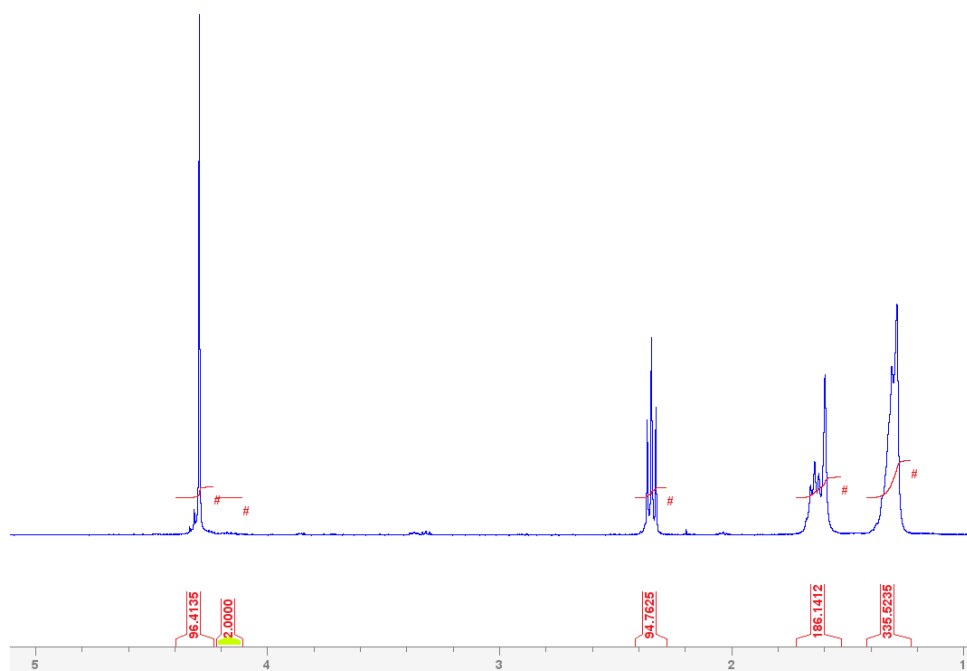
**Suplemento 13.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (B2) en  $\text{CDCl}_3$



**Suplemento 14.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de  $\epsilon$ -CL con 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (B3) en  $\text{CDCl}_3$

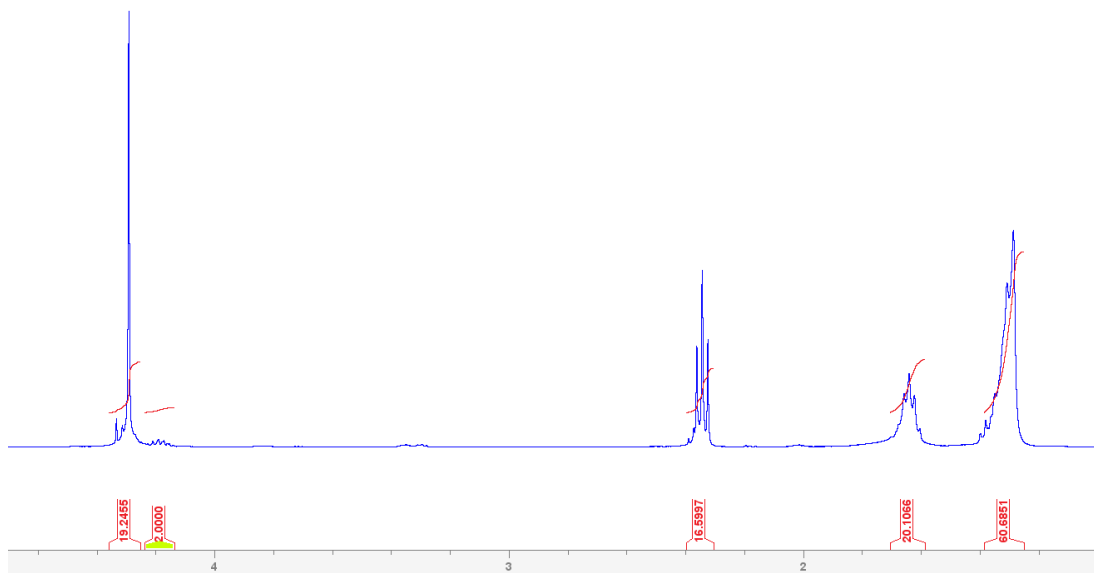


**Suplemento 15.**  $^1\text{H}$  RMN de la homopolimerización de brasilato de etileno en  $\text{CDCl}_3$

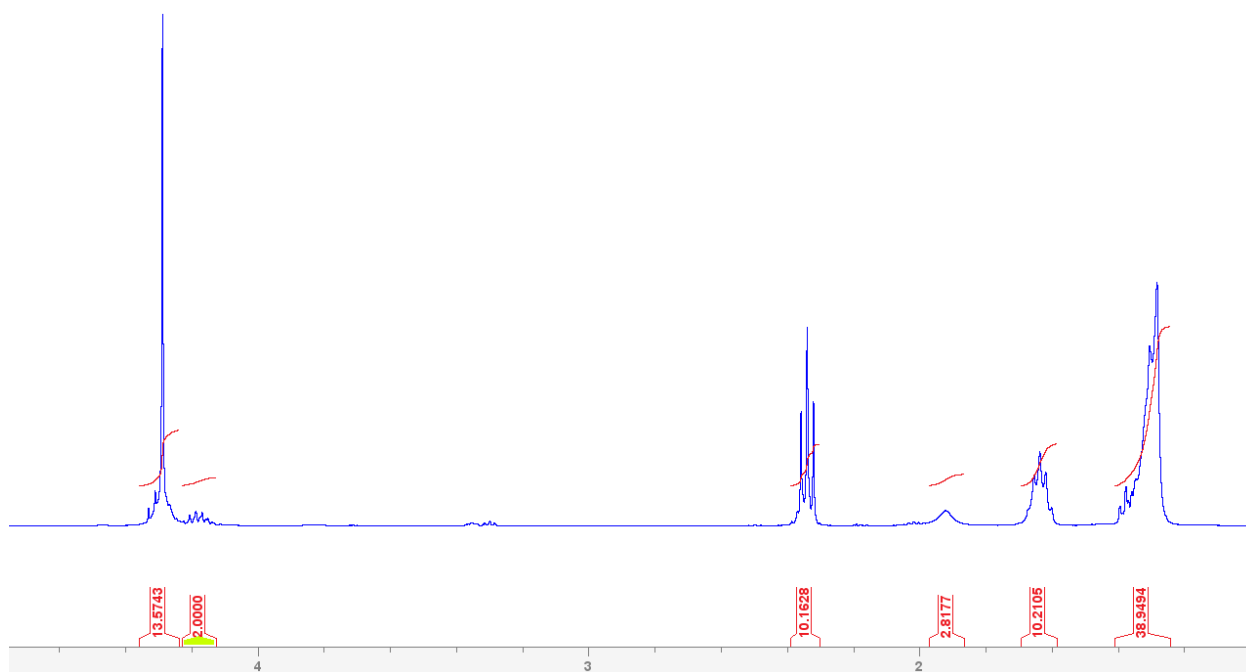


**Suplemento 16.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de EB con 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (C1) en  $\text{CDCl}_3$





**Suplemento 17.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de EB con 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (C2) en  $\text{CDCl}_3$



**Suplemento 18.**  $^1\text{H}$  RMN de la copolimerización de EB con 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxofosfolano (C3) en  $\text{CDCl}_3$