

Aspectos de la polimerización bajo irradiación microonda de ϵ -caprolactona, usando hidruro de sodio como iniciador

Aspects of the polymerization by microwave irradiation of ϵ -caprolactone, using sodium hydride as initiator

Contreras, Jesús Miguel* y Sifontes, Jackson Javier

Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

*jeco@ula.ve

Resumen

La poli(ϵ -caprolactona) (PCL) fue sintetizada de forma efectiva mediante la polimerización por apertura de anillo asistida por microonda de la ϵ -caprolactona (CL). Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un horno microonda usando hidruro de sodio (NaH) como iniciador. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía de ^1H -RMN y cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Se variaron las condiciones de reacción (porcentaje de potencia del horno, tiempo de irradiación y relación monómero a iniciador) con la finalidad de determinar su efecto sobre la conversión de CL y sobre los pesos moleculares de los polímeros obtenidos. Los resultados indicaron que el NaH inicia la polimerización bajo irradiación microonda de la CL, observándose que las características moleculares de los PCL obtenidos dependen fuertemente de las condiciones de reacción. De esta manera se pudo establecer que las conversiones y el peso molecular más altos fueron obtenidos cuando la mezcla de reacción fue irradiada durante 15 min usando una potencia de 50%, usando la relación molar de CL a NaH de 20 mol/mol. Tanto la conversión de CL como los pesos moleculares de los poliésteres sintetizados mediante irradiación microonda fueron más altos que aquellos producidos por el método convencional de calentamiento.

Palabras clave: Irradiación microonda, polimerización por apertura de anillo, ϵ -caprolactona, hidruro de sodio, pol(ϵ -caprolactona).

Abstract

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) was synthesized successfully by microwave-assisted ring opening polymerization of ϵ -caprolactone (CL). The polymerizations were carried out in a microwave oven using sodium hydride (NaH) as initiator. All polymers obtained were characterized by ^1H -RMN spectroscopy and size exclusion chromatography (SEC). The effects of different percentages of power levels, irradiation time and NaH concentration on the CL conversion and on the molecular weight of the polymers obtained were analyzed. The results indicated that NaH induces polymerization under microwave irradiation of CL, and it could be observed that the molecular characteristics of PCL produced, vary according to the conditions under which the reaction takes place. So it could be established that highest conversion and molecular weight were obtained when the reaction mixture was irradiated for 15 min at level power of 50%, using the molar ratio CL to NaH of 20 the mol/mol. Both the molecular weight of the resulting polymer and CL conversion produced by the microwave method were higher than those produced by the conventional heating method.

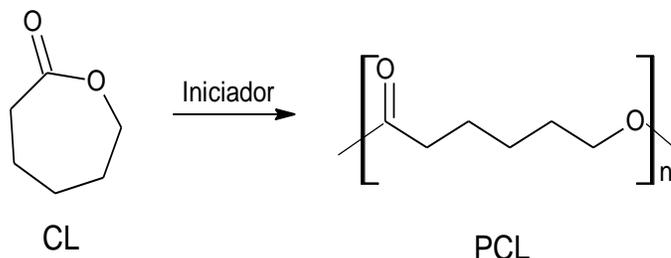
Key words: Microwave irradiation, ring opening polymerization, ϵ -caprolactone, sodium hydride, poly(ϵ -caprolactone).

1 Introducción

La Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es uno de los poliésteres alifáticos, que en los últimos años, ha atraído gran interés por parte de los investigadores en el área de los materiales poliméricos. Dicha importancia radica en el hecho de que es

un polímero biodegradable, biocompatible y además es miscible con otros polímeros. También es un polímero semicristalino, flexible, con bajo punto de fusión (60 °C) y baja temperatura de transición vítrea (-60 °C), además posee buena solubilidad en solventes orgánicos. Por otro lado la PCL posee una alta hidrofobicidad y cristalinidad, lo que ha

limitado sus aplicaciones médicas. Su tiempo de degradación varía de acuerdo a su peso molecular, cristalinidad y morfología (Yoshida y Osawaka, 1997). La PCL se obtiene a partir del monómero de la caprolactona (CL) que es una



de las lactonasmás ampliamente usada en la síntesis de poliésteres biodegradables (Kricheldorf y Rost, 2005)), por medio de un mecanismo de polimerización por apertura de anillo tal como se muestra en el esquema 1.

En general, la síntesis de este tipo de polímeros (poliésteres alifáticos), se ha llevado a cabo principalmente con compuestos organometálicos como iniciadores (Bezwada y col., 1993; Bezwada y col., 1995). Sin embargo, el uso de estos iniciadores en la producción de materiales con aplicaciones médicas (suturas, prótesis, apósitos) ha sido controversial, dada la alta toxicidad de algunos de los residuos metálicos que pueden quedar en los polímeros sintetizados los que resultan prácticamente imposibles eliminar completamente de los mismos (Schwach y col., 1997). Por ejemplo, cuando se usan compuestos organoestañosos como iniciadores de la polimerización, los implantes obtenidos con estos materiales introducidos al cuerpo humano, se ha observado que los compuestos de estaño penetran lentamente dentro del torrente sanguíneo. Estos compuestos, son altamente neurotóxicos (Levis, 1992; Salanki y col., 2000) y dañinos para la estructura celular del ADN (De matos y col., 2000).

Para resolver este problema, se han usado otros iniciadores con menos toxicidad, principalmente compuestos de zinc (Kreiser-Saunders y col., 1998; Bero y col., 1993; Schwach y col., 1996). El uso de metales presentes en el cuerpo humano en grandes cantidades relacionados con el metabolismo, tales como magnesio (Kricheldorf y Lee, 1995), calcio y sodio, podría ser de interés. Es por ello que en este trabajo se utilizará hidruro de sodio (NaH) como iniciador, ya que este metal puede removerse completamente del material sintetizado y además no produce reacciones adversas en el organismo humano. El NaH induce la polimerización aniónica de lactonas, en la que está involucrado un iónalcóxico terminal de la cadena como especie propagadora de la reacción (Monsalve y col., 2010). Sin embargo, estas reacciones de polimerización ocurren en tiempos relativamente largos bajo calentamiento convencional (Liu y col., 2005; Vivas y col., 2003; Vivas y col., 2003; Contreras y col., 2006; Monsalve y col., 2010). En el campo de la química el calentamiento mediante radiación microondas ha sido incluido dentro de los métodos de la “química verde” (Barbier-Baudry y col., 2003; Zhang y col., 2007) y es totalmente diferente al método convencional de calentamiento, teniendo las ventajas de ser más rápido, eficiente y más selectivo (Liu y col., 2004; Taylor y col., 2005). En la química

macromolecular, ha sido usado en la síntesis y procesamiento de los polímeros; en este sentido la radiación microondas se ha utilizado para varias reacciones de polimerización tales como policondensación, polimerización por adición y polimerización por apertura de anillo (Kricheldorf y col., 1985; Bogddal y col., 2003; Zong y col., 2003; Wiesbrock y col., 2004; Zhang y col., 2007).

En trabajos previos, desarrollados en el grupo de polímeros, se han estudiado las polimerizaciones de diferentes lactonas en presencia de diferentes sistemas de iniciación bajo métodos de calentamiento convencionales, usando diferentes sistemas de iniciación. Sin embargo, el proceso de polimerización resulta relativamente lento, si se toma en cuenta que los tiempos de reacción utilizados oscilan, entre 4 a 96 h (Vivas y col., 2003; Vivas y col., 2003; Contreras y col., 2006; Monsalve y col., 2010). Por otra parte, en algunos trabajos realizados por otros autores se ha reportado el uso del calentamiento bajo irradiación microondas para polimerizar lactonas en presencia de diferentes sistemas de iniciación, el cual resultó un método más rápido y eficiente (Fang y col., 2000; Barbier-Baudry y col., 2003; Liao y col., 2003; Yu y Liu, 2004; Zhang y col., 2007; Liu y col., 2005; Liao y col., 2008). Sin embargo, pese al gran número de trabajos publicados en este campo, no se tiene conocimiento del uso del NaH como iniciador de la polimerización por apertura de anillo de la CL, asistida por microondas. Por este motivo, en este trabajo se planteó la síntesis de la PCL usando NaH como iniciador usando un horno de microonda multimodal (Taylor y col., 2005). Los efectos de la relación molar CL/NaH y de los parámetros del horno microonda sobre la polimerización fueron investigados detalladamente.

2 Parte experimental

Materiales: La ϵ -Caprolactona. (CL) (Aldrich) se dejó secar sobre hidruro de calcio (CaH_2) durante 24 horas y luego se destiló fraccionadamente a presión reducida (82°C a 4 mmHg). El proceso se repite una vez y la fracción recogida se almacenó en atmósfera inerte de nitrógeno bajo refrigeración. El iniciador (NaH), CHCl_3 y CH_3OH fueron empleados sin purificación previa.

Equipo microonda: Un horno microonda multimodal (LG MS-0746T) de 2,45 GHz con una máxima potencia de salida de 700 W fue usado en este estudio. La potencia de salida del horno, puede regularse a 10 diferentes niveles mediante ciclos apagado-encendido.

Polimerización asistida por microonda: Las cantidades previamente establecidas de CL y NaH fueron introducidas en un reactor de vidrio Pyrex. La mezcla fue purgada con un flujo de nitrógeno de alta pureza durante 30 min con la finalidad de remover humedad u oxígeno presentes en el tubo de reacción. Se tapa el reactor y posteriormente la mezcla de reacción se sometió a irradiación microonda al nivel de potencia requerida durante un tiempo predeterminado. Después de completar el tiempo de irradiación el producto fue disuelto en CHCl_3 y precipitado en CH_3OH . El precipitado se filtró y se secó bajo vacío a temperatura ambiente.

Polimerización por calentamiento convencional: La síntesis de PCL vía calentamiento convencional usando NaH como iniciador, se llevó a cabo en un baño de aceite a 90 y 130° cusando diferentes tiempos de reacción. El proceso de aislamiento y purificación de los polímeros obtenidos, fue idéntico al usado en la síntesis asistida por microondas.

Caracterización: Los espectros ^1H -RMN se registraron en un espectrómetro RMN Bruker, modelo Advance DRX 400MHz, usando cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente. Los pesos moleculares y los índices de polidispersidad se determinaron mediante SEC en un equipo GPC marca Waters, modelo 150 CV equipado con detectores de índice de refracción y viscosimetría, acoplado a un computador marca Compaq, con el cual, se realizan los cálculos usando un programa llamado Milenium 32. Las medidas fueron realizadas en THF a 40°C usando muestras patrones de poliestireno para calibrar las columnas.

3 Resultados y Discusión

La estructura química de los precipitados resultantes fue caracterizada por ^1H -RMN, y la Fig. 1 muestra a manera comparativa los espectros de la CL y de una de los productos obtenidos. La asignación de las señales se hizo en base a lo reportado (Contreras y col., 2003; Liao y col., 2003), y ello permite verificar que los polímeros obtenidos fueron efectivamente PCL

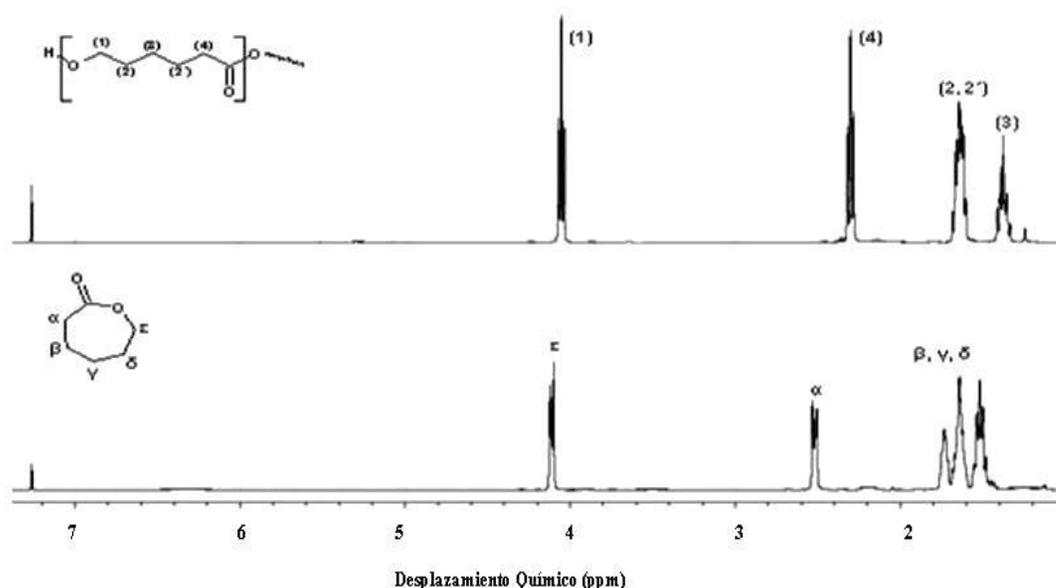


Fig. 1: Espectros ^1H -RMN del monómero y de la PCL sintetizados

Efecto térmico de la energía de microondas sobre la ϵ -caprolactona

Las características del calentamiento de ϵ -caprolactona bajo irradiación de microondas fueron investigadas en dos niveles de porcentajes de potencias distintos del horno de

microondas (50 y 100%) de 700W, con 1 mL de ϵ -CL sin el uso de iniciador ni atmosfera inerte, todo esto para observar el comportamiento térmico del monómero frente a las microondas. La evolución de la temperatura del monómero en función del tiempo de irradiación es mostrada en la Fig. 1

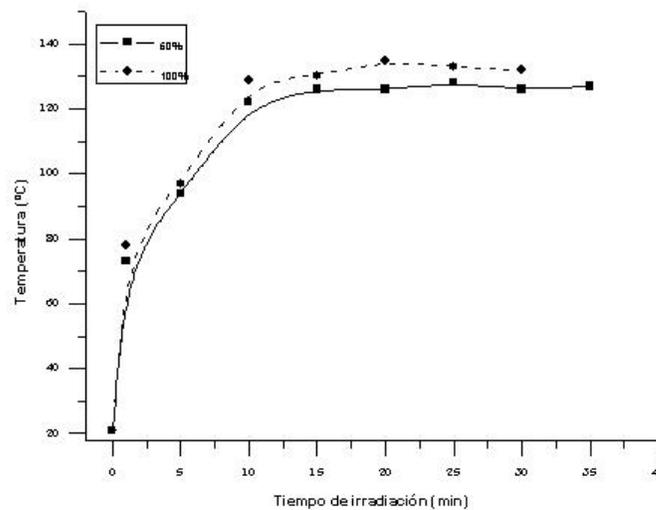


Fig. 2: Evolución de la temperatura generada por la irradiación microondas sobre la ϵ -caprolactona en función del tiempo de exposición

Independientemente del nivel de potencia del horno microondas usada, la temperatura del monómero incrementa fuertemente (desde 18°C hasta 75°C) cuando este es irradiado por un tiempo de 1 min. Después de este período la temperatura de las muestras aumenta lentamente y de manera constante hasta los 10 min, luego de lo cual la temperatura del monómero parece auto-regularse en torno a un valor constante (aproximadamente 130°C). Esto estaría indicando que a tiempos de exposición mayores de 10 min se establece el equilibrio térmico (Liao y col., 2002; Liao y col., 2003). Por otra parte, ningún producto polimérico fue obtenido lo que indica que efectivamente el NaH actúa como iniciador de la polimerización por apertura de anillo de la

CL.

Efecto del nivel de potencia del horno sobre la polimerización asistida por microondas de la ϵ -caprolactona

El análisis del efecto del nivel de potencias del microondas sobre los rendimientos y los pesos moleculares de los polímeros obtenidos, se llevó a cabo variando los porcentajes de potencia entre 10% y 100%, usando como tiempo de irradiación 30 min y la relación molar monómero a iniciador de 20 mol/mol. La evolución tanto de las conversiones de CL como de los pesos moleculares (M_w), en función del nivel de potencia programado es mostrada en la fig. 2.

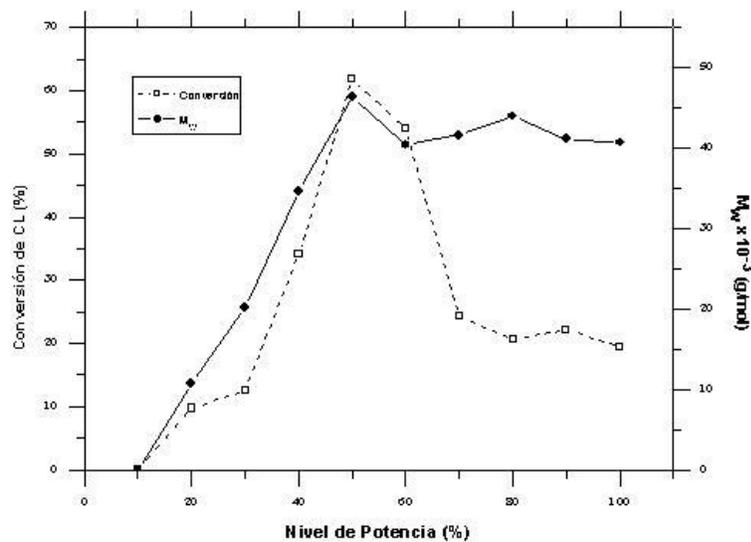


Fig. 3: Evolución de la conversión de monómero a polímero y del peso molecular en función de la potencia

Como se puede observar, tanto la conversión de CL a PCL como M_w , dependen fuertemente del porcentaje de po-

tencia programado para realizar la polimerización. Ambos parámetros, alcanzan un valor máximo a una potencia del 50% (68 % y 46.000 g/mol). Al seguir incrementándose el nivel de potencia se observa una disminución progresiva de ambas características, hasta alcanzar valores aproximadamente constantes, en torno al 21% de conversión y 42.000 g/mol de peso molecular. Este comportamiento, puede atribuirse a que a porcentajes de potencias superiores al 50%, el tiempo efectivo de exposición (t_e) está por encima de 15 min, tiempo en el que de acuerdo con la fig. 1 la mezcla de reacción ha alcanzado el equilibrio térmico; es decir una temperatura aproximadamente constante de 130 °C, de manera tal que tanto la conversión de CL a PCL y M_w tenderían a alcanzar un valor constante. Por otra parte, la dismi-

nución en la conversión y de M_w a porcentajes de potencia mas altos de 50 %, podría relacionarse con el hecho de que muchos monómeros con sustituyentes polares como el carbonilo en el caso de la CL, sufren reacciones colaterales indeseadas con el iniciador y los aniones propagantes, tales como reacciones de intercambio intramolecular e intermolecular (Balsamo y col., 1996; Contreras y col., 2003).

Efecto de la relación molar monómero a iniciador (CL/I) sobre la polimerización asistida por microonda de la CL

La tabla 1 muestra los resultados de conversión de CL a PCL y los pesos moleculares obtenidos cuando se varió la relación molar CL/I entre 10 y 40 mol/mol.

Tabla 1: Polimerización de CL usando diferentes relaciones molares CL/I^(a)

CL/I (mol/mol) ^(b)	Conversión (%) ^(c)	$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol) ^(d)	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^(d)	IPD ^(d)
10	49,30	19,69	16,33	1,20
20	61,75	46,42	35,18	1,32
30	2,17	15,89	13,53	1,17
40	0,00	---	---	---

(a) nivel de potencia: 50%; tiempo de irradiación programado (t_p): 30 min (t_e : 15 min). (b) Relación molar CL/NaH. (c) Conversión de CL a PCL obtenida en base a la cantidad de monómero inicial. (d) Pesos moleculares número promedio (M_n); pesos moleculares peso promedio (M_w) e índice de polidispersidad (IPD) obtenidos mediante SEC en THF a 40°C.

Para valores de CL/I entre 10 y 20, se observa un incremento de la conversión y del peso molecular con el aumento de la relación molar CL a NaH. Por el contrario, para CL/I mayores a 20 ambos parámetros decrecen al aumentar la relación molar. Este comportamiento, puede atribuirse a que a medida que disminuye la concentración de iniciador también disminuye la velocidad del proceso de polimerización, lo que estaría indicando que el iniciador participa en el extremo activo de la cadena en crecimiento (Maeda y col., 1997; Contreras y col., 2003; Contreras y col., 2006). En la relación molar CL/I= 20, estos dos efectos opuestos parecen

balancearse, y tanto las conversiones a polímero como los pesos moleculares, muestran un máximo.

Efecto del tiempo de irradiación sobre la polimerización asistida por microondas de la CL

La polimerización usando la relación molar CL/I de 20 y al nivel de potencia de 50%, fue monitoreada a intervalos de tiempo efectivos de irradiación, comprendidos entre 1 a 30 min. La evolución de ambas características moleculares (conversión y M_w) es mostrada en la Fig. 3.

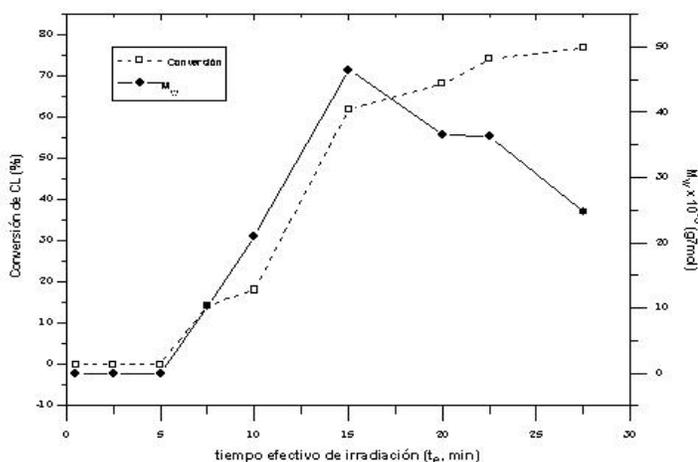


Fig. 4: Efecto del tiempo efectivo de irradiación (t_e) sobre las conversiones de CL a PCL y sobre los pesos moleculares de los PCL obtenidos

Como se puede observar, la reacción parece transcurrir en tres períodos. Un primer período, que se extiende hasta los cinco minutos, el cual puede considerarse como período de inducción ya que no se obtiene PCL. Este es seguido por un período más rápido hasta un tiempo de 15 min con una conversión de 61 %. En la etapa final de la reacción de polimerización la velocidad de reacción decrece drásticamente, lo que podría estar relacionado en primer lugar con el hecho de que a $t_c > 15$ min la mezcla de reacción ha alcanzado el equilibrio térmico (fig. 1) y en segundo lugar con el aumento de la viscosidad del medio de reacción a medida que la reacción de polimerización progresa, lo que provoca

una insuficiente difusión del monómero y de las especies activas en crecimiento en el medio de reacción (Dunsing y Kricheldorf, 1988; Contreras y col., 2003, Contreras y col., 2006,). Los cromatogramas SEC presentados en la fig. 4, muestran que entre 7,5 min y 15 min los pesos moleculares aumentan gradualmente y después de 20 min, estos disminuyen. Este comportamiento indica que a $t_c > 15$ min los polímeros obtenidos podrían estar sufriendo procesos de transesterificación intramolecular (reacciones de backbiting) con la consecuente formación de oligómeros cíclicos y disminución en los pesos moleculares (Vivas y col., 2003, Contreras y col., 2006).

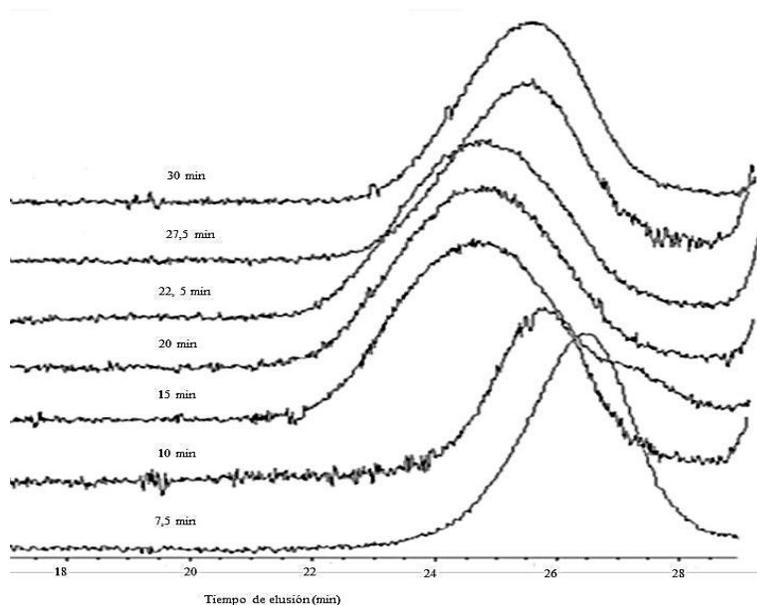


Fig. 4: evolución de los cromatogramas SEC con el tiempo de irradiación efectivo (t_c)

Comparación de la polimerización bajo irradiación microonda y en un baño de acetite

Con fines comparativos, se llevaron a cabo dos experimentos de polimerización en los que una mezcla de reacción (CL/I=20) fue sometida a calentamiento convencional usando un baño de aceite regulado a 90 °C y otro a 130 °C. En ambos casos, la mezcla fue monitoreada a los 30 y 60 min, sin observarse cambios en la viscosidad o en el color del medio de reacción. Además se pudo observar el NaH

adherido a las paredes del reactor de polimerización. Ambos hechos estarían indicando que a estos tiempos de reacción no ocurre la polimerización; y que tal como pudo observarse en un trabajo previo se requiere de 6 días de reacción para que se obtengan conversiones de CI y M_w , aceptables (Monsalve et al., 2010). Esto pone en evidencia la mayor eficiencia del método de calentamiento bajo irradiación microondas respecto al método de calentamiento convencional para llevar a cabo este tipo de polimerizaciones.

Tabla 2: Cuadro comparativo de la polimerización de CL bajo irradiación microondas y bajo calentamiento convencional

Tipo de calentamiento	Conversión (%) ^(c)	Tiempo (min)	$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol) ^(d)	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^(d)	IPD ^(d)
Microonda ^(a)	61,75	30	46,42	35,18	1,32
Convencional ^(b)	87,00	8280	44,21	32,21	1,37

(a) Porcentaje de potencia: 50%; CL/I: 20 mol/mol. (b) Tr: 130 °C; CL/I: 20 mol/mol. (c) Conversión de CL a PCL obtenida en base a la cantidad de monómero inicial. (d) Pesos moleculares número promedio (M_n); pesos moleculares peso promedio (M_w) e índice de polidispersidad (IPD) obtenidos mediante SEC en THF a 40 °C

3 Conclusiones

La polimerización por apertura de anillo de la CL asistida por microondas usando NaH como iniciador se realizó de forma efectiva, pudiéndose observar que los diferentes parámetros experimentales (potencia del horno, tiempo de irradiación y relación molar CL/I) influyen fuertemente en el curso de la reacción. De esta forma, las conversiones de CL a PCL y los M_w alcanzan un máximo al 50% de potencia del horno microondas y a potencias mayores ambas características decrecen. Las conversiones aumentan con el tiempo de irradiación, sin embargo tiempos de irradiación mayores a 15 min causan procesos de degradación térmica (incremento en la proporción de reacciones de intercambio inter- e intramolecular) en la cadena polimérica con la consecuente disminución de M_w .

La polimerización asistida por microondas resultó ser mucho más rápida en comparación con la polimerización realizada bajo condiciones de reacción similares, usando el método de calentamiento convencional con un baño de aceite.

Agradecimiento

Se agradece el financiamiento otorgado por el CDCH-TA-ULA por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de investigación a través del proyecto C-1752-11-08-B.

Referencias

Balsamo V; Von Gyldenfeldt F, Stadler R, 1996, Synthesis of SBC, SC, and BC block copolymers based on polystyrene (S), polybutadiene (B) and crystallizable poly(ϵ -caprolactone) (C) block. *Macromolecular Chemistry and Physics*; vol. 197, pp. 1159-1169.

Barbier-Baudry D, Brachais L, Cretu A, Gattin R, Loupy A, Stuerge D, 2003, Synthesis of polycaprolactone by microwave irradiation-an interesting route to synthesize this polymer via green chemistry. *Environmental Chemistry Letters*; Vol. 1, pp. 19-23.

Bero M, Kasperczyk J, Adamus G, 1993, Coordination polymerization of lactide, 3. Copolymerization of L,L-lactide and ϵ -caprolactone. *Macromolecular Chemistry and physics*; Vol. 194, pp. 907-912.

Bezwada R, Jamiolkowski D, Shalaby S, 1993, U.S Patent 5; pp. 133; 739.

Bezwada R, Jamiolkowski D, Agarwal V, Persivale J, Trenka-Benthin S, Ernetta M, Suryadevara J, Yang A, Liu S, 1995, Monocryl suture, a new ultra-pliable absorbable monofilament suture. *Biomaterials*; Vol. 16, pp. 1141-1148.

Bogdal D, Penczek P, Pieliowski J, Prociak A, 2003, Microwave assisted synthesis, crosslinking and processing of polymeric materials. *Advances in Polymer Science*; Vol 163, pp. 193-263.

Contreras J, Dávila D, 2006, Ring-opening copolymerization of L-lactide and ϵ -caprolactone initiated by diphenylzinc. *Polymer International*; Vol. 55, pp. 10049-1056.

De Matos J, Dantas F, Bezerra R, Bernardo-Filho M, Cabral-Neto J, Lage C, Leitão A, Caldeira A, 2000, Damage induced by stannous chloride. *Toxicology Letter*; Vol. 116, pp. 159-163.

Fang X, Huang SJ, Scola DA, 1998, Ring opening polymerization via microwave irradiation. *Polymer Materials Science & Engineer*; Vol. 79; pp. 518-519.

Fang X, Simone CD, Vaccaro E, Huang SJ, Scola DA, 2002, Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam and ϵ -caprolactone via microwave irradiation. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*; Vol. 40; pp. 2264-2275.

Kreiser-Saunders I, Kricheldorf HR, 1998, Poly lactones, 39. Zn lactate-catalyzed copolymerization of L-lactide with glycolide or ϵ -caprolactone. *Macromolecular Chemistry and Physics*; Vol. 199; pp. 1081-1087.

Kricheldorf HR, Mang T, Jonté T, 1985, Poly lactones, 2. Copolymerization of glycolide with β -propiolactone, γ -butyrolactone or δ -valerolactone. *Macromolecular Chemistry and physics*; Vol. 186; pp. 955-976.

Kricheldorf HR, Lee S, 1995, Poly lactones: 32. High-molecular-weight poly lactides by ring-opening polymerization with dibutylmagnesium or butylmagnesium chloride. *Polymer*; Vol. 36, pp. 2995-3003.

Kricheldorf HR, Rost S, 2005, A-B-A triblock and multi-block copolyesters prepared of ϵ -caprolactone, glycolide and L-lactide by means bismuth subsalicylate. *Polymer*; Vol. 46; pp. 3248-3256.

R. Levis; 1992, Sax's Dangerous properties of Industrial Materials. 8th Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York.

Liao LQ, L. Liu J, Zhang C, He F, Zhuo RX, Wan K, 2002, Microwave-assisted ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*; Vol. 40; pp. 1749-1755.

Liao LQ, Liu LJ, Zhang C, He F, Zhuo RX, 2003, Heating characteristics and polymerization of ϵ -caprolactone under microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 90; pp. 2657-2664.

Liao LQ, Liu LJ, Zhang C, Gong Sh, 2008, Preparation of poly(trimethylene carbonate)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(trimethylene carbonate) triblock copolymers under microwave irradiation. *Reactive & Functional Polymers* Vol. 68; pp. 751-758.

Liu L, Li Y, Fang Y, Chen L, 2005, Microwave-assisted graft copolymerization of ϵ -caprolactone onto chitosan via phthaloyl protection method. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 60, pp. 351-356.

Monsalve M, Contreras JM, Laredo E, López-Carrasquero F, 2010, Ring-opening copolymerization of β -butyrolactone and ϵ -caprolactone using sodium hydride as initiator. *Express Polymer Letters*, Vol. 4(7), pp. 431-441.

Maeda Y, Nakayama A, Kawasaki N, Hayashi K, Aiba S, Yamamoto N, 1997, Ring-opening copolymerization of

- succinic anhydride with ethylene oxide initiated by magnesium diethoxide. *Polymer*, Vol. 38, pp. 4719-4725.
- Salanki Y, Dèri Y, Platokhin A, Sh-Rozsa K, 2000, The neurotoxicity of environmental pollutants: the effects of tin (Sn²⁺) on acetylcholine induced currents in greater pond snail neurons. *Neuroscience Behavioral physiology*; Vol. 30; pp. 63-73.
- Schwach G, Coudane J, Engel R, Vert M, 1997, More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. *Journal of Polymer science, Part A: Polymer Chemistry*; Vol. 35; pp. 3431-3440.
- Song Y, Liu LJ, Weng XC, Zhuo RX, 2003, Acid-initiated polymerization of ϵ -caprolactone under microwave irradiation and its application in the preparation of drug controlled release system. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*; Vol. 14; pp. 241-53.
- Schwach G, Coudane J, Engel R, Vert M, 1996, Zn lactate as initiator of D,L-lactide ring-opening polymerization and comparison with Sn octoate. *Polymer Bulletin*; Vol. 37; pp. 771-776.
- Taylor M, Atri BS, Minhas S, Bisht P; Development in microwave chemistry. *Evaluate serve analysis web site*. 2005, Se encuentra en http://www.rsc.org/images/evaluate_serve_tcm18-16758.pdf. Fecha de consulta: 23 septiembre 2012.
- Vivas M, Contreras J, 2003, Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by diphenylzinc. *European Polymer Journal*; Vol. 39, pp. 43-47.
- Vivas M, Mejías N, Contreras J, 2003, Ring-opening polymerization of lactones initiated by diphenylzinc-coinitiator systems. *Polymer International*; Vol. 52, pp. 1005-1009.
- Wiesbrock F, Hoogenboom R, Ulrich S, 2004, Microwave-assisted polymer synthesis: state-of-the-art and future perspectives. *Macromolecular Rapid Communications*; Vol. 25; pp. 1739-1764.
- Yoshida E, Osawaka Y, 1998, Synthesis of poly(ϵ -caprolactone) with stable nitroxil radical as an end-functional group and its application to a counter radical for living radical polymerization. *Macromolecules*; Vol. 31; pp. 1446-1453.
- Yu ZJ, Liu LJ, 2004, Effect of microwave energy on chain propagation of poly(ϵ -caprolactone) in benzoic acid-initiated ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp. 2213-2220.
- Zhang Ch, Liao LQ, Gong Sh, 2007, Microwave-assisted synthesis of PLLA-PE-PLLA triblock copolymers. *Macromolecular Rapid Communications*; Vol. 28, pp. 422-427.
- Zhang Ch, Liao LQ, Gong SQ, 2007, Recent development in microwave-assisted polymerization with a focus on ring-opening polymerization. *Green Chemistry*; Vol. 9(4), pp. 303-314

Recibido: 28 de septiembre de 2012

Revisado: 18 de enero de 2013

Contreras, R Jesús Miguel: Licenciado en Química, Universidad de Los Andes. Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid.

Sifontes, Jackson: Licenciado en Química, Universidad de Los Andes. Correo electrónico: jackson379@hotmail.com.

