Rev. LatinAm. Metal. Mat.
Artículo Suplemento
www.rlmm.org

POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO DE LA E–CAPROLACTONA INICIADA CON ACETATO DE SAMARIO (III)

*Dimas Medina[1], Jesús Contreras[*1], Francisco López Carrasquero[1], Ricardo Contreras[2]*

1: Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela
2: Grupo de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela

** e-mail: jeco@ula.ve*

RESUMEN

La poli(ε-caprolactona) (PCL) fue preparada a partir de la polimerización por apertura de anillo (ROP) iniciada con acetato de samario (III) (SmAc3). Se investigó el efecto de la relación molar monómero/iniciador (M/I) y el tiempo de reacción sobre la conversión y el peso molecular del polímero. Los materiales obtenidos fueron caracterizados. Los estudios cinéticos indicaron que la velocidad de polimerización es de primer orden con respecto a la concentración de la ε-caprolactona (ε -CL).

Palabras Claves: Acetato de Samario (III), polimerización por apertura de anillo, ε–caprolactona, poli(ε-caprolactona)

ABSTRACT

The poly(ε-caprolactone) (PCL) was prepared by ring-opening polymerization initiated with samarium acetate (III) (SmAc3). The effects of molar ratio of monomer/initiator and reaction time on the yield and the molecular weight were investigated. The polymers were characterized. Kinetics studies indicated that the polymerization rate is first-order with respect to monomer concentration.

Keywords: Samarium acetate, Ring-opening polymerization, ε–caprolactone, poyi(ε-caprolactone)

1. INTRODUCCIÓN

La polimerización por apertura de anillo de lactonas es actualmente un método muy atractivo para la preparación de poliésteres alifáticos, permitiendo a través de él sintetizar materiales poliméricos con altos pesos moleculares y distribuciones de masas moleculares estrechas (Dubois *et al.* [1], Agarwal y Puchner [2], Nakayama *et al.* [4]). La PCL y sus copolímeros, han suscitado mucho interés ya que, pueden ser utilizados en la obtención de biomateriales debido a propiedades tan preciadas como la biocompatibilidad y biodegradabilidad (Agarwal y Puchner [2]). En la síntesis de la PCL los iniciadores basados en tierras raras son los que han llamado más la atención en los últimos años de investigaciones, debido a su alta actividad catalítica y a que permiten un excelente control en la polimerización (Agarwal y Puchner [2], Shen *et al.* [3], Möller *et al.* [4]). En el presente trabajo se describe la polimerización de la ε-CL iniciada por el $SmAc_3$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

La ε -CL (*Aldrich Chemical Co.*) fue secada sobre hidruro de calcio durante 48 horas y luego destilada a presión reducida. El $SmAc_3$ (*Aldrich Chemical Co.*) fue secado a 100 °C por una hora antes de ser utilizado.

2.2. Polimerización

Las polimerizaciones se realizaron en masa, en un reactor de vidrio *pyrex* equipado con un agitador magnético. Al agregar las cantidades establecidas de monómero/iniciador se colocó en un baño de aceite termostatizado a 100 ºC. Los polímeros fueron aislados disolviéndolos en $CHCl_3$ para su posterior precipitación con metanol.

3. RESULTADOS Y DISCUCIÓN

3.1. Efecto de la relación molar CL/$SmAc_3$

Se estudió el efecto de la relación molar M/I, estableciéndose que la relación óptima para obtener una conversión a polímero más alta, fue de 428 mol/mol. También se determinó que a medida que aumenta la relación molar disminuye el valor de la masa molecular y su distribución se mantiene estrecha (ver Tabla 1).

©2014 Universidad Simón Bolívar

Tabla 1. Efecto de la de la relación molar M/I sobre la polimerización de la ε-CL.

M/I	*Conversión[a] (%)*	*Mnx10^{-3} [b] (Dalton)*	*Mwx10^{-3}[b] (Dalton)*	*Mw/Mn[b]*
107	68,23	12,67	17,44	1,38
214	70,88	14,43	19,39	1,34
428	80,23	11,15	13,50	1,21
856	29,34	9,83	11,21	1,14
1000	27,17	8,35	9,82	1,18

Temperatura de reacción 100 °C. Tiempo de reacción=36 h. [a]Basado en la cantidad inicial de ε-CL. [b]Determinado por SEC, medido en THF a 40°C.

3.2. Cinética de polimerización

La cinética de polimerización en masa de la ε-CL iniciada con $SmAc_3$ fue investigada por el método de medición en peso. La Figura 1 muestra la linealidad de cada una de las rectas obtenidas, indicando que la polimerización es de primer orden con respecto a la concentración de monómero.

3.3. Estudio cromatográficos

La Figura 2 muestra la evolución de los cromatogramas SEC en función del tiempo de reacción, y se puede observar que las curvas se desplazan hacia la región de mayor masa molecular (menor tiempo de retención). Todos los cromatogramas resultaron ser mononodales lo que indica que en el proceso de polimerización solo interviene una especie iniciadora. Además es posible observar que a tiempos de reacción superiores de 12 horas, ocurre un ensanchamiento en las curvas de distribución de pesos moleculares, sugiriendo la ocurrencia de reacciones secundarias o reacciones de degradación térmica de los poliésteres sintetizados, estos procesos de degradación son conocidos y ocurren principalmente en tiempos prolongados de reacción y a altas temperaturas (Vivas y Contreras [5]).

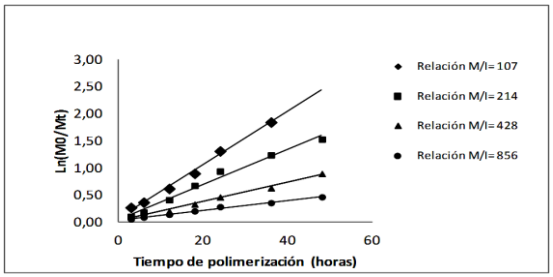


Figura 1. Cinética de polimerización de la ε-CL iniciada con $SmAc_3$ a 100 °C.

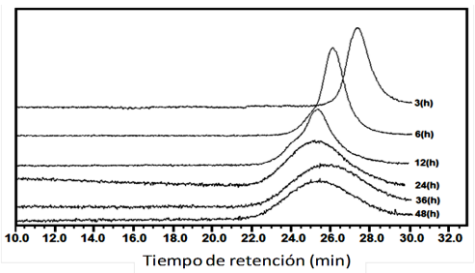


Figura 2. Evolución de las curvas de distribución de masas moleculares (SEC) con el tiempo de reacción (temperatura de reacción de 100 °C).

4. CONCLUSIÓN

El acetato de samario presentó una buena actividad como iniciador de la ROP de la ε-caprolactona, la cinética de polimerización fue de primer orden con respecto a la concentración de monómero. Los materiales poliméricos obtenidos presentaron una distribución de masas moleculares estrechas indicando un buen control del proceso de polimerización, Sin embargo, a temperaturas de reacción superiores a 125 °C y tiempos de reacción por encima de 24 horas, se observó un ensanchamiento en las curvas SEC indicando que bajo estas condiciones ocurren reacciones de degradación térmica.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos CDCHTA-ULA por el financiamiento de los proyectos C-1752 y C-1744.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Dubois Ph, Jacobs C, Jérôme R, Teyssié Ph. Macromolecules. 1991; 24 (9): 2266-2270.

[2] Agarwal S, Puchner M. Eur. Polym. J. 2002; 38 (12): 2365–2371.

[3] Shen Y, Shen Zh, Shen J, Zhang Y, Yao K. Macromolecules. 1996; 29 (10): 3441-3446.

[4] Möller M, Kånge R, Hedrick JL. J. polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2000; 38 (11): 2067-2074.

[5] Vivas M, Contreras J. Eur. Polym. J. 2003; 39 (1): 43-47.

©2014 Universidad Simón Bolívar