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

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLICAPROLACTONAS CÍCLICAS Y LINEALES

Miguel E. Córdova[1], Arnaldo T. Lorenzo[1], Alejandro J. Müller[1], Jessica Hoskin[2], Scott M. Grayson[2]*

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
2: Chemistry Department, Tulane University, New Orleans, USA.

** e-mail: amuller@usb.ve*

RESUMEN

Se realizó la caracterización térmica de varios homopolímeros de Policaprolactona cíclica y lineal. Se realizaron corridas estándar de calorimetría diferencial de barrido y cristalizaciones isotérmicas. Las transiciones térmicas de las PCL cíclicas ocurrieron a valores mucho mayores que en las lineales de igual peso molecular, la cinética de cristalización aumentó con el peso molecular del homopolímero y con respecto a las PCL lineales presento una diferencia considerable. Existe un efecto importante en los polímeros cíclicos que, al no poseer extremos de cadena, sus enredos de cadena y por tanto su viscosidad se ve reducida considerablemente, aumentando su cinética de cristalización y finalmente permitiendo mayor facilidad para promover cristales mucho más estable.

Palabras Claves: *Policaprolactona, Cíclicas, Caracterización Térmica, Cristalización.*

ABSTRACT

In this work, we present the thermal characterization of homopolymers of cyclic and linear Polycaprolactone. Standard differential scanning calorimetry and isothermal crystallization were made. The crystallization and melting temperatures of cyclic PCL occurred values much higher than in linear PCL at same molecular weight, kinetics of crystallization increased with molecular weight homopolymer and with respect to linear PCL present a considerable difference. There is a significant effect on cyclic polymers, not having chain ends, its entanglements and therefore its viscosity is reduced significantly, increasing the crystallization kinetics, promoting thicker crystals.

Keywords: *Polycaprolactone, Cyclic, Thermal Characterization, Crystallization.*

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han realizado una gran cantidad de estudios con polímeros cíclicos [1-7]. No muchas de ellos realizan comparaciones entre los polímeros lineales y cíclicos [1,5,7]. Hasta donde les concierne a los autores solo se encontró un estudio de comparación de cinéticas de cristalización realizado por Tezuka et al.[6] Donde se trabajó con Poli(Tetrahidrofurano) y se encontró que la cinética era mayor para los homopolímeros lineales que para los cíclicos. En este trabajo nosotros utilizamos PCL, sobre la cual no se encontró ningún estudio previo y cuya síntesis se muestra en otra publicación [8], para realizar un seguimiento de la cinética de cristalización y comportamiento térmico de las mismas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron tres PCL cíclicas de 2, 4.9 y 7.5 Kg/mol y dos PCL lineales de 2 y 7.5 Kg/mol. Estas se caracterizaron térmicamente utilizando un DSC Perkin Elmer Pyris Diamond, en una atmosfera de Nitrógeno. Todas las corridas se realizaron a 20°C/min. Se realizaron calentamiento y enfriamiento estándar y cristalizaciones isotérmicas.

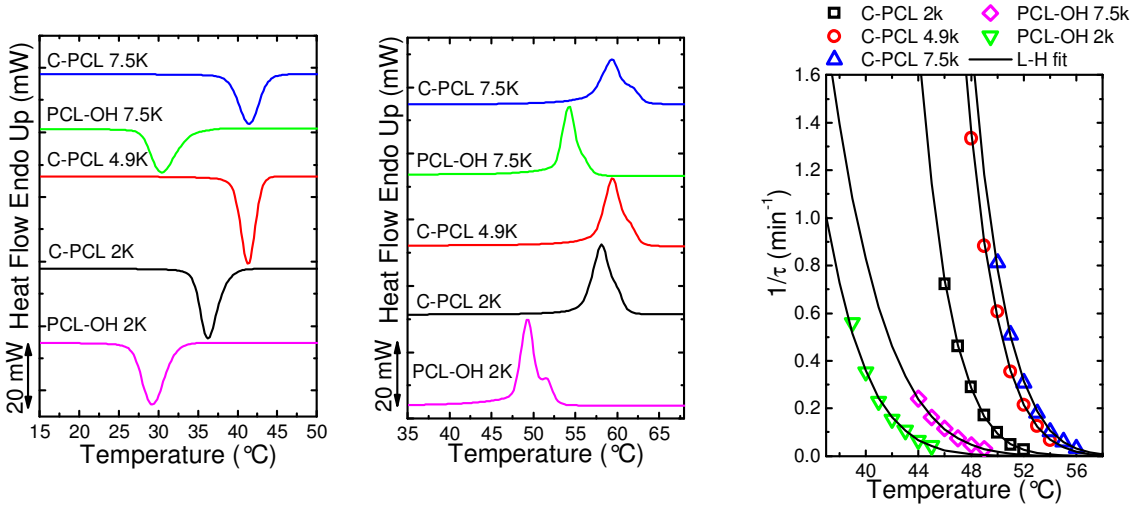
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 1 se presentan los resultados de los ensayos dinámicos de enfriamiento y calentamiento estándar obtenidos por DSC. Además se muestra como varia la velocidad de cristalización de las diferentes muestras en función de la temperatura a la que se realizó la cristalización isotérmica.

De los resultados de enfriamiento y calentamiento por DSC (Figura 1 a y b), se observa que los puntos de cristalización (T_c) y los puntos de fusión (T_m) de las PCL cíclicas son significativamente superiores a las presentadas por los homopolímero lineales, lo que implica que las PCL cíclicas son capaces de formar cristales

©2011 Universidad Simón Bolívar

mucho más estables. Sin embargo, la variación entre las temperaturas de fusión encontradas para las PCL cíclicas no son importantes, es decir que no hay una gran dependencia de esta con el peso molecular. Esto ha sido reportado antes para POE cíclico por Cooke et al.[9] Además, las fusiones de las muestras presentan bimodalidad debido a un proceso de reorganización durante el calentamiento. Esto se comprobó realizando ensayos de calentamiento luego de cristalizaciones lentas a 5°C/min (resultados no mostrados).
La diferencia en las velocidades de cristalización para las muestras cíclicas con respecto a las lineales son grandes, como se puede observar en la figura 1(c). En este rango de pesos moleculares, la cristalización está gobernada por el proceso de nucleación primario y secundario, por lo que la velocidad de cristalización aumenta con el peso molecular.



(A) (B) (C)

Figura 1. La caracterización térmica a través de DSC abarco corridas estándar (a) de enfriamiento y (b) calentamiento a una velocidad controlada de 20°C/min y a partir de los ensayos de cristalización isotérmicos se obtuvo la cinética de cristalización de todas las muestras (c).

Las diferencias en las T_c, T_m y velocidad de cristalización entre las PCL cíclicas y lineales creemos que se debe a la poca densidad de enredos moleculares presentes en la PCL cíclicas debido a la falta de extremos de cadena y la configuración colapsada de estas en el fundido [10.11]. Esta baja viscosidad permite que las cadenas tengan mayor movilidad en el fundido y puedan organizarse mas rápido y en configuraciones mas extendidas durante la cristalización.

4. REFERENCIAS

[1]. Semlyen, J., Cyclic Polymers; 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers; York; 2002.
[2]. Alberty, K. A., Hogen-Esch, T. E., Carlotti, S., Macromol. Chem. Phys. 2005; 205: 1035.
[3]. Kricheldorf, H. R., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2010; 48: 251.
[4]. Cooke, J., Viras, K., Yu, G.-E., Sun, T., Yonemitsu, T., Ryan, A. J., Price, C., Booth, C., Macromolecules 1998; 31: 3030.
[5]. Bielawski, C. W., Benitez, D., Grubbs, R. H., Science 2002; 297: 2041.
[6]. Tezuka, Y., Ohtsuka, T., Adachi, K., Komiya, R., Ohno, N., Okui, N., Macrom. Rapid Comm. 2008; 29: 1237.
[7]. Lee, K. S., Wegner, G., Hsu, S. L., Polymer 1987; 28: 889.
[8]. Hoskins, J., Grayson, S., Macromolecules 2009; 42: 6406.
[9]. Cooke, J.; Viras, K.; Yu, G.-E.; Sun, T.; Yonemitsu, T.; Ryan, A. J.; Price, C.; Booth, C. Macromolecules 1998, 31, 3030.
[10]. Hur, K.; Winkler, R. G.; Yoon, D. Y. Macromolecules 2006, 39, 3975-3977.
[11]. Suzuki, J.; Takano, A.; Matsushita, Y. J. Chem. Phys. 2008, 129, 034903.

©2011 Universidad Simón Bolívar