

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE POLIURETANOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FTIR Y RMN (^1H y C^{13})

**Bárbara S. Gregorí Valdés^{1*}, Mercedes Guerra¹, Greter Mieres¹, Livan Alba¹,
Adolfo Brown¹, Norma A Rangel-Vázquez², Mercedes Sosa¹, Yohana de la Hoz¹**

1) Departamento de Polímeros. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. Vía Blanca. No 804. Esq. Carretera Central Cuba. Correo electrónico: azurina2628@yahoo.es

2) Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Calzada Instituto Tecnológico 27, Col. Ampliación Plan de Ayala, CP 62780, Zacatepec, Morelos, México.

Recibido: Octubre de 2007; Aceptado: Marzo 2008

RESUMEN

En este trabajo se estudia la caracterización estructural de un poliuretano obtenido a través de una adición polimérica, desarrollada por un método de pre-polymerización. La síntesis se desarrolla empleando sacarosa, polietilenglicol 600 y 2,4-toluendiisocianato (TDI). Se han caracterizado los monómeros y el poliuretano (PU) mediante espectroscopia FTIR y resonancia magnética nuclear (RMN).

Palabras claves: poliuretano, sacarosa, polietilenglicol

ABSTRACT

In this work the structural characterization of polyurethane is studied. It is obtained through an addition polymeric, by a pre-polymerization method. The synthesis is developed employing sucrose, polyethylene glycol 600 and 2,4-toluenediisocyanate (TDI). The monomers and polyurethanes (PU) are characterized by means FTIR spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Keywords: polyurethane, sucrose, polyethylene glycol.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros uretánicos o polímeros de isocianato son quizás los más novedosos de los polímeros modernos. La notable reducción de los precios de estos compuestos, al no tener que emplearse altas presiones en su síntesis, ha potenciado de forma inmediata el campo de sus aplicaciones. Las principales aplicaciones de estos polímeros son la fabricación de espumas [1], revestimientos flexibles y rígidos [1], adhesivos y elastómeros sintéticos [2-3]. La aplicación en la industria médica se encuentra en etapa de desarrollo, siendo una gran promesa. Destacándose sus usos en la fabricación de parches [4], apósitos [5], catéteres [3], y microcápsulas [6].

El gran interés prestado en los poliuretanos (PU's) se origina por la extensa variedad

de sus reacciones químicas y la amplia diversidad de sus propiedades. En general, un aspecto sobresaliente en los poliuretanos resulta su adhesividad [7], resistencia [8], elasticidad [8] y no toxicidad [10].

Desde hace algunos años se vienen estudiando modificaciones en el proceso de obtención de estos polímeros incorporando una fuente natural renovable como: olote de maíz [11], cáscara de piña [12], pergamino de café [13], por contener celulosa y lignina en su composición, ambas fuentes de grupos hidroxilos. Se han obtenido poliuretano por procesos de pre-polimerización de poliglicoles como el polietilenglicol con el TDI, extendiendo la cadena con sacarosa y sorbitol [9]. Por su parte, *Kennedy* [14], describe la obtención de poliuretanos a partir de carbohidratos como: la pectina y la sacarosa. En este caso, se mezclan los poliisocianatos obtenidos por pre-polimerización, se utiliza un surfactante y una amina como catalizador. El polímero que se obtiene muestra la apariencia de gel.

El proceso de pre-polimerización se desarrolla en dos etapas. En la primera etapa se hace reaccionar un diol de elevado peso molecular, con un exceso de diisocianato y subsecuentemente, en la segunda etapa se agrega otro diol de cadena corta. La reacción se realiza a 70°C, y en condiciones anhidras. Este procedimiento es muy empleado en reacciones de laboratorio [2].

El Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA) se encuentra inmerso en una investigación para el desarrollo de una tecnología con vistas a la obtención de poliuretanos biodegradables puesto que uno de los inconvenientes de estos materiales y de gran preocupación para la sociedad, es la alta resistencia a la degradación, lo que los convierte en materiales altamente contaminantes, por lo cual en el estudio se emplean para la síntesis grupos hidroxílicos de un producto natural.

En el presente estudio el principal objetivo es sintetizar poliuretanos a partir de sacarosa de caña de azúcar, polietilenglicol 600 y 2,4-toluendiisocianato. El polímero sintetizado, posteriormente se caracteriza químicamente empleando espectroscopia de infrarrojo por transformada de *Fourier* y análisis por RMN.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del poliuretano.

Se sintetiza con sacarosa (*Riedel de Haen*) de una pureza del 98%, tamizada en un tamiz *Retsch*, con mallas de 0,2 mm, hasta un tamaño de partícula 200 μm , 2,4-toluendiisocianato grado reactivo, polietilenglicol (*Merck* 99% pureza). Como disolvente de la

reacción se utilizó dimetilsulfoxido BDH y la reacción se desarrolla a 70°C. Se utiliza un balón de tres bocas de 250 mL, acoplado a un condensador de reflujo, con trampa de carbonato de calcio, al balón se ajusta un regulador de temperatura y embudo goteador. Para la síntesis se establecen relaciones molares de OH/NCO 0,06:0,01:0,02. Se aplica el método de prepolimerización. Se sintetiza un pre-polímero a partir de polietilenglicol 600 y un exceso de 2,4-toluendiisociano y se coloca a reaccionar este prepolímero con la sacarosa.

La síntesis se ha llevado a cabo en dos etapas, en la primera etapa, se añaden 5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) y 3 mL del 2,4-toluendiisociano en el balón de reacción, se calienta hasta alcanzar 70°C. Posteriormente se añaden lentamente 10 mL de DMSO con 6 mL de polietilenglicol 600 mediante un embudo goteador. La reacción continua durante una hora a partir de la finalización del goteo.

En la segunda etapa, se mezclan en el balón de reacción 25 mL de dimetilsulfóxido con 19,25 g de sacarosa, se calientan hasta 70°C y sobre esta solución se gotea lentamente el prepolímero obtenido en la etapa 1, finalmente, la reacción transcurre durante dos horas a partir del vaciamiento del embudo goteador.

2.2. Técnicas de caracterización.

2.2.1. Resonancia magnética nuclear (RMN). Los análisis de RMN se realizan en un Equipo de la firma *Brucker* de 500 MHz, utilizando como estándar interno el tetrametilsilano (TMS). En estas condiciones se analizan la sacarosa, el polietilenglicol, el 2,4-toluendiisociano y el poliuretano. Los espectros de RMN protónico (^1H) y de carbono trece (^{13}C) de la sacarosa, poliuretano y TDI se llevaron a cabo en dimetilsulfóxido deuterado. El espectro RMN (^1H y ^{13}C) del polietilenglicol 600 se han obtenido en cloroformo deuterado.

2.2.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR de la sacarosa, polietilenglicol, 2,4-toluendiisociano y poliuretano se determinan mediante un espectrómetro FTIR 4100 tipo A, marca *Jasco*, de resolución 4 cm^{-1} , detector TGS en intervalo de 3.500 a 600 cm^{-1} con accesorio de ATR. Las asignaciones de las principales bandas de absorción en los espectros se estudian de acuerdo con el programa para la asignación de espectros IR ASIR Versión 2.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objetivo de elucidar la estructura molecular del poliuretano y determinaron la vía de reacción, la caracterización estructural comienza con el análisis de las materias primas (sacarosa, 2,4-toluendiisociano y polietilenglicol). La sacarosa y el polietilenglicol reacciona

en un primer paso y después se añade el 2,4-toluendiisociano en una reacción de tipo adición nucleofílica con formación del poliuretano.

3.1. Análisis de la sacarosa.

3.1.1. Espectroscopia de por RMN ^{13}C . En la Figura 1, puede verse la estructura de la sacarosa, el cual es un disacárido formado por una unidad de glucosa y una de fructuosa, unidas por un enlace glucosídico, presenta ocho grupos hidroxilo lo que provoca que la molécula sea muy reactiva.

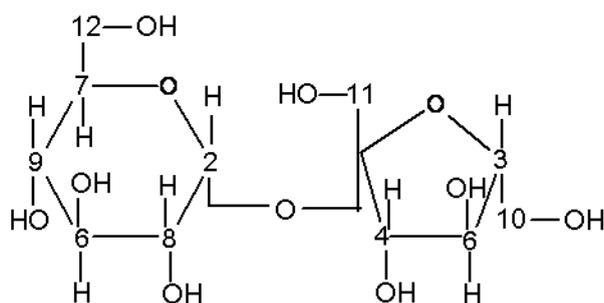


Figura 1. Estructura molecular de la sacarosa.

En la Tabla 1 se muestran los desplazamientos químicos más importantes del espectro de la sacarosa, en donde, se observa que existe una similitud entre los desplazamientos químicos experimentales y los reportados en la base de dato SDDBS.

Tabla 1. Desplazamiento químico del espectro de ^{13}C de la sacarosa experimental y los reportados en la base datos SDDBS.

Número de Carbono	Desplazamiento químico de la base de datos SDDBS/ppm	Desplazamiento experimental/ppm
1	104,71	104,04
2	93,20	91,77
3	82,4	82,562
4	77,05	77,121
5	75,09	74,301
6	73,68	72,899
7	73,44	72,841
8	72,14	71,651
9	70,31	69,881
10	63,44	No se detecta
11	62,46	62,46
12	61,24	61,24

3.1.2. Análisis de la sacarosa por RMN ^1H . En la Tabla 2, se muestran los desplazamientos químicos obtenidos de los espectros protónicos de la sacarosa, en el cual se compara con los desplazamientos de la base de datos y se observa que coinciden en posición, número de señales y multiplicidad. En la base de datos no aparecen los desplazamientos químicos de los hidroxilos, para su asignación nos auxiliamos en la estructura conformacional.

Tabla 2. Desplazamiento químico del espectro de RMN de ^1H de la sacarosa (ppm).

<i>Hidrógeno</i>	<i>Desplazamiento químico de la base de datos SDBS ppm</i>	<i>Desplazamiento químico experimental ppm</i>
Sobre carbono 2	5,41	5,181 t
Sobre carbono 4	4,21	3,885 t
Sobre carbono 5	4,05	3,79 c
Sobre carbono 3	3,89	3,662 m
Sobre carbono 9	3,86	3,582 m
Sobre carbono 10	3,82	3,567 m
Sobre carbono 12	3,81	3,567 m
Sobre carbono 6	3,76	3,488 m
Sobre carbono 11	3,67	3,486 m
Sobre carbono 8	3,56	3,199 m
Sobre carbono 7	3,47	3,153 m
OH de la Sacarosa		Desplazamiento/ppm
Sobre carbono 8	-	5,201
Sobre carbono 6	-	4,781
Sobre carbono 9	-	4,739
Sobre carbono 12	-	4,479
Sobre carbono 4	-	4,479
Sobre carbono 5	-	4,395
Sobre carbono 10	-	4,351
Sobre carbono 11	-	4,351

3.2. Análisis del polietilenglicol 600.

3.2.1. Espectroscopia de RMN ^{13}C . Al analizar el espectro RMN C^{13} del polietilenglicol detectamos 4 señales (véase la Tabla 3), esto se debe a que los carbonos terminales del polímero son diferentes a los carbonos intermedios de la cadena.

Las señales detectadas a 72 y 70 ppm corresponden a los carbonos más apantallados,

un carbono C₂ sobre el cual se sustituye el hidroxilo y el C₁ enlazado al enlace del grupo éter (véase la Figura 2).

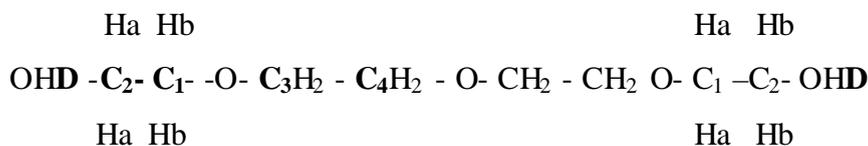


Figura 2. Estructura molecular del polietilenglicol 600.

Tabla 3. Señales del desplazamiento del polietilenglicol 600 detectadas mediante RMN de carbono.

Carbono	Desplazamiento químico ppm
C 1	70,20
C 2	72,41
C 3	69,88
C 4	61,21

3.2.2. Análisis del polietilenglicol por RMN ¹H. En la Tabla 4 se observan los desplazamientos químicos obtenidos experimentalmente.

Tabla 4. Desplazamiento químico protónico (ppm) del polietilenglicol 600.

Tipo de H	Desplazamiento químico según ACD ppm	Desplazamiento químico experimental ppm
OH	3,71	3,6 d
CH₂ A	3,85	3,65
CH₂ B	3,85	3,7

3.3. Análisis del 2,4-toluendiisocianato.

3.3.1. Espectroscopia de RMN por ¹³C. El 2,4-toluendiisocianato tiene varias señales y al estudiar su espectro notamos tres señales muy notables, las cuales se observan en la Tabla 5, en donde, la asignación de los carbonos más desapantallado se le asigna a los carbonos cuaternario del anillo aromático y al del grupo uretano.

Tabla 5. Desplazamiento químico del espectro de TDI por RMN de ^{13}C .

Tipo de carbono	Desplazamiento químico ppm
Metilos	12-14
C=N=O	150
Cuaternario del anillo	140
Aromáticos	130

3.3.2. Análisis del TDI por RMN ^1H .

De acuerdo al número de señales detectadas en el espectro, existe una mezcla de isómeros *orto-orto* y *orto-para*. En la Tabla 6, se observan las dos primeras señales entre 1,8 y 2,0 ppm en forma de singlete atribuidos a dos tipos de grupos metilos, una señal indica la presencia de grupos NH a 4,9 ppm y de acuerdo a la estructura esta señal no se justifica, debido a que se origina como resultado de la descomposición del producto y otras en la zona de aromáticos de 6,5 a 9 ppm cuyas señales son anchas, comprobando así la reacción de polimerización.

Tabla 6. Desplazamiento químico del 2,4-toluendiisocianato (en ppm) mediante RMN de protón.

Tipo de protón	Desplazamiento químico (ppm)
Metilos	1,8 – 2,0
NH	4,9
Protones aromáticos	6,5 – 9,0

3.4. Análisis de RMN del poliuretano.

3.4.1. Análisis de RMN ^{13}C . Las señales en el entorno de 12,45 a 17,44 ppm corresponden a los grupos alquílicos de los isómeros 2,4 y 2,6 del 2,4-toluendiisocianato (véase la Tabla 7).

Al analizar el espectro RMN del ^{13}C del poliuretano apreciamos que a partir de 60 a 77 ppm se detectan señales provenientes de los grupos alquílicos del polietilenglicol con ligeros desplazamientos.

Se detectan las señales en el entorno de 125,29 a 137,20 ppm debido a que aparecen nuevos grupos alquílicos resultado de la reacción de polimerización, entre el oxígeno de la

sacarosa con el carbonilo del 2,4-toluendiisocianato.

De 104 a 154 ppm aparecen 24 señales que solo se justifican por la aparición de otros tipos de carbonos resultantes de la reacción del isocianato con los grupos hidroxilos de la sacarosa y el polietilenglicol.

De 138 a 154 ppm aparecen 7 señales perfectamente asignadas a carbonos cuaternarios del benceno y de los carbonilos de los grupos uretanos, para poder ser más preciso en la identificación de los desplazamientos químicos de estos carbonos se precisa del desarrollo de otras técnicas espectroscópicas.

Tabla 7. Desplazamiento químico de RMN ^{13}C del poliuretano.

Desplazamiento químico ppm	Grupo o compuesto
12,453 – 12,672	Grupos metilo de uno de los isómeros del toluendiisocianato
16,794 – 17,444	Grupos alquílicos señales generadas en la reacción
50,474	Dimetilsulfóxido
65,17	Grupos alquílicos C12 de la sacarosa
62,096 – 68,763	Grupos alquílicos del PEG
69,396	Grupos alquílicos de la sacarosa
69,343	Grupos alquílicos de la sacarosa
69,498	Grupos alquílicos de la sacarosa
70,923	Grupos alquílicos de la sacarosa
71,637	Grupos alquílicos de la sacarosa
72,337	Grupos alquílicos de la sacarosa
72,861 – 77,103	Grupos alquílicos de la sacarosa
104,029	Carbono cuaternario de la fructosa
109,921 – 136,46	Señales de enlaces generados en la reacción debido al C-O-C=O
137,208 – 137,863	Señales de -C=O del toluendiisocianato
138,691	Carbono cuaternario de la sacarosa
152,409 – 153,416	Carbonos cuaternarios del benceno
154,229 – 154,501	Carbonilo del uretano

3.4.2. Análisis de RMN ^1H . Debido a que el espectro protónico del poliuretano es muy complicado y aparecen un gran número de señales. Por cuestiones de análisis se dividió el espectro en la zona de los grupos metilos, grupo metileno, grupos OH y metileno y grupo aromáticos, respectivamente.

En la zona de 1,8 a 2,0 ppm se atribuye a los grupos metilos del 2,4-toluendiisocianato que en la reacción no hay transformación.

En la zona de 2,5 a 3,35 ppm aparecen las señales de los grupos metilenos del polietilenglicol, que justifican su presencia en el poliuretano.

En la zona de 4,0 a 5,0 ppm aparecen diversas señales que al añadir agua deuterada desaparecen, esto solo ocurre con los grupos NH y OH que intercambian el hidrógeno por deuterio y por esta razón desaparece la señal. Para determinar a que grupo funcional está afectando, se utiliza la espectroscopia de FTIR, así se conoce la vía de reacción. Se observa una señal a 5,192 ppm, asignada al H_A de la glucosa en el enlace glucosídico, por lo que se comprueba que se mantiene la estructura de la sacarosa.

Tabla 8. Frecuencias características del poliuretano y las materias primas determinadas mediante FTIR.

Grupo funcional				
	Sacarosa cm ⁻¹	Polietilenglicol cm ⁻¹	2,4-toluendiisocianato cm ⁻¹	Poliuretano cm ⁻¹
ν OH libre ν OH asociado	Intervalo de 3400-3300 Señal a 3321,8	Intervalo de 3400-3300 Señal a 3429	-	-
ν CH ₂	2885	2965,7	-	-
ν CH	1366	-	-	-
δOH	1346	1348	-	-
δCH	1280	-	-	-
C-O	1049	1248,7	-	1218,79
NH	-	-	Intervalo de 3340-3279 Señal a 3292,8	Intervalo de 3340-3279 Señal a 3274,5
N = C = O	-	-	Intervalo de 2275-2250 Señal a 2246,6 cm ⁻¹	-
C-N			1073,2 cm ⁻¹	
δ C-O-C	987,4 cm ⁻¹	1090,5 cm ⁻¹	993,2 cm ⁻¹	1068 cm ⁻¹
C = O	-	-	Intervalo de 1772-1705 Señal a 1638 cm ⁻¹	Intervalo de 1772-170 Señal a 1637
Aromático	-	-	1600 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹

En la zona aromática aparecen señales entre 7,0 – 8,5 ppm debido a los protones del anillo aromático.

En la región de 9,0 – 10,0 ppm se presentan la mayoría de las impurezas, tales como, ácido carbámico, compuestos colaterales de la síntesis y por las características de las señales se determina que se formaron durante la reacción de los dos isómeros.

3.5. Espectroscopia FTIR. Al igual que en la espectroscopia de RMN, el trabajo se comienza con la caracterización de los reaccionantes con el objetivo de conocer por donde ocurre la reacción y la estructura química del poliuretano formado. En la Tabla 8, se observa cada una de las bandas más importantes de las materias primas así como el producto de reacción.

En el espectro del poliuretano que se muestra en la Figura 3, se observa la aparición de nuevas bandas de absorción. Desaparece la banda de absorción de los OH, común para los reaccionantes sacarosa y polietilenglicol y aparece bandas de NH con la misma posición de las bandas de OH, pero con una característica muy especial que la banda es estrecha y menos intensa. No se observa en el espectro del poliuretano la banda de diisocianato y aparece la señal del grupo carbonilo, indicando la posible formación del grupo uretano.

En el poliuretano se detectan bandas a 1600 cm^{-1} características del anillo aromático del 2,4-toluendiisocianato. Del espectro de infrarrojo se puede concluir, que desaparece los grupos OH y diisocianato y aparecen grupos del tipo NH y carbonilo, lo que indica que la reacción ocurre a través de los grupos OH y el isocianato del 2,4-toluendiisocianato.

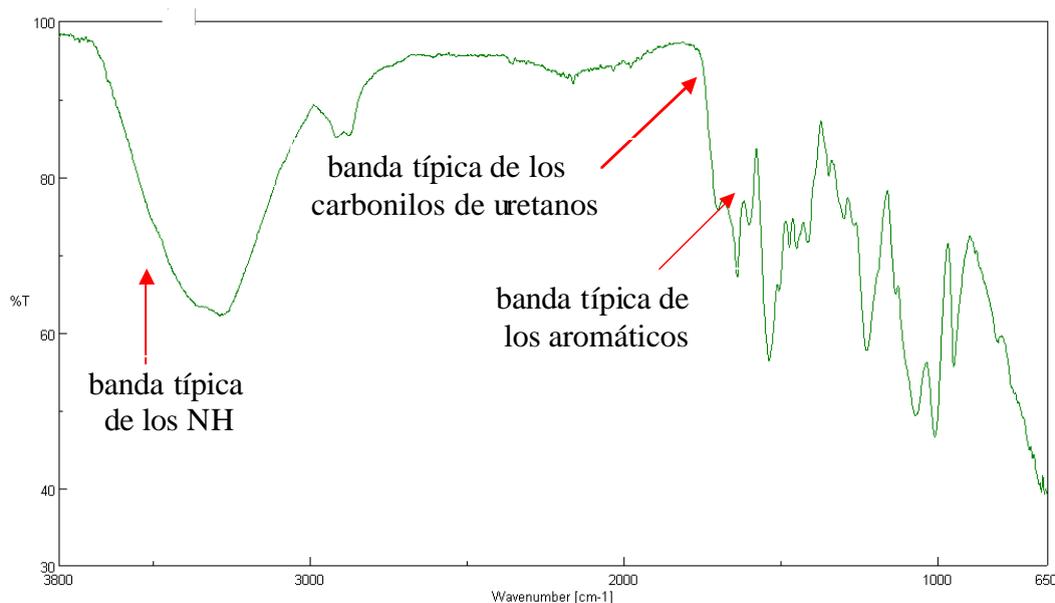


Figura 3. Espectro de infrarrojo del poliuretano.

4. CONCLUSIONES

Mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de H y de ^{13}C se determinaron las principales señales características de la sacarosa, PEG 600, 2,4-toluendiisocianato y poliuretano, respectivamente, comprobándose que en la región de 4,0-7,0 ppm del RMN protónico del poliuretano se aprecia el grupo uretano, y en la zona de 2,2 a 5,2 ppm mediante ^1H RMN del poliuretano se comprueba que reaccionan todos los grupos OH de la sacarosa.

La reacción ocurrió totalmente con el 2,4-toluendiisocianato, observándose que se mantienen las señales del CH_3 en el espectro de RMN protónico del poliuretano. Además, se aprecian las señales de los dos isómeros del 2,4-toluendiisocianato en el espectro RMN del poliuretano; sin embargo, al analizar el espectro en agua deuterada desaparecen las señales al disminuir el número de acoplamientos. También se observó que aparecen señales de carbonos cuaternarios pertenecientes al anillo aromático proveniente del 2,4-toluendiisocianato.

Con los análisis de FTIR se concluyó que los grupos OH del PEG, así como de la sacarosa reaccionaron en su totalidad y se comprobó la formación del grupo uretano.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kirk-Othmer “*Enciclopedia de Tecnología Química 12*”, 1ª edición. John Wiley. Nueva York, págs 938 –957 (1968)
- [2] Markusch P, Schmeizer G “*Synthesis of Polyurethane Elastomers*” (1ª edición) en procedimientos de Bayer Corporation - Polyurethane Division, págs. 3-15 (1997)
- [3]. www.polyurethane.org
- [4] www.madehow.com/volumen-3/nicotine-patch.html
- [5] Gutiérrez I, Sagrador Rasero A, Pérez Hernández F, *FAP*, **2** (3), 89 (2004)
- [6] Park JH, Ye M, Park K, *J. Molecules*, **10**, 151 (2005)
- [7] Sheikh HN, *J. Adhesion and Adhesives*; **20**, 299 (2000)
- [8] Pathiraja A, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2026 (2000)
- [9] Shan-Hui Hsu, *J. BioMat. Appl.*, **19**(2), 135 (2000)
- [10] Correia C “*Síntesis y Caracterización de Nuevos Poliuretanos*”. 5º Seminario y Mini Foro Iberoamericano de Tecnología de Materiales”, 9-11 de Junio. Hotel Miramar. Cuba 2005
- [11] Vega J, Alvarado P, Sibaja R, Moya M, Nikolaev S, *Rev. Iberoamer. Polím.*, **6**(3), 199 (2005)
- [12] Vega J “*Obtención de Espumas Rígidas de poliuretano a partir de cáscara de piña*”, Tesis de Licenciatura, San José, Costa Rica, Universidad de Costa Rica, 1994

- [13] Yano S, Hirose S, Hatakeyama “*Wood Processing and Utilization*”, 1ª edición. Ellis-Horwood, Nueva York, pag 263 (1989)
[14] Kennedy R, *Sugar Industry Abstract*, **48(2)**, 607 (1989)