

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS EN LA FORMACIÓN DE COMPOSITOS DE LA  
POLI ( $\epsilon$ -CAPROLACTONA)**

**DAVID PUENTES CASTILLO**

**JESÚS ANTONIO TINOCO ROMERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS EN LA FORMACIÓN DE COMPOSITOS DE LA  
POLI ( $\epsilon$ -CAPROLACTONA)**

**DAVID PUENTES CASTILLO**

**JESÚS ANTONIO TINOCO ROMERO**

**Trabajo presentado como requisito para**

**Optar al título de Ingeniero Químico.**

**Director**

**Gustavo Emilio Ramírez Caballero**

**Ingeniero Químico Ph.D**

**Codirectores**

**Carolina Ardila Suárez**

**Ingeniera Química MS.C**

**Álvaro Ramírez García**

**Ingeniero Químico Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2015**

## DEDICATORIA

*Dedico este logro alcanzado a los seres más importantes de mi vida y a todas aquellas personas que me acompañaron durante esta meta:*

*A nuestro amado Padre Celestial y nuestro señor Jesucristo por su infinito amor, que mediante bendiciones y enseñanzas perfilan nuestras vidas hacia la felicidad eterna en ese maravilloso plan de aprendizaje llamado "Vida".*

*A mis Padres David y Yolanda, quienes con su amor, esfuerzo y dedicación; han sido partícipes de cada proyecto y este también es su logro.*

*A mi hermanita Tatiana y a mi Tía María del Tránsito por sus constantes cuidados y entera preocupación por mi bienestar día a día.*

*A mi hermosa y amada novia Saray, quien ha sido mi apoyo durante toda esta etapa de mi vida alegrando mis días difíciles con su bella sonrisa.*

*A mi compañero Jesús por su amistad, esfuerzo y dedicación en este proyecto.*

*David Puentes Castillo*

*"Joca en el piano principalmente lo que te guste, aunque no te lo asignen. Esa es la mejor manera de aprender, cuando estás haciendo algo con tal disfrute que no te das cuenta de que el tiempo pasa"*

## DEDICATORIA

*“Dad gracias en todo, porque esta es la voluntad de Dios para vosotros en Cristo Jesús.” 1 Tesalonicenses 5:18*

*En momentos como estos no alcanzan las palabras para agradecer y dedicar a todas aquellas personas que me acompañaron durante esta experiencia.*

*A mi Dios, autor y consumidor de todo, quien ha sido mi padre, mi madre, mi hermano y amigo, que me dio la oportunidad de vivir esta aventura.*

*A la mujer que se merece todo en mi vida, quien siempre confió en mí, que me formó y me enseñó a ser hijo, estudiante y siervo; y aunque ya no está conmigo, todo lo que haga siempre tendrá una parte de ella, gracias Madre.*

*A mi Padre y mi Hermana quienes han sido un gran apoyo y una fuerza incommensurable para el cumplimiento de este logro.*

*A mis amigos Arley, Angel, Leonardo y Maher, porque con ellos aprendí lo fuerte e importante que puede llegar a ser el valor y el poder de la amistad.*

*A David, quien ha sido mi compañero y amigo de aventuras.*

*Jesús A. Tinoco Romero*

*“Chu”*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores del presente trabajo desean realizar los siguientes agradecimientos:

A la Universidad Industrial de Santander, nuestra Alma Mater, por la formación integral que nos brindó y las experiencias que nos permitió vivir.

A la Escuela de Ingeniería Química, su claustro de profesores y personal profesional de apoyo, por la excelente formación que nos otorgaron y la calidez con la que nos permitieron crecer junto a ellos.

Al profesor Gustavo E. Ramírez, director del grupo de investigación de polímeros, por la confianza mostrada durante el desarrollo del presente trabajo, por sus consejos, orientaciones y dedicación.

A la magíster Carolina Ardila por todo el tiempo dedicado a nuestra orientación, por las geniales ideas para el desarrollo de este trabajo y por el compañerismo que nos brindó en la convivencia dentro del laboratorio.

A los miembros del Grupo de Investigación de Polímeros, Diana, Belkys, Camilo y demás compañeros, por los lazos de amistad que nos permitieron formar junto a ellos y por realizar la convivencia del laboratorio una de las mejores experiencias vividas dentro de nuestro tiempo como estudiantes.

## TABLA DE CONTENIDO

pág.

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>16</b>
<b>1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>23</b>
<b>1.1 REACTIVOS Y MATERIALES.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO .....</b>	<b>23</b>
<b>1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>24</b>
1.3.1 Polimerización de $\epsilon$ -Caprolactona.....	24
<b>1.4 CARACTERIZACIÓN DE LA PCL .....</b>	<b>25</b>
1.4.1 Espectrometría de masas (SM).....	25
1.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	25
1.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	26
1.4.4 Análisis mecánico (DMA) .....	26
<b>1.5 REALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES .....</b>	<b>26</b>
<b>2. RESULTADOS Y ANALISIS .....</b>	<b>28</b>
2.1 Espectrometría de masas (MS) .....	28
2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	31
2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	32
2.4 Análisis Mecánico (DMA), Prueba de Caracterización de Propiedades mecánicas de la Policaprolactona.....	34
2.5 Preparación de Composites y caracterización de las propiedades Mecánicas por ensayo de Flexión.....	36
<b>3. CONCLUSIONES .....</b>	<b>41</b>
<b>4. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>49</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

pág.

<b>Figura 1.</b> Molécula de $\epsilon$ -Caprolactona.....	17
<b>Figura 2.</b> Molécula de Octoato de Estaño ( $\text{Sn}(\text{oct})_2$ ). .....	18
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de activación polimerización de Policaprolactona por medio del sistema Etilenglicol-Octoato de estaño (EG/OS).....	19
<b>Figura 4.</b> Diagrama de flujo de la primera fase del trabajo, polimerización y caracterización.....	23
<b>Figura 5.</b> Diagrama de flujo de la segunda fase del trabajo, correspondiente a la pruebas mecánicas del polímero .....	25
<b>Figura 6.</b> Espectro de masas del MALDI-TOF para las muestras PCL1, PCL7, PCL8.....	29
<b>Figura 7.</b> Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL8. ....	29
<b>Figura 8.</b> Comparativo de cantidad de catalizador vs peso másico promedio para las reacciones de 9 y 12 horas. ....	31
<b>Figura 9.</b> Termogramas TGA para las muestras PCL1, PCL4 y PCL5 .....	32
<b>Figura 10.</b> Termogramas TGA para las muestras PCL1, PCL4 y PCL5 .....	33
<b>Figura 11.</b> Curvas de Esfuerzo vs Deformación, valor de los módulos de Young y esfuerzos de ruptura para las muestras desde la PCL 1 hasta la PCL 6. ....	34
<b>Figura 12.</b> Tendencia propiedades de Flexión con el Peso Molecular $M_w$ . ....	35
<b>Figura 13.</b> Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 5 con refuerzo de fibra de vidrio al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).....	38
<b>Figura 14.</b> Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 6 con refuerzo de fibra de yute al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo). .....	39
<b>Figura 15.</b> Tendencia de variación de la resistencia a la flexión con referencia en el contenido de fibra para los composites con refuerzo de fibra de vidrio y Yute. ....	39
<b>Figura 16.</b> Tendencia de variación del Módulo de flexión con referencia en el contenido de fibra para los composites con refuerzo de fibra de vidrio y Yute.....	39

## LISTA DE TABLAS

pág.

<b>Tabla 1.</b> Matriz de relación de pesos de los reactivos empleados en cada experimento realizado.....	25
<b>Tabla 2.</b> Rampa utilizada en cada etapa del proceso.....	26
<b>Tabla 3.</b> Matriz que muestra la relación en peso de PCL-Fibra en los composites realizados y la cantidad de fibra adicionada para llegar a esa relación .....	27
<b>Tabla 4.</b> Recopilación de resultados de pesos moleculares promedios e índice de polidispersidad .....	30
<b>Tabla 5.</b> Propiedades mecánicas de la Policaprolactona. Módulo de Flexión, Fuerza en el límite elástico, Fuerza de ruptura o tracción y resistencia a la flexión.....	35
<b>Tabla 6.</b> Propiedades mecánicas de los Composites con refuerzo de Vidrio al 3, 5,7%. Módulo de Flexión, Fuerza en el límite elástico, Fuerza de ruptura o tracción y resistencia a la flexión.....	36
<b>Tabla 7.</b> Propiedades mecánicas de los Composites con refuerzo de Yute al 3, 5,7%. Módulo de Flexión, Fuerza en el límite elástico, Fuerza de ruptura o tracción y resistencia a la flexión.....	37

## LISTA DE ANEXOS

pág.

<b>Anexo A.</b> Reacciones secundarias de transesterificación.....	56
<b>Anexo B.</b> Mecanismos de polimerización por apertura de anillo.....	57
<b>Anexo C.</b> Mecanismo de polimerización de PCL por ROP detallado.....	59
<b>Anexo D.</b> Mecanismo reabsorción o biodegradación por hidrólisis enzimática de la Policaprolactona en el cuerpo humano.....	61
<b>Anexo E.</b> Gráfica de evolución de los estudios referentes a Policaprolactona en las últimas décadas.....	62
<b>Anexo F.</b> Protocolo de polimerización de caprolactona y separación.....	63
<b>Anexo G.</b> Protocolo de moldeo y preparación de composites.....	65
<b>Anexo H.</b> Cálculo de peso molecular promedio e índice de polidispersidad....	66
<b>Anexo I.</b> Gráficas de resultados Espectrometría de masas.....	68
<b>Anexo J.</b> Cálculo de las propiedades mecánicas de la Policaprolactona y sus composites.....	76
<b>Anexo K.</b> Gráficas de resultado de las pruebas de flexión para cada matriz y sus refuerzos.....	80
<b>Anexo L.</b> Comparativo de resistencia a la flexión entre muestras de PCL-Vidrio y PCL-Yute.....	83

## ABREVIATURAS

<b>PCL</b>	Policaprolactona / Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)
<b>THF</b>	Tetrahidrofuran
<b>ROP</b>	Polimerización por rompimiento de anillo.
<b>CL</b>	Caprolactona / $\epsilon$ -Caprolactona
<b>OC</b>	Octoato de estaño
<b>EG</b>	Etilenglicol
<b>TR</b>	Tiempo de reacción.
<b>DMA</b>	Análisis dinámico mecánico
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>MS</b>	Espectrometría de masas
<b>Ip</b>	Índice de polidispersidad
<b>Mw</b>	Peso molecular promedio másico
<b>Mn</b>	Peso molecular promedio numérico

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN LA FORMACIÓN DE COMPOSITOS DE LA POLI ( $\epsilon$ -CAPROLACTONA)\*.

**AUTORES:** DAVID PUENTES CASTILLO, JESÚS ANTONIO TINOCO ROMERO\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Síntesis, Polímeros, Biodegradable, Caprolactona, Compuestos, Fibra de vidrio, Fibra de Yute, Propiedades mecánicas.

### DESCRIPCIÓN:

En las últimas décadas el estudio de materiales biodegradables ha aumentado debido a que presentan una respuesta al impacto ambiental causado por las grandes cantidades de desechos generados por las industrias, dentro de este grupo de materiales sobre sale la policaprolactona, un polímero con potencial para reemplazar a los actualmente utilizado debido a sus propiedades térmicas y mecánicas.

Los objetivos de esta investigación fueron la síntesis de poli( $\epsilon$ -caprolactona) mediante la polimerización por apertura de anillo del monómero de  $\epsilon$ -caprolactona, para su posterior caracterización molecular, térmica y mecánica, y realizar compuestos reforzando la matriz polimérica con la fibra natural de yute y la fibra sintética de vidrio, para evaluar los cambios en las propiedades mecánicas de los compuestos con respecto a la matriz polimérica pura.

En el desarrollo del presente trabajo la policaprolactona fue sintetizada utilizando Etilenglicol como iniciado y Octoato de estaño como catalizador. La posterior caracterización se realizó con las técnicas de espectrometría de masas, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y las propiedades mecánicas mediante el ensayo de flexión. Para los compuestos se utilizó como refuerzo la fibra natural de yute y la fibra sintética de vidrio, agregadas en porcentajes de 3%, 5% y 7% en peso, evidenciando un aumento en las propiedades mecánicas evaluadas en comparación al polímero puro y una tendencia similar entre los compuestos de ambos refuerzos.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Director PhD Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector M. Sc. Carolina Ardila Suarez

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES IN THE COMPOSITES FORMATION OF POLY ( $\epsilon$ -CAPROLACTONE)\*

**AUTHORS:** DAVID PUENTES CASTILLO, JESÚS ANTONIO TINOCO ROMERO \*\*

**KEY WORDS:** Synthesis, Polymers, Biodegradable, Caprolactone, Composite, Fiberglass, Jute fiber, Mechanical properties.

### DESCRIPTION:

In recent decades the study of biodegradable materials has increased because they have an answer to the environmental impact caused by the large amounts of waste generated by industries within this group of materials goes polycaprolactone, a polymer with potential to replace the currently used because of their thermal and mechanical properties.

The objectives of this research were the synthesis of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) by ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone monomer for subsequent molecular, thermal and mechanical characterization, and perform the polymer matrix composites reinforced with natural Jute fiber and synthetic fiberglass, to evaluate changes in the mechanical properties of the compounds relative to the pure polymer matrix.

In the development of this work polycaprolactone was synthesized using ethylene glycol as initiated and tin octoate as catalyst. Further characterization was performed with the techniques of mass spectrometry, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and mechanical properties by the bending test. For compounds were used as a reinforcement of natural Jute fiber and synthetic fiberglass added in percentages of 3%, 5% and 7% by weight, showing an increase in mechanical properties evaluated in comparison to pure polymer and a tendency compounds similar between both.

---

\* Bachelor thesis

\*\*Physic-chemist Faculty. Chemical Engineering School. Director PhD Gustavo Emilio Ramirez Caballero. Co-director M. Sc. Carolina Ardila Suarez

## INTRODUCCIÓN

El acelerado crecimiento de la industria mundial y diversos avances tecnológicos en los últimos años, promueven la fabricación de nuevos materiales con propiedades termosensitivas, biodegradables, biocompatibles, reabsorbibles, alta resistencia, resistencia térmica, fácil manipulación, durabilidad, memoria entre otras [1]. Estos materiales cobran mayor importancia a medida que las grandes industrias perfilan sus modelos de negocio a la creación de productos que cumplan una función puntual al satisfacer las distintas necesidades del mercado. De igual manera, la sociedad está tomando conciencia ambiental generada por la evidente contaminación y calentamiento global por lo que se ha establecido como norma implícita que estos materiales sean sintetizados y desechados de manera amigable con el medio ambiente. Desde el punto de vista de los polímeros, los materiales utilizados tradicionalmente han sufrido un remplazo paulatino por polímeros cuya degradación no produzca el impacto ambiental de cientos de años como sus predecesores, apareciendo una nueva rama de investigación llamada Biopolímeros y polímeros Biodegradables [2].

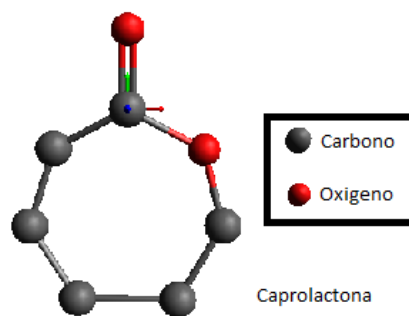
Los Polímeros biodegradables han sido estudiados ampliamente en las últimas décadas y se han desarrollado un gran número de nuevos materiales como: Acetato de Celulosa, Policaprolactona (PCL), Polietilentereftalato (PET) modificado con Poliglícido (PGA), Poliacidolactico (PLA), Polihidroxicanoato (PHA), entre otros [2]. Las cadenas poliméricas que forman estos compuestos tienen la capacidad de cumplir funciones mecánicas requeridas a la vez que su tiempo de descomposición en compostaje es mucho más bajo comparado con los polímeros tradicionalmente utilizados [1,3,4]. Estos polímeros biodegradables se pueden clasificar según como se obtienen: pueden ser polímeros extraídos directamente de la biomasa como la celulosa [5], los producidos por microorganismos y bacterias modificadas, entre los que se encuentran los Polihidroxicanoatos [6]. Por último se encuentran los polímeros formados por monómeros extraídos del petróleo; en este último grupo sobresale la Policaprolactona (PCL) que a pesar de su origen es

considerado biodegradable porque es susceptible a la descomposición enzimática y tiene un tiempo de degradación entre 6 meses y 2 años [7,8].

La policaprolactona es un poliéster basado en un monómero de la familia de las lactonas, cuyo estudio se ha intensificado las últimas décadas debido a su gran potencial para reemplazar a los polímeros termoplásticos no degradables como el polietileno [2] y muchas otras nuevas aplicaciones derivadas de sus propiedades únicas como la baja transición vítrea, rigidez y biodegradabilidad.

El monómero de la Policaprolactona es la  $\epsilon$ -caprolactona (Figura 1) es una molécula de Ester cíclica cuya fórmula es  $(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2$ , es un líquido incoloro y miscible en solventes orgánicos.

**Figura 1.** Molécula de  $\epsilon$ -Caprolactona



La polimerización de  $\epsilon$ -caprolactona puede ser realizada por dos vías, policondensación [10, 11, 12] y polimerización por apertura de anillo (ROP) o su combinación [13].

La Policaprolactona producida por policondesación a pesar de ser utilizada en la primera polimerización por Carruthers et al [11], perdió interés debido a los bajos pesos moleculares en el polímero generado y una polidispersidad alta (debido a la alta tendencia de sufrir reacciones secundarias de transesterificación, Anexo A).

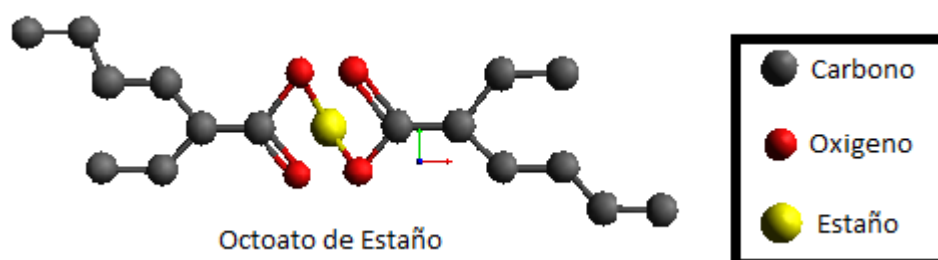
La polimerización por apertura de anillo, ROP por sus siglas en inglés (“*Ring Opening Polimerization*”); se refiere al mecanismo para la ruptura en la sexta posición del anillo de  $\epsilon$ -Caprolactona y posterior formación de la cadena polimérica por vía de varios mecanismos los cuales son llamados

dependiendo de la naturaleza química del catalizador utilizado; algunos de los más usados son: Aniónicos, Catiónicos, Monómero Activado y Coordinación-Inserción (Anexo B). Estos mecanismos de Polimerización por apertura de anillo utilizan diversos catalizadores los cuales se pueden dividir en tres principales grupos de catalizadores [10]: metálicos, enzimáticos [14-21] y orgánicos [262-26]; algunas veces estos catalizadores van acompañados de un iniciador que generalmente es una amina o un alcohol y juntos componen el sistema de catálisis.

Los catalizadores metálicos pueden ser de varios tipos dependiendo de la naturaleza del metal utilizado, existen Catalizadores metálicos alcalinos [33, 27], Catalizadores de tierras alcalinas [28], Catalizadores de metales pobres como el aluminio[29,36] y el Estaño[30,31,33,35] Catalizadores de metales de transición y Catalizadores de tierras raras [34,35].

Para el desarrollo experimental del presente trabajo, se empleó el mecanismo de coordinación-inserción, usando un sistema de Catálisis formado por un catalizador de Octoato de Estaño ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  o Tin (II) 2-etilhexanoato) e iniciador de etilenglicol. El catalizador de Octoato de estaño (Figura 2) es el más usado para la polimerización de caprolactona por rompimiento de anillo. Este catalizador es bastante comercial, efectivo, fácil de manejar y es soluble en los solventes comunes más utilizados.

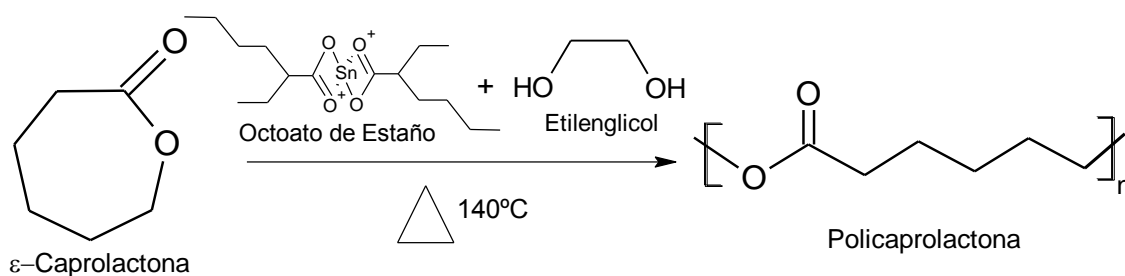
**Figura 2.** Molécula de Octoato de Estaño ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ).



Generalmente es usado además, un compuesto nucleofílico de tipo alcohol para iniciar la reacción y controlar la síntesis del polímero; el etilenglicol se seleccionó con base en los estudios de Storey at el [36]. En este estudio, se analizó el desempeño del Octoato de Estaño con tres diferentes iniciadores:

agua, butanol y etilenglicol; se encontró que la presencia de etilenglicol ayuda a la polimerización, al producirse polímeros con mayor peso molecular y menor polidispersidad con un tiempo de reacción moderado en comparación con los otros iniciadores. A continuación se describe el mecanismo de iniciación de la polimerización referente a la experimentación de este trabajo, Figura 3. La cinética del mecanismo en detalle se representa en el anexo C.

**Figura 3.** Polimerización de Caprolactona mediante ROP de Coordinación Inserción (pseudoaniónico) con el sistema de catálisis Octoato de Estaño/etilenglicol.



Kowalski et al [32] muestran algunas influencias de las condiciones de síntesis; durante la polimerización, el alcohol incrementa el número de sitios activos resultando en una tasa de polimerización más elevada, mientras que la presencia de ácidos carboxílicos convierten a las especies de crecimiento en moléculas inactivas resultando en tasas de polimerización más bajas. También se concluye que sin la adición de una molécula de iniciador, el Octoato de estaño puede causar la polimerización pero con cadenas muy cortas o un tiempo de reacción muy grande.

La Policaprolactona, pocas veces es utilizada como un polímero solo o puro, dependiendo de la aplicación deseada, puede aparecer en presentación de hidrogel, microesferas, nanoesferas, copolímeros y *Composites*. Los *composites* cuyo nombre proviene del inglés y se utiliza como un término ingenieril, son una mezcla heterogénea de varios materiales, que en el caso de polímeros pueden ser entre varios polímeros los cuales serán la matriz y fibras que actuaran como refuerzos. Esta mezcla de materiales se hace con el fin de crear unas propiedades mecánicas superiores en conjunto referentes a la cohesión, elongación, fuerza, y rigidez que no tendría solo la matriz polimérica.

Para la preparación de composites se debe tener en cuenta las propiedades de la matriz polimérica y las propiedades del refuerzo, así como otras especificaciones como: la relación de forma entre la longitud y el diámetro de la fibra, ya que la resistencia a la tracción y flexión del composites aumenta cuando la relación de forma es mayor. Es importante también tener en cuenta la orientación cuando se necesita una resistencia particular a esfuerzos en una dirección específica y la cantidad de fibra utilizada; debido a que a mayor cantidad de fibra aumenta la rigidez y resistencia del compuesto. Sin embargo existe una fracción óptima o porcentaje de fibra más alto a utilizar después del cual el composite comienza a perder resistencia debido a que la matriz polimérica no alcanza a interactuar por completo con el refuerzo por condiciones volumétricas [38].

Las fibras utilizadas en la preparación de composites poliméricos pueden ser sintéticas o naturales, abarcando un amplio número de posibilidades [39]. Una de las fibras de mayor utilización en la industria son las fibras de vidrio cuya aplicación se remite a la industria automotriz y aeroespacial [38]; las fibras de vidrio a pesar de ser muy utilizadas tienen ciertos problemas como el alto costo, la manejabilidad y la seguridad en su manipulación. Las fibras naturales ofrecen una posibilidad para el reemplazo de la fibra de vidrio y algunas otras fibras sintéticas abriendo el panorama para los biocomposites. Mohanty y colaboradores [40,41] describen un estudio de varias fibras naturales y sus propiedades mecánicas propicias para remplazar las fibras sintéticas. Varios documentos citan la fibra de yute, una fibra natural (lignocelulosica) con propiedades mecánicas entre las que se encuentran el alto módulo de tensión, baja elongación, baja densidad ( $1,45\text{g/cm}^3$ ), con una fuerza y rigidez específica; comparable con los valores de la fibra de vidrio [42,43,44]. Sin embargo, estas fibras presentan incompatibilidades con los polímeros hidrofóbicos por lo que deben ser tratadas por medio de técnicas de desparafinado, deslignificación, acetilación y blanqueado; con el fin de mejorar las propiedades superficiales dándoles un carácter hidrofóbico y mejor adhesión a la matriz [42].

El actual estudio contiene dos etapas, la primera donde se busca primero sintetizar un polímero base de Policaprolactona a partir del monómero  $\epsilon$ -

Caprolactona (*épsilon*-Caprolactona); realizar su caracterización de propiedades moleculares, térmicas y mecánicas. Este polímero será utilizado en la siguiente etapa como matriz polimérica.

En la segunda etapa del proyecto se evaluarán las propiedades mecánicas al reforzar la matriz de Policaprolactona con una fibra natural y una fibra sintética. Las fibras fueron seleccionadas de acuerdo a propiedades mecánicas similares [2,42-45], para lo cual se adicionó al composite en diferentes porcentajes la fibra natural de yute y la fibra sintética de vidrio. La variación del contenido de refuerzo en el composite se realiza con el fin de evaluar el cambio en las propiedades mecánicas de la matriz con el aumento del contenido de fibra. También se busca establecer una tendencia comparativa entre la variación de las propiedades mecánicas de los composites con refuerzo de fibra de vidrio con respecto a los composites con refuerzo de fibra natural de yute (o biocomposites). De tal manera que se pueda dar una apreciación acerca de la conveniencia de utilizar en futuras aplicaciones la fibra de yute según los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas, además de las ya conocidas ventajas económicas y ambientales.

El interés en el polímero de  $\epsilon$ -Caprolactona, sus copolímeros y composites; ha aumentado en las últimas décadas por sus propiedades mecánicas, hidrofobicidad, transición vítrea, biodegradabilidad y biocompatibilidad, algunas aplicaciones muestran la degradación en organismos vivos con periodos de tiempo inferiores a 2 años [7,46], Esta degradación ocurre por hidrólisis enzimática representada en el anexo D. El Anexo E, presenta una descripción del aumento de las investigaciones en aplicaciones tradicionales y en un nuevo campo de los biomateriales llamado ingeniería de tejidos. La ingeniería de tejidos aplica la policaprolactona copolimerizada con otros polímeros biodegradables para la regeneración de tejidos óseos [47,48,49] y otros tejidos del cuerpo humano [50-55]. La policaprolactona puede ser usada en implantes anticonceptivos [46,56] y dispositivos para el suministro de fármaco apareciendo como sistemas de hidrogeles a base de copolímeros de policaprolactona [57,58] y algunos de estos copolímeros presentan

propiedades termosensitivas para la liberación del fármaco como en el caso de los hidrogeles entre Policaprolactona y Polinipaam [59].

Otras aplicaciones [8] de los copolímeros de Policaprolactona en dispositivos médicos son las suturas bioabsorbibles. En ortopedia se utiliza como dispositivos de fijación en *composites* reforzados con fibra de kevlar [60]. Recientemente han surgido nuevos productos basados en geles con microesferas de policaprolactona para ser inyectado en procedimientos estéticos para el aumento de labios y tratamiento de arrugas bajo la marca *Ellanse®* [61] perfilándose como un sustituto del botox. También se usa en impresión 3D [62] y como material de moldeado artístico o recreativo; bajo la marca *Polymorph®*.

El Grupo de Investigación de Polímeros perteneciente a la Universidad Industrial de Santander ha encaminado esfuerzos a la síntesis de polímeros Biodegradables como la Poli N-isopropilacrilamida o PoliNipaam [63] para la fabricación de hidrogeles y oilgeles a base de Poliglicerol [64] con propiedades especiales para la absorción de solventes, Sin embargo la Inclusión de una línea de investigación a base de polímeros de Policaprolactona, además de permitir la investigación de nuevos hidrogeles de este polímero, amplía el espectro de influencia del grupo hacia futuras investigaciones en temas de biomateriales con gran importancia a nivel mundial como: ingeniería de tejidos; sistemas de suministros de fármacos, implantes biodegradables, poliuretanos biodegradables y dispositivos de fijación en ortopedia. Así mismo, la posibilidad de sintetizar una policaprolactona con pesos moleculares altos y la preparación de sus composites admite la realización de futuros trabajos encaminados hacia la sustitución de polímeros como el polietileno en diversas aplicaciones Industriales en pro de disminuir el impacto ambiental que han producido los polímeros durante décadas de utilización.

# 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

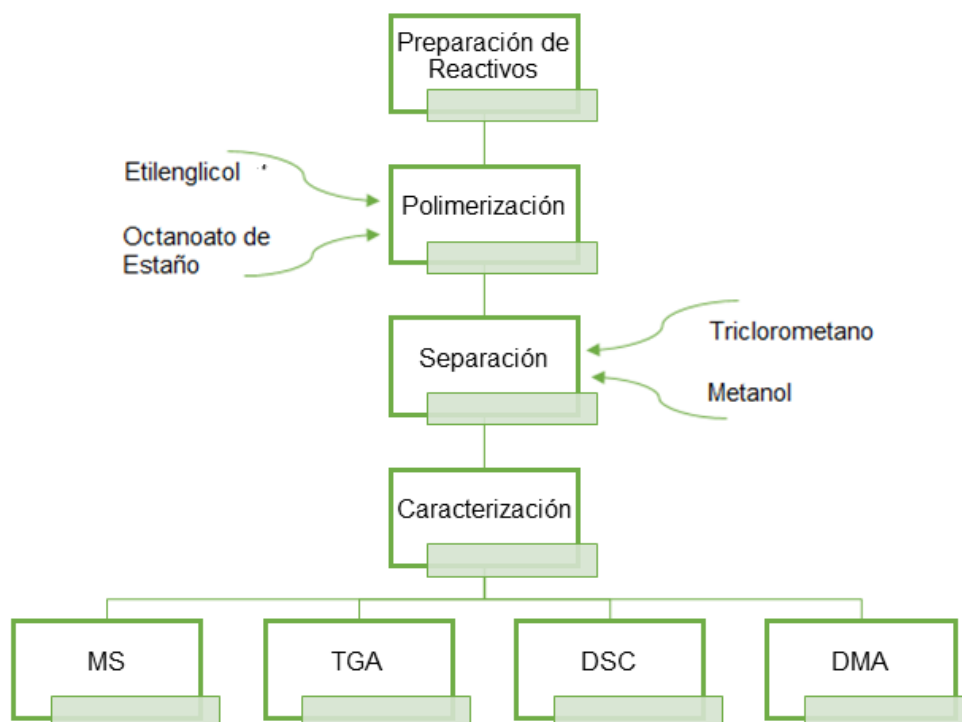
## 1.1 REACTIVOS Y MATERIALES

En el desarrollo del experimento de este trabajo se utilizó  $\epsilon$ -Caprolactona al 97% v/v adquirida en la empresa SIGMA-ALDRICH, como catalizador se usó Octoato de Estaño suministrado por la empresa EVONIK INDUSTRIES bajo el nombre comercial de KOSMOS 29; además el agente iniciador usado fue Etilenglicol al 99.9% de BAKER, En la primera etapa de la separación se utilizó Triclorometano (Cloroformo), de la empresa INDICADORES QUÍMICOS Ltda. con una pureza de 99,4% y en la segunda etapa de separación se utilizó Metanol al 99.9% de la compañía HONEYWELL.

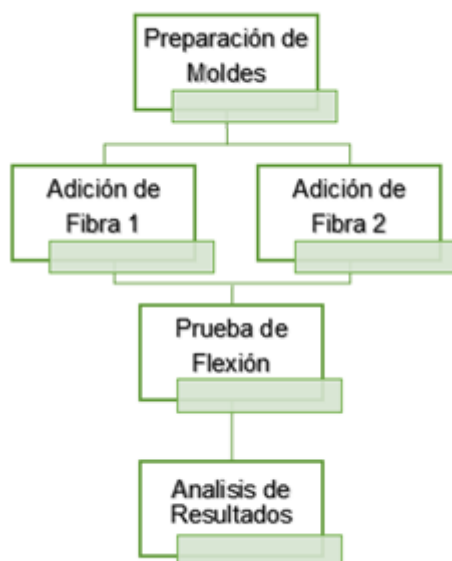
Las fibras de vidrio y yute, utilizadas en el presente trabajo, se adquirieron en el mercado local en presentación de tejido por lo que fue necesario triturar por medio de un molino de cuchillas y su posterior tamizado a través de un tamiz No 38.

## 1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

**Figura 4.** Diagrama de flujo de la primera fase del trabajo, polimerización y caracterización.



**Figura 5.** Diagrama de flujo de la segunda fase del trabajo, correspondiente a la pruebas mecánicas del polímero.



### 1.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 1.3.1 Polimerización de $\epsilon$ -Caprolactona

Para la polimerización de  $\epsilon$ -Caprolactona se utilizó un reactor de 100mL de 3 bocas: una para el control de la temperatura, otra utilizada para introducir los reactivos y la tercera acoplada a una válvula con vacuómetro. Esta válvula cumplía dos funciones: se conectaba al cilindro de Nitrógeno para producir una atmósfera inerte. La segunda función era crear y mantener el vacío dentro del reactor mediante el acople a una bomba de Vacío. La polimerización se lleva a cabo siguiendo el protocolo de montaje y polimerización (Ver anexo F), las condiciones reportadas en la bibliografía para realizar las reacciones son una Temperatura de 140°C y una presión de vacío de 1atm.

En la tabla 1 se puede observar las relaciones de monómero, catalizador, iniciador usado en la serie de polimerizaciones, así como el tiempo de reacción de cada uno de los experimentos; todo esto diseñado para obtener polímeros de diferentes pesos moleculares.

**Tabla 1.** Matriz de relación de pesos de los reactivos empleados en cada experimento realizado. CL = caprolactona, EG = etilenglicol, OC = Octoato de estaño, TR = tiempo de reacción.

Reacción	CL [gr]	EG [gr]	OC [gr]	TR [Hr]
1	10	0,33	0,83	9
2	10	0,33	0,83	12
3	10	0,33	2,14	9
4	10	0,33	2,14	12
5	10	0,33	4,29	9
6	10	0,33	4,29	12
7	10	0,33	6,43	9
8	10	0,33	6,43	12

La purificación de la PCL, tal como se explica en la segunda parte del Anexo F, se lleva a cabo con el fin de eliminar los rastros de impurezas y residuos de reactivos que no reaccionaron, a fin de obtener un polímero más puro para las pruebas de caracterización.

## 1.4 CARACTERIZACIÓN DE LA PCL

### 1.4.1 Espectrometría de masas (SM)

La técnica de espectrometría de masas se empleó con el fin de medir el peso molecular promedio de las muestras, así como su índice de polidispersidad. Se utilizó un equipo MALDI-TOF – ultrafleXtreme, Bruker. Las muestras se prepararon en una solución de tetrahidrofurano (THF) a 500 ppm con una matriz de 2,5 – ácido dihidroxibenzoico y LiCl como agente ionizante.

### 1.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica emplea una balanza que registra el comportamiento del peso de la muestra mientras esta es calentada, registrando las pérdidas de peso por evaporación (si hay algún componente volátil) y descomposición. En este

trabajo se realizó para determinar el comportamiento térmico del polímero, en un equipo TGA Discovery, TA Instrumens, Inc., con una rampa de temperatura de 10°C/min en un rango de 28°C hasta 800°C.

### 1.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de Calorimetría diferencial de barrido-DSC- es usada para medir los flujos de calor de una muestra cuando es sometida a una rampa de temperatura, permitiendo diferenciar los procesos exotérmicos y endotérmicos que ocurren en el material. En el caso de los polímeros la transición vítrea y la fusión son ejemplos claros de estos procesos. Para la técnica se utilizó un equipo DSC Discovery, TA Instrumens, Inc., con una rutina de 3 rampas de temperatura, la inicial de 10°C/min para el rango de -90°C hasta 0°C, una rampa intermedia de 2°C/min para el rango de 0°C hasta 100°C y una rampa final de 10°C/min para el rango de 100°C a 300°C.

**Tabla 2.** Rampa utilizada en cada etapa del proceso, para un rango determinado.

Etapa	Rampa	Rango
Inicial	10°C/min	-90°C a 0°C
Intermedia	2°C/min	0°C a 100°C
Final	10°C/min	100°C a 300°C

### 1.4.4 Análisis mecánico (DMA)

El análisis mecánico dinámico es utilizado para analizar y caracterizar el comportamiento viscoelástico. En este trabajo se estudió el comportamiento de la deformación ante una fuerza aplicada; para ello se utilizó un equipo DMA Q800, TA Instrumens, Inc., utilizando una abrazadera doble, con un modo de operación de fuerza controlada con una rutina de trabajo de 0.05N/min para un rango de 0.1N hasta el rompimiento de la muestra; se manejaron probetas de PCL de dimensiones 60 mm de alto, 13 mm de ancho y 1.9 mm de espesor.

## 1.5 ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES

Los materiales compuestos, es decir, la combinación de dos o más materiales, es una alternativa ampliamente utilizada en la industria para modificar las propiedades de los materiales, variaciones que no son posibles de obtener en

los materiales originales. Para la preparación de probetas de PCL-Fibra, como se explica en el Anexo G, se utilizó una placa de magnesio, antiadherente y fotograbada, elaborada por *Fotograbados del Sur S.A.S.* a petición de los autores del presente trabajo; Esta placa cuenta con tres moldes para la realización de probetas con las dimensiones necesarias para la prueba en el DMA expresadas en el numeral anterior. En esta etapa del trabajo se seleccionaron dos grupos de tres muestras de PCL a las cuales se les fue adicionando fibra de vidrio y yute al 3%, 5% y 7%, para ser llevados al DMA y repetir la prueba de flexión (Fuerza vs Desplazamiento).

**Tabla 3.** Matriz que muestra la relación en peso de PCL-Fibra en los composites realizados y la cantidad de fibra adicionada para llegar a esa relación

Muestra	PCL [gr]	% p/p	Peso [gr ]	% p/p	Peso [gr ]	% p/p	Peso [gr ]
		Fibra de Yute					
PCL1	2,023	3	0,063	5	0,106	7	0,152
PCL4	2,178	3	0,067	5	0,115	7	0,164
PCL6	2,095	3	0,065	5	0,110	7	0,158
Muestra	PCL [gr]	Fibra de Vidrio					
PCL2	2,015	3	0,062	5	0,106	7	0,152
PCL3	2,069	3	0,064	5	0,109	7	0,156
PCL5	2,042	3	0,063	5	0,107	7	0,154

## 2. RESULTADOS Y ANALISIS

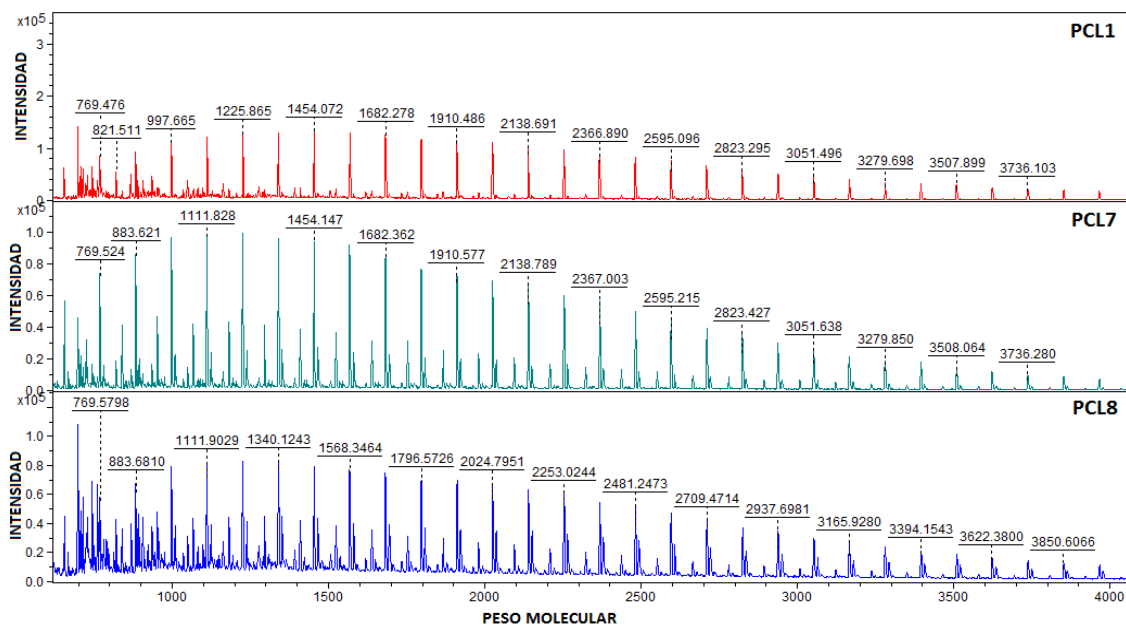
La polimerización de Caprolactona se realizó, como se explicó anteriormente, por el método de ROP coordinación inserción utilizando como catalizador Octoato de Estaño y como iniciador Etilenglicol (Ver Anexo C). Mediante el montaje descrito en el Anexo F. Las variaciones del tiempo de reacción y la cantidad de catalizador se hacen con el fin de observar la relevancia de estas variables en la obtención del polímero. Para esto se realizaron 8 polimerizaciones con las cantidades establecidas en la Tabla 1.

En esta capítulo se muestran los resultados obtenidos en las pruebas experimentales de las caracterizaciones realizadas a las muestras de Policaprolactona: Caracterización Molecular de la Policaprolactona en el equipo de MS para hallar la distribución de peso molecular promedio másico y Polidispersidad, Caracterización de las propiedades térmicas de la Policaprolactona por medio de las pruebas en los equipos TGA y DSC; Caracterización de la propiedades mecánicas por medio de la prueba de flexión utilizando el equipo DMA. Por último se presentan los resultados de la Caracterización de Propiedades mecánicas de los Composites realizados con la matriz de Policaprolactona y refuerzo con las dos fibras escogidas utilizando la prueba de flexión en el equipo DMA.

### 2.1 Espectrometría de masas (MS)

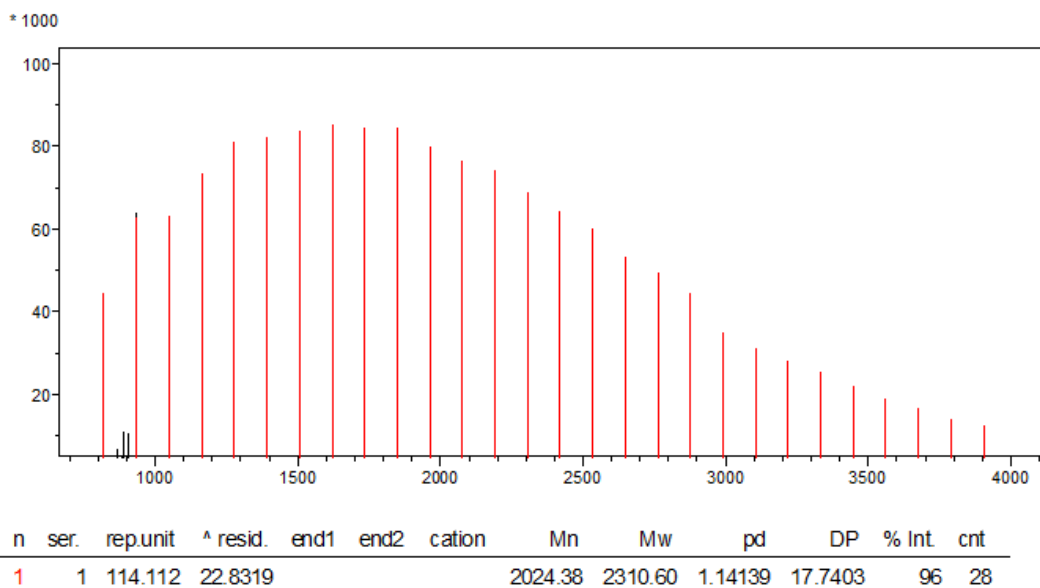
Se realizó la medición de espectrometría de masas con el objetivo de obtener los pesos moleculares promedio y el índice de polidispersidad de cada muestra (Ver Anexo H). La figura 9 muestra tres campanas de distribución de pesos moleculares versus intensidad de repetición, en este caso para las reacciones PCL1, PCL7 y PCL 8 de las ocho realizadas. Donde se observan las diferentes distribuciones entre las muestras; con un análisis trivial a simple vista se puede notar que se obtendrán distintos pesos Moleculares promedios debido a las variaciones en la cantidad de catalizador utilizado y el tiempo de reacción.

**Figura 6.** Espectro de masas del MALDI-TOF para las muestras PCL1, PCL7, PCL8.



En la figura 6, se observan las diferentes distribuciones las muestras; con un análisis trivial a simple vista, se puede notar que se obtendrán distintos pesos. Los datos de la campana de distribución y naturaleza de la molécula ionizada detectada, fueron suministrados al software complementario *polytools* recomendado para el análisis de polímeros.

**Figura 7.** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL8.



La figura 7 muestra los resultados arrojados por el programa *polytools*, para la muestra PCL7, donde se puede observar que la unidad de repetición detectada es la del monómero de PCL con un peso molecular de 114.112 g/mol, además se pueden tomar los valores de peso promedio numérico ( $M_n$ ), peso promedio másico ( $M_w$ ) y polidispersidad ( $I_p$ ). Se seleccionó la gráfica de esta muestra por ser una de las expuestas en la figura 6 y así poder ilustrar por qué utilizar esta herramienta de análisis complementario.

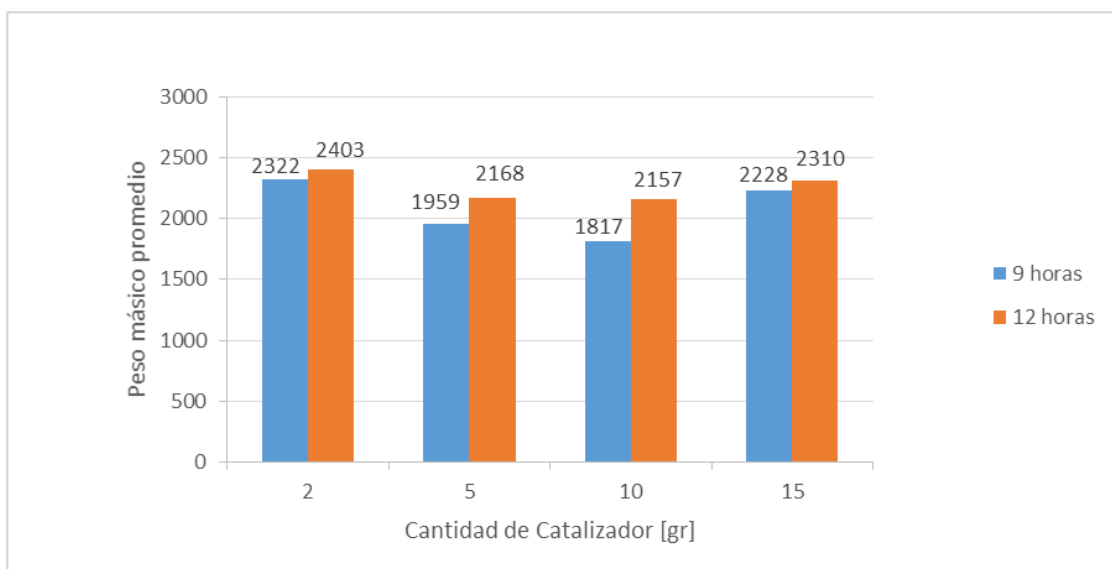
En la tabla 4 se presentan la recopilación de todos los resultados (observables en el Anexo H) de pesos moleculares promedios e índice de polidispersidad para todas las muestras. Con base en estos resultados se puede decir que se logró sintetizar con éxito el polímero de caprolactona, logrando unos pesos másicos promedios con rango entre 1817 y 2513 g/mol; los valores de polidispersidad cercanos a la unidad indican de un polímero con una buena homogeneidad, cabe resaltar que los polímeros de bajo peso molecular y con un alto índice de polidispersidad suelen comportarse como plastificantes que ablandan y disminuyen la resistencia mecánica del material; y polímeros de alto peso molecular con gran valor de polidispersidad suelen aumentar la viscosidad, añadiendo resistencia a que este fluya en estado fundido, generando problemas en la etapa de moldeo.

**Tabla 4.** Recopilación de resultados de pesos moleculares promedios e índice de polidispersidad. CP: Caprolactona, EG: Etilenglicol, OS: Octoato de Estaño, TR: Tiempo de reacción.

Reacción	CL [gr]	EG [gr]	OS [gr]	TR [Hr]	$M_n$	$M_w$	$I_p$
1 – PCL1	10	0,33	0,83	9	2030	2322	1.14
2 – PCL2	10	0,33	2,14	9	1699	1959	1.15
3 – PCL3	10	0,33	4,29	9	1761	1817	1.11
4 – PCL4	10	0,33	6,43	9	1955	2228	1.13
5 – PCL5	10	0,33	0,83	12	2239	2513	1.12
6 – PCL6	10	0,33	2,14	12	1705	2073	1.12
7 – PCL7	10	0,33	4,29	12	1885	2157	1.14
8 – PCL8	10	0,33	6,43	12	2024	2310	1.14

La figura 8 muestra un comparativo entre los pesos moleculares para las reacciones de los diferentes tiempos de reacción con una misma cantidad de catalizador, donde se muestra un aumento del peso másico promedio para las realizadas con mayor tiempo de reacción; aunque es de esperar que al aumento de catalizador influya en un aumento del peso molecular promedio del polímero, estudios realizados por Storey et al [65] exponen que la exposición del catalizador a sustancias oxidantes y agua disminuyen su poder catalítico, a su vez Zhang et al. [66] postulan un modelo de polimerización para explicar la incidencia del alcohol y el alcóxido de estaño, resultante de la reacción entre alcohol y octoato de estaño, los cuales inhiben la molécula de catalizador en el mecanismo ROP de coordinación inserción demostrando que una mayor presencia de ácidos carboxílicos (provenientes del alcóxido) tienden a desactivar la reacción de polimerización. En resumen la polimerización puede ser afectada por la disminución de reactividad catalítica del Octoato de Estaño por entrar en contacto con oxígeno (como agente oxidante) y la presencia del alcohol a través de las reacciones de los ácidos carboxílicos por medio de una reacción de desactivación en el catalizador.

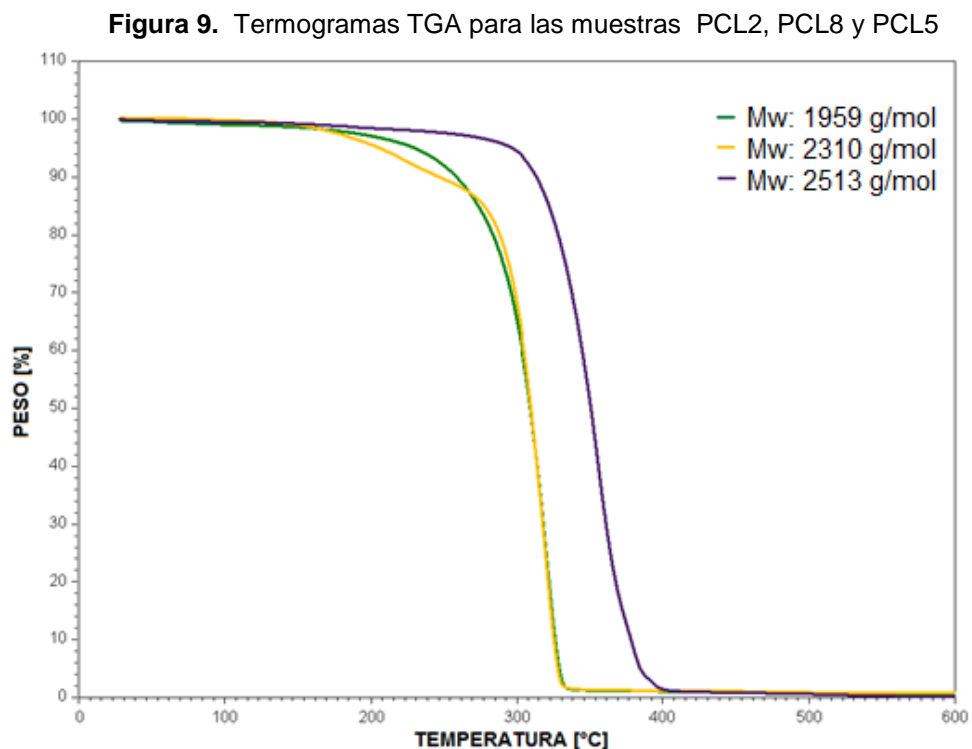
**Figura 8.** Comparativo de cantidad de catalizador vs peso másico promedio para las reacciones de 9 y 12 horas.



## 2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las variaciones de temperatura no necesariamente reportan cambios en el registro másico, aunque si existen cambios térmicos que modifican la masa, la

figura 9 muestra el rango en que empieza la descomposición térmica de la PCL, inicios de degradación térmica alrededor de los 200°C y 300°C para pesos moleculares de 1959 y 2513 g/mol respectivamente. De lo anterior podría decirse que valores menores de Mw disminuyen significativamente la estabilidad térmica del material. Si se realiza un análisis conjunto con las campanas de distribución vistas en la espectrometría de masas, se deduce que gran cantidad de cadenas de bajo peso molecular disminuyen la temperatura de degradación inicial. Resultados obtenidos por Persenaire et al [67] reportan valores superiores a los 200°C para el inicio de la descomposición térmica y su dependencia con respecto al peso molecular. Para objeto de este trabajo, en donde se fundió el material a 80°C para su moldeo, no se alcanza ni se supera la temperatura de degradación, es decir, las cadenas del material no se degradarán en la realización de las probetas para la realización de las pruebas mecánicas.

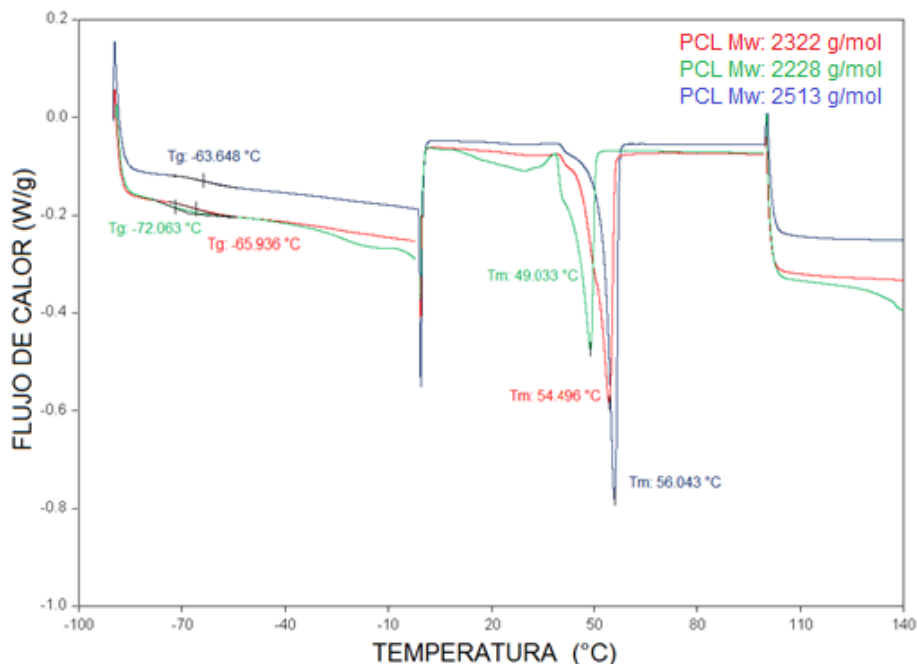


### 2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las transiciones térmicas son cambios que tienen lugar en un polímero cuando lo sometemos a un proceso de calentamiento, ejemplos de estas transiciones

son la fusión, cristalización, transición vítrea, entre otras. La figura 10 muestra que la PCL presenta curvas de transiciones vítreas ( $T_g$ ) a temperaturas de  $-63^\circ\text{C}$  y  $-72^\circ\text{C}$  para las muestras de PCL5 y PCL4 respectivamente, y curvas de fusión con temperaturas ( $T_m$ ) de  $49^\circ\text{C}$  para la muestra PCL4 y  $56^\circ\text{C}$  para la PCL5. Cabe aclarar que la curva de fusión se caracteriza porque aunque hay un flujo de calor suministrado al polímero, la temperatura se mantendrá constante debido a que todo el calor se utilizará en el cambio de estado (sólido a líquido), mientras que la curva de transición vítrea no permanece constante la temperatura, pues no hay un cambio de estado, solo un aumento de espaciamiento entre moléculas permitiéndoles moverse más fácilmente [38]. Para polímeros con mayor  $M_w$  se observa que se obtendrán mayores valores de  $T_g$  y  $T_m$ , esto debido a que cadenas más largas necesitan mayor energía (en forma de calor) suministrada para generar movimiento. Temperaturas similares a estas fueron obtenidas por Huang et al [68], Wang et al [69] y Kuo et al [70], para unas muestras puras de policaprolactona en sus estudios de preparación de mezclas. El objetivo de la realización de este análisis fue el conocimiento de los rangos de temperatura para la manipulación del polímero, pues para la elaboración de las probetas es necesario que el polímero fluya y adopte la forma del molde.

**Figura 10.** Termogramas DSC para las muestras PCL1, PCL4 y PCL5



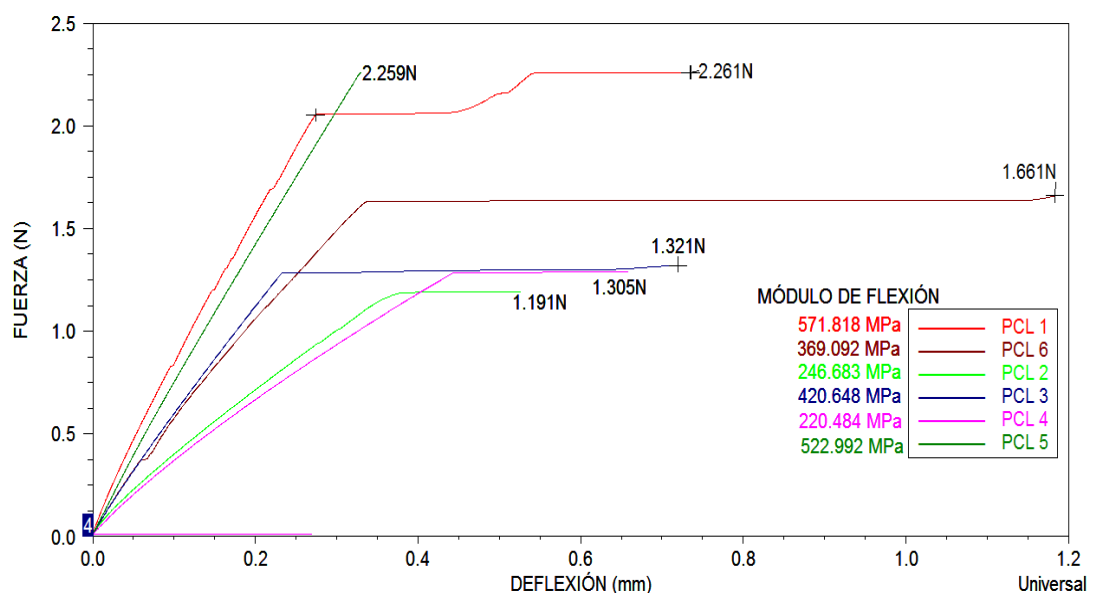
## 2.4 Análisis Mecánico (DMA), Prueba de Caracterización de Propiedades mecánicas de la Policaprolactona.

La caracterización de propiedades mecánicas del polímero se realizó mediante pruebas de flexión por medio del equipo DMA Q800 TA Instruments. Debido a la fragilidad del polímero de Caprolactona obtenido como consecuencia del bajo tiempo de reacción, lo que se evidenció en la ruptura del material al colocarlo en las mordazas para la prueba de tensión (PCL menos frágiles fueron reportadas con tiempos de reacción superiores a las 24 horas [37]), por lo que fue necesaria la utilización de la Prueba de Flexión, ensayo de propiedades mecánicas para materiales frágiles recomendado por la bibliografía [38], utilizando el mismo equipo citado anteriormente.

Se realizó la prueba de flexión para 6 de las 8 muestras obtenidas, descartándose 2 de ellas debido a su alta fragilidad.

A continuación se muestran las curvas de esfuerzo de formación para las muestras PCL 1 hasta la PCL 6.

**Figura 11.** Curvas de Esfuerzo vs Deformación, Módulos de Flexión y esfuerzos de ruptura para las muestras desde la PCL 1 hasta la PCL 6.



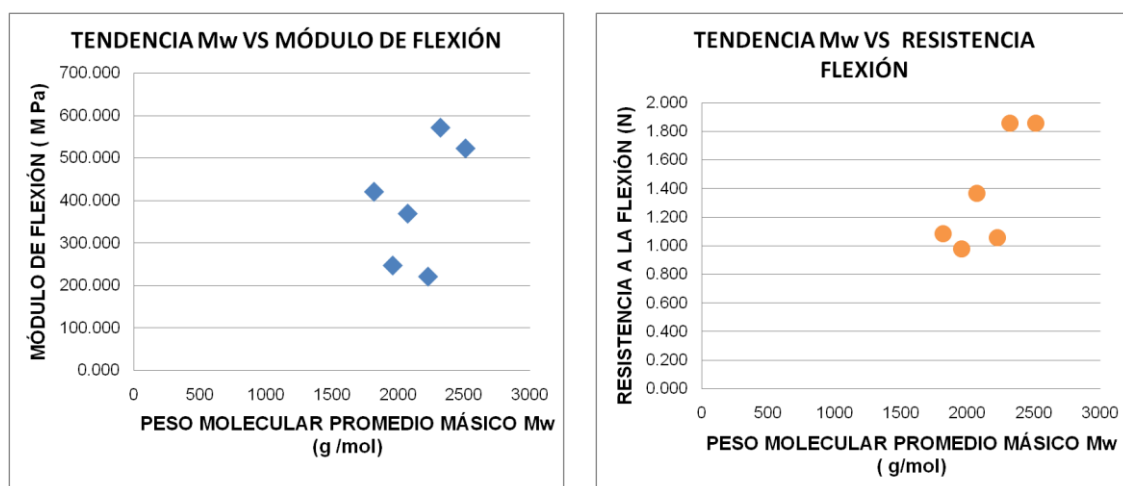
A continuación se relacionan los puntos notables de las curvas en la figura 11 obtenidas por medio del software del equipo y se da el resultado numérico de las propiedades mecánicas: fuerza en el límite elástico, módulo de flexión,

fuerza de tracción y resistencia a la flexión. Estos resultados se muestran en la Tabla 5. Los detalles de estos cálculos y graficas individuales en para cada muestra se ilustran en el anexo J.

**Tabla 5.** Propiedades mecánicas de la Policaprolactona. Módulo de Flexión, Fuerza en el límite elástico, Fuerza de ruptura o tracción y resistencia a la flexión. Mw: Peso molecular promedio Másico, IP: Índice de polidispersidad, MF: Módulo de Flexión, FE: fuerza en límite Elástico,  $\delta$ : Deflexión, FT: fuerza de Tracción, RF. Resistencia a la flexión.

Muestra	Mw (g/mol)	IP	GP	MF (MPa)	FE (N)	$\delta$ (mm)	FT (N)	RF(N)
PCL 1	2322	1.14	20.343	571.818	2.053	0.274	2.261	1.858
PCL 2	1959	1.15	17.163	246.683	1.159	0.358	1.191	0.979
PCL 3	1817	1.11	15.919	420.648	1.283	0.233	1.32	1.085
PCL 4	2228	1.13	19.520	220.489	1.284	0.444	1.287	1.058
PCL 5	2513	1.12	22.017	522.992	2.259	0.329	2.259	1.856
PCL 6	2073	1.12	18.162	369.092	1.632	0.337	1.661	1.365

**Figura 12.** Tendencia propiedades de Flexión con el Peso Molecular Mw.



En la Tabla 5 y figura 12 se observa que las propiedades mecánicas como el Módulo de flexión que es una medida de la rigidez del material y la Resistencia a la flexión tienden a ser mayores para polímeros con pesos moleculares promedio másicos Mw más altos. Sin embargo para algunas muestras como la PCL 3 no se cumple esta tendencia, ya que a pesar de tener el peso molecular promedio másico más bajo, tiene un módulo de flexión y rigidez más altos que los de otras muestras. Este fenómeno se debe a que la polidispersidad para esta muestra es cercana a la unidad lo que indica su mayor homogeneidad. Por tanto se puede inferir que las propiedades mecánicas no solo dependen del

peso molecular promedio másico sino que también dependen de la distribución de estos pesos moleculares y la polidispersidad [75].

## 2.5 Preparación de Composites y caracterización de las propiedades Mecánicas por ensayo de Flexión.

Se realizaron muestras de Composites utilizando la matriz de Policaprolactona (anteriormente caracterizada), reforzando tres de las seis muestras con fibra de vidrio y las tres restantes fibra de yute, en unas proporciones de 3%, 5%, 7% del peso total de composite, estos grupos se seleccionaron de tal manera que pares muestras con un módulo de flexión cercano fueran cada una a un grupo distinto. Se realizó el ensayo de flexión cada muestra, de igual manera que el realizado para la caracterización de propiedades mecánicas para la matriz; empleando el equipo DMA Q800. Los resultados de cada una de las pruebas podrán ser observados en el anexo J en forma de curvas de fuerza vs deflexión.

Mediante las curvas de fuerza vs deflexión obtenidas para cada una de las muestras de composites, se hallaron los valores del módulo de flexión y resistencia a la flexión que se muestran en las tablas 6 y 7, utilizando el mismo procedimiento que los hallados para la matriz el cual se reporta en el anexo J.

**Tabla 6.** Propiedades mecánicas de los Composites con refuerzo de Vidrio al 3, 5,7%. Módulo de Flexión, Fuerza en el límite elástico, Fuerza de ruptura o tracción y resistencia a la flexión. MF: Módulo de Flexión, FE: fuerza en límite Elástico,  $\delta$ : Deflexión, FT: fuerza de Tracción, RF: Resistencia a la flexión

Composite	PCL	% Fibra. Vidrio	MF (MPa)	FE (N)	$\delta$ (mm)	FT (N)	RF(N)
PCL2-3%V	PCL 2	3	473.013	0.533	0.086	1.365	1.122
PCL2-5%V	PCL 2	5	203.427	1.059	0.397	1.135	0.933
PCL2-7%V	PCL 2	7	339.885	1.276	0.286	1.42	1.167
PCL3-3%V	PCL 3	3	409.670	1.697	0.316	1.832	1.505
PCL3-5%V	PCL 3	5	489.519	1.581	0.246	2.042	1.678
PCL3-7%V	PCL 3	7	1065.016	2.585	0.185	3.802	3.124
PCL5-3%V	PCL 5	3	554.2104	2.795	0.385	2.802	2.303
PCL5-5%V	PCL 5	5	846.9965	1.897	0.171	3.333	2.739
PCL5-7%V	PCL 5	7	648.9962	2.919	0.343	3.742	3.075

Las propiedades mecánicas de los composites están directamente influenciadas por el contenido de fibra mostrando una tendencia al aumento

para el Módulo de Flexión, Fuerza en el límite elástico, Fuerza de Tracción y resistencia a la flexión, cuando el contenido de fibra es mayor.

En general el aumento del contenido de fibra en el composite aumenta la rigidez del material evidenciado por una tendencia en el aumento del módulo de flexión y de igual forma la resistencia a la flexión del material incrementa ya que la matriz cede los esfuerzos a la fibra permitiéndole soportar una mayor fuerza de flexión. Resultados similares para composites con matriz termoplástica y fibra de vidrio fueron presentados por Marotzke y colaboradores [71]. Por su parte Islam et al [72] realizaron un estudio para biocomposites de Policaprolactona reforzados con fibra de yute pretratada, concluyendo de igual manera que un mayor contenido de fibra de yute aumenta las propiedades mecánicas de flexión y tensión, pero su estudio se realizó con porcentajes de fibra de yute entre 30 y 70%, encontrando un óptimo alrededor del 50% de contenido de refuerzo de Yute en el composite.

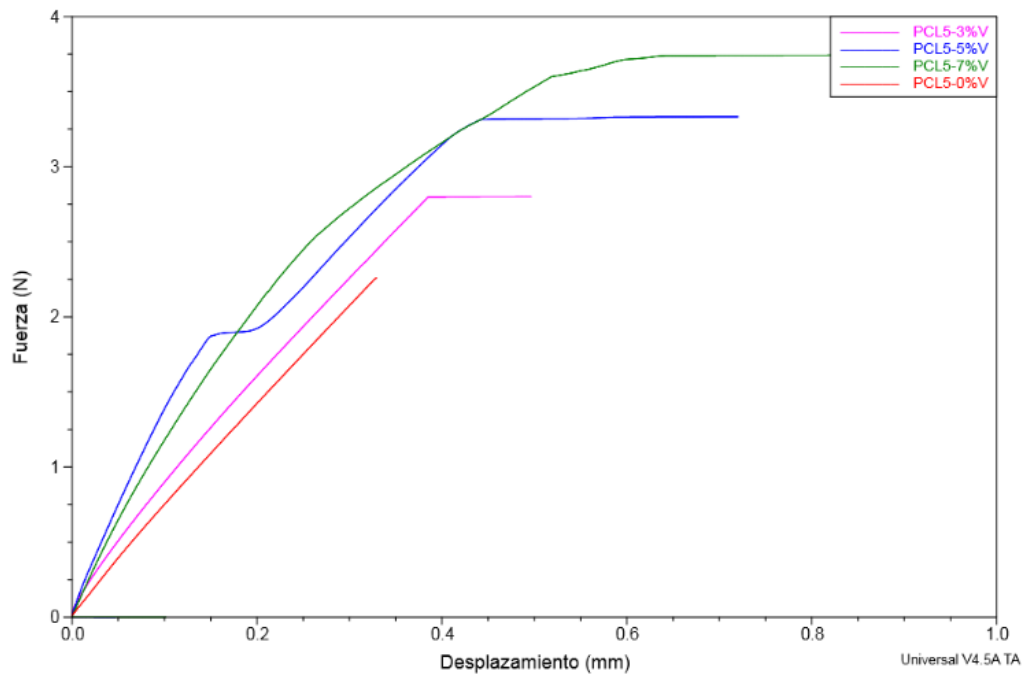
**Tabla 7.** Propiedades mecánicas de los Composites con refuerzo de Yute al 3, 5,7%. Módulo de Flexión, Fuerza en el límite elástico, Fuerza de ruptura o tracción y resistencia a la flexión. MF: Módulo de Flexión, FE: fuerza en límite Elástico,  $\delta$ : Deflexión, FT: fuerza de Tracción, RF: Resistencia a la flexión

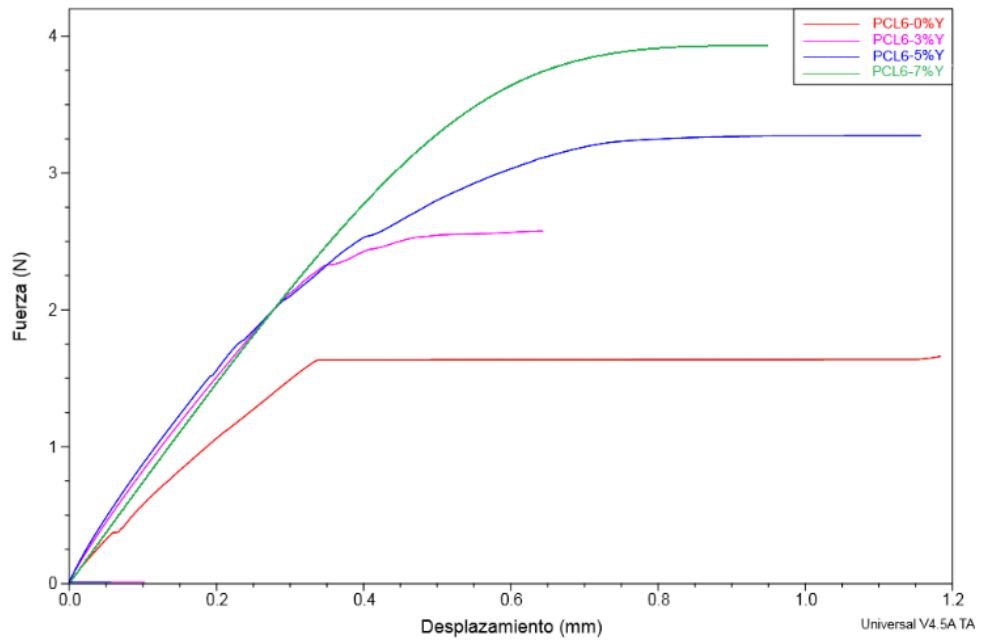
Composite	PCL	%Fibra Yute	MF (MPa)	FE (N)	$\delta$ (mm)	FT (N)	RF(N)
PCL1-3%Y	PCL 1	3	460.287	1.893	0.301	2.481	2.039
PCL1-5%Y	PCL 1	5	479.608	1.996	0.331	2.793	2.295
PCL1-7%Y	PCL 1	7	508.796	2.175	0.326	3.325	2.732
PCL4-3%Y	PCL 4	3	542.456	2.124	0.280	2.576	2.117
PCL4-5%Y	PCL 4	5	578.494	2.659	0.280	3.272	2.689
PCL4-7%Y	PCL 4	7	724.207	2.703	0.380	3.902	3.206
PCL6-3%Y	PCL 6	3	286.3167	1.503	0.400	1.641	1.348
PCL6-5%Y	PCL 6	5	372.0046	1.460	0.299	1.542	1.267
PCL6-7%Y	PCL 6	7	381.9402	1.803	0.360	2.175	1.787

Por otra parte Mohanty y Colaboradores [73], concluyen que las propiedades mecánicas de los composites con refuerzo de fibra de yute son similares a las de composites con refuerzo de fibra de vidrio, por lo que los biocomposites con fibra de Yute son una alternativa amigable con el ambiente para remplazar el uso de la fibra de vidrio. A continuación se muestran los resultados de la comparación del rendimiento de las dos fibras utilizadas.

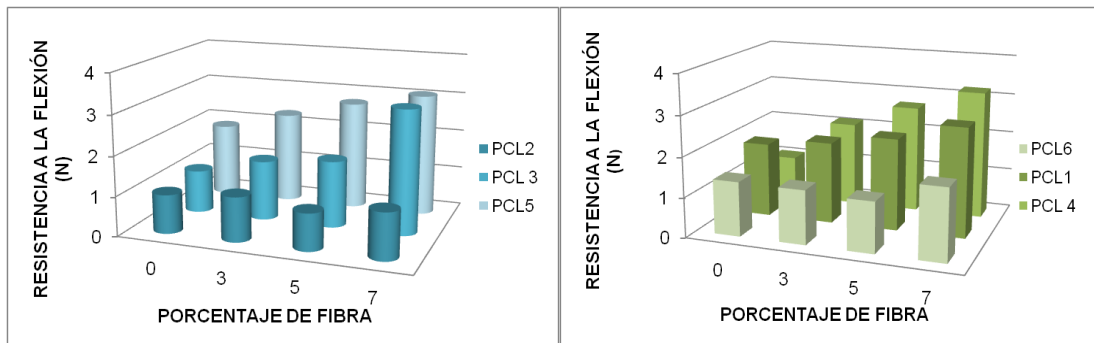
En las figuras 13 y 14 a continuación, se muestra el aumento de las propiedades del módulo de flexión y resistencia de flexión con el porcentaje de fibra, mostrado en las curvas de fuerza vs deflexión; para los composites con refuerzo de fibra de vidrio y biocomposites con refuerzo de fibra de yute. En este aparte del trabajo solo se ilustraran las gráficas para una muestra con cada refuerzo, las demás curvas pueden ser observadas en el anexo K.

**Figura 13.** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 5 con refuerzo de fibra de vidrio al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).

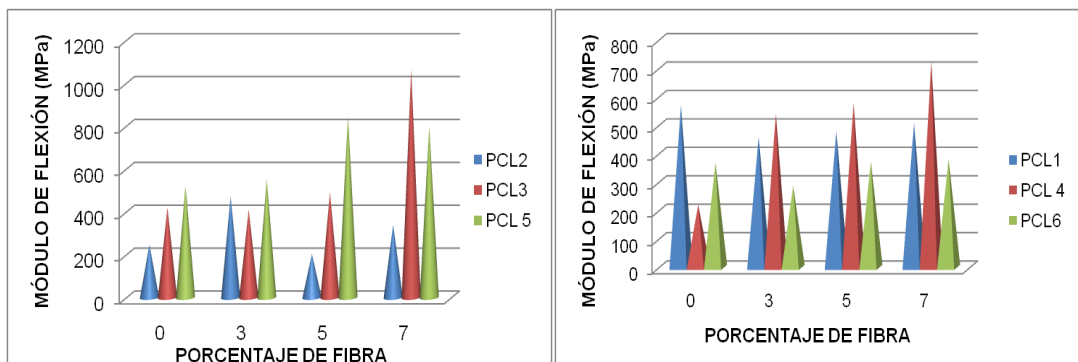




**Figura 14.** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 6 con refuerzo de fibra de yute al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).



**Figura 15.** Tendencia de variación de la resistencia a la flexión con referencia en el contenido de fibra para los composites con refuerzo de fibra de vidrio y Yute..



**Figura 16.** Tendencia de variación del Módulo de flexión con referencia en el contenido de fibra para los composites con refuerzo de fibra de vidrio y Yute.

Las Figuras 15 y 16, junto con la tabla de variación porcentual de la propiedades de resistencia y módulo de flexión con base en el valor de la matriz polimérica, presentada en el anexo L; muestran que los refuerzos con fibra de vidrio y yute en el composite generan una tendencia de crecimiento similar, con valores cercanos de la resistencia y módulo de flexión. Algunos composites con refuerzo de fibra de yute tienen una mayor variación con tendencia al aumento en las propiedades de flexión, respecto a su matriz. Estos resultados evidencian que utilizar un refuerzo de fibra de Yute en una matriz polimérica biodegradable además de ser amigable con el medio ambiente, ofrece ventajas económicas, operacionales y con buenas propiedades mecánicas. Estas interpretaciones son comparables a los de Wuambua et al [4].

Los avances en el conocimiento de la obtención de este polímero biodegradable inician una nueva línea de investigación para futuras aplicaciones y su uso en la mejora de materiales como poliuretanos biodegradables e hidrogeles [74,59], materia de interés del Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander.

### 3. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó un polímero con un peso molecular promedio másico entre 1500 y 3000 g mol<sup>-1</sup>, mediante la Polimerización por apertura de anillo del monómero de ε-Caprolactona, con el mecanismo coordinación inserción; utilizando un sistema de catálisis de Octoato de Estaño y activador de etilenglicol. Se encontró que la exposición del catalizador a sustancias oxidantes y el agua adherida a la reacción por el sistema catalizador, desactivan su poder catalítico ocasionando cadenas poliméricas más cortas y en consecuencia un grado de Polimerización menor; Estos resultados son similares a los obtenidos por Storey y colaboradores [65].

El Grado polimerización, peso molecular promedio másico y homogeneidad de Poli ε-Caprolactona depende del tiempo de reacción. De igual manera estos valores de la longitud de la cadena polimérica y polidispersidad cercana a la unidad influyen directamente en la rigidez del polímero y demás propiedades mecánicas evaluadas.

Los composites de Policaprolactona con refuerzos de fibra de vidrio y fibra de yute, en las proporciones utilizadas, muestran aumento en las propiedades mecánicas comparadas con las de la Policaprolactona. Las propiedades mecánicas como la de la rigidez representada por el módulo de flexión y la resistencia a la flexión tienden a aumentar con un aumento en el contenido de fibra del compuesto.

Los Biocomposites de Policaprolactona con refuerzo de fibra de Yute, en los porcentajes utilizados en el presente trabajo, tienen propiedades mecánicas similares a las de los composites reforzados con fibra de vidrio. El valor económico de la fibra de yute, la simplicidad de su procesamiento, la ausencia de riesgos para la salud en su manipulación y sus ventajas ambientales; generan una buena alternativa para ser utilizada en futuras aplicaciones y el remplazo de las ya existentes que utilizan fibra de vidrio. Apreciaciones y resultados similares fueron presentados por Mohanty y Colaboradores [2].

#### 4. RECOMENDACIONES

El uso del catalizador de Octoato de Estaño en la polimerización de  $\epsilon$ -Caprolactona requiere que no sea expuesto a agentes oxidantes debido a que pierde su poder catalítico.

El sistema de catálisis de Octoato de estaño con activador de etilenglicol, sufre una inhibición de su actividad catalítica al entrar en contacto con agua, motivo por el cual se recomienda retirar la mayor cantidad posible de los reactivos, optimizar la cantidad de catalizador y usar etilenglicol anhidro para crear un nuevo protocolo de síntesis el cual conduciría a grados de polimerización mayores en el tiempo y condiciones presentadas en este proyecto.

Llevar a cabo la polimerización basados en el protocolo de síntesis de presente trabajo con equipos de mejor rendimiento que permitan tiempos de reacción entre 20 y 24 horas, crear un mayor vacío, una agitación uniforme y una temperatura estable.

Estudiar tipos de catalizadores con mayor poder catalítico y protocolos de polimerización que necesiten tiempos de reacción menores y grado de polimerización mayor.

Estudiar la cantidad optima y cantidad máxima de fibra de yute que puede ser agregada al composite, para esto es necesario mejorar el proceso de triturado de la fibra y la reducción de su longitud utilizando tamices de poros con menor diámetro.

Evaluar otras fibras naturales y sintéticas que puedan producir composites con mayores propiedades mecánicas.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Rutkowska, M., Jastrzębska, M., & Janik, H. (1998). Biodegradation of polycaprolactone in sea water. *Reactive and Functional Polymers*, 38(1), 27-30.
2. Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276(1), 1-24.
3. Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., & Aiba, S. (2009). Biodegradability of plastics. *International journal of molecular sciences*, 10(9), 3722-3742.
4. Wambua, P., Ivens, J., & Verpoest, I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *composites science and technology*, 63(9), 1259-1264.
5. Coombs, J., & Hall, K. (1998). Chemicals and polymers from biomass. *Renewable Energy*, 15(1), 54-59.
6. Lee, S. Y. (1996). Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. *Trends in Biotechnology*, 14(11), 431-438.
7. Lam, C. X., Hutmacher, D. W., Schantz, J. T., Woodruff, M. A., & Teoh, S. H. (2009). Evaluation of polycaprolactone scaffold degradation for 6 months in vitro and in vivo. *Journal of biomedical materials research part A*, 90(3), 906-919.
8. Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1217-1256.
9. Mahapatro, A., Kumar, A., & Gross, R. A. (2004). Mild, Solvent-Free  $\omega$ -Hydroxy Acid Polycondensations Catalyzed by *Candida antarctica* Lipase B. *Biomacromolecules*, 5(1), 62-68
10. Labet, M., & Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3484-3504.
11. Van Natta FJ, Hill JW, Carruthers WH (1934). Polymerization and ring formation,  $\epsilon$ -caprolactone and its polymers. *Journal of American Chemical Society* (9);56:455.
12. Braud, C., Devarieux, R., Atlan, A., Ducos, C., & Vert, M. (1998). Capillary zone electrophoresis in normal or reverse polarity separation modes for the analysis of hydroxy acid oligomers in neutral phosphate buffer. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 706(1), 73-82.
13. Kricheldorf, H. R., Weidner, S. M., Scheliga, F., & Lahcini, M. (2012). Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) by Combined Ring-Opening Polymerization and Polycondensation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(14), 1482-1488.
14. Albertsson, A. C., & Srivastava, R. K. (2008). Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization. *Advanced drug delivery reviews*, 60(9), 1077-1093.
15. Labet, M., & Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3484-3504.

16. Kobayashi, S. (1999). Enzymatic polymerization: a new method of polymer synthesis. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(16), 3041-3056.
17. Kobayashi, S., Uyama, H., & Ohmae, M. (2001). Enzymatic Polymerization for Precision Polymer Synthesis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74(4), 613-635.
18. Uyama, H., Takeya, K., & Kobayashi, S. (1995). Enzymatic Ring-Opening Polymerization of Lactones to Polyesters by Lipase Catalyst: Unusually High Reactivity of Macrolides. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68(1), 56-61.
19. MacDonald, R. T., Pulapura, S. K., Svirkin, Y. Y., Gross, R. A., Kaplan, D. L., Akkara, J., ... & Wolk, S. (1995). Enzyme-Catalyzed. epsilon.-Caprolactone Ring-Opening Polymerization. *Macromolecules*, 28(1), 73-78.
20. Dong, H., Wang, Z., LI, Z. Q., YOU, D. L., HAN, S. P., CAO, S. G., & SHEN, J. C. (1998). Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polyester: Effect of the Microenvironment of Enzyme on Polyesterification. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 864(1), 263-266.
21. Sivalingam, G., & Madras, G. (2004). Modeling of lipase catalyzed ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone. *Biomacromolecules*, 5(2), 603-609.
22. Dong, H., Cao, S. G., Li, Z. Q., Han, S. P., You, D. L., & Shen, J. C. (1999). Study on the enzymatic polymerization mechanism of lactone and the strategy for improving the degree of polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(9), 1265-1275.
23. Bisht, K. S., Deng, F., Gross, R. A., Kaplan, D. L., & Swift, G. (1998). Ethyl glucoside as a multifunctional initiator for enzyme-catalyzed regioselective lactone ring-opening polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 120(7), 1363-1367.
24. Lohmeijer, B. G., Pratt, R. C., Leibfarth, F., Logan, J. W., Long, D. A., Dove, A. P., & Hedrick, J. L. (2006). Guanidine and amidine organocatalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. *Macromolecules*, 39(25), 8574-8583.
25. Pratt, R. C., Lohmeijer, B. G., Long, D. A., Waymouth, R. M., & Hedrick, J. L. (2006). Triazabicyclodecene: A simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*, 128(14), 4556-4557.
26. Chuma, A., Horn, H. W., Swope, W. C., Pratt, R. C., Zhang, L., Lohmeijer, B. G., ... & Rice, J. E. (2008). The reaction mechanism for the organocatalytic ring-opening polymerization of l-lactide using a guanidine-based catalyst: hydrogen-bonded or covalently bound. *Journal of the American Chemical Society*, 130(21), 6749-6754.
27. Bhaw-Luximon, A., Jhurry, D., Motala-Timol, S., & Lochee, Y. (2005, December). Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and its Copolymerization with  $\gamma$ -Butyrolactone using Metal Complexes. In *Macromolecular symposia* (Vol. 231, No. 1, pp. 60-68). WILEY-VCH Verlag.
28. Deng, X., Yuan, M., Xiong, C., & Li, X. (1999). Polymerization of lactides and lactones. IV. Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone by rare earth phenyl compounds. *Journal of applied polymer science*, 73(8), 1401-1408.

29. Zhang, L., Nederberg, F., Pratt, R. C., Waymouth, R. M., Hedrick, J. L., & Wade, C. G. (2007). Phosphazene bases: a new category of organocatalysts for the living ring-opening polymerization of cyclic esters. *Macromolecules*, 40(12), 4154-4158.
30. Platel, R. H., Hodgson, L. M., & Williams, C. K. (2008). Biocompatible initiators for lactide polymerization. *Polymer reviews*, 48(1), 11-63.
31. Nomura, N., Taira, A., Tomioka, T., & Okada, M. (2000). A catalytic approach for cationic living polymerization: Sc (OTf) 3-catalyzed ring-opening polymerization of lactones. *Macromolecules*, 33(5), 1497-1499.
- Wang, Y., Liu, B., Wang, X., Zhao, W., Liu, D., Liu, X., & Cui, D. (2014).
32. Kowalski, A., Duda, A., & Penczek, S. (1998). Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin (II) octoate, 1. Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone. *Macromolecular rapid communications*, 19(11), 567-572.
33. Robson F. Storey & Amelia E. Taylor (1996) End-Group Analysis of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Initiated with Water, Ethylene Glycol, and 1,4-Butanediol, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 33:1, 77-89.
34. Liao, L., Liu, L., Zhang, C., & Gong, S. S. (2006). Microwave-Assisted Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone in the Presence of Ionic Liquid. *Macromolecular rapid communications*, 27(24), 2060-2064.
35. Immortal ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone by a neat magnesium catalyst system: an approach to obtain block and amphiphilic star polymers in situ. *Polymer Chemistry*.
36. Yao, W., Mu, Y., Gao, A., Su, Q., Liu, Y., & Zhang, Y. (2008). Efficient ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone using anilido-imine-aluminum complexes in the presence of benzyl alcohol. *Polymer*, 49(10), 2486-2491.
37. R. F. STOREY & A. E. TAYLOR (1998) Effect of Stannous Octoate on the Composition, Molecular Weight, and Molecular Weight Distribution of Ethylene Glycol-Initiated Poly( $\epsilon$ -Caprolactone), *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 35:5, 723-750.
38. Askeland, D. R. (2001). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Thomson-Paraninfo.
39. Lewin, M. (Ed.). (2006). *Handbook of fiber chemistry*. Crc Press.
40. Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, 276(1), 1-24.
41. Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2), 19-26.
42. Wambua, P., Ivens, J., & Verpoest, I. (2003). Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *composites science and technology*, 63(9), 1259-1264.
43. Gejo, G., Kuruvilla, J., Boudenne, A., & Sabu, T. (2010). Recent advances in green composites. *Key Engineering Materials*, 425, 107-166.
44. Islam, T., Khan, R. A., Khan, M. A., Rahman, M. A., Fernandez-Lahore, M., Huque, Q. M. I., & Islam, R. (2009). Physico-mechanical and degradation properties of gamma-irradiated biocomposites of jute fabric-reinforced poly

- (caprolactone). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(11), 1198-1205.
45. Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., & Arora, S. (2004). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 35(3), 371-376.
  46. Sun, H., Mei, L., Song, C., Cui, X., & Wang, P. (2006). The in vivo degradation, absorption and excretion of PCL-based implant. *Biomaterials*, 27(9), 1735-1740.
  47. Plazas Bonilla, C. E., Trujillo, S., Demirdögen, B., Perilla, J. E., Murat Elcin, Y., & Gómez Ribelles, J. L. (2014). New porous polycaprolactone–silica composites for bone regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, 40, 418-426.
  48. Wong, H. M., Chu, P. K., Leung, F. K., Cheung, K. M., Luk, K. D., & Yeung, K. W. (2014). Engineered polycaprolactone–magnesium hybrid biodegradable porous scaffold for bone tissue engineering. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(5), 561-567.
  49. Diba, M., Kharaziha, M., Fathi, M. H., Gholipourmalekabadi, M., & Samadikuchaksaraei, A. (2012). Preparation and characterization of polycaprolactone/forsterite nanocomposite porous scaffolds designed for bone tissue regeneration. *Composites Science and Technology*, 72(6), 716-723.
  50. Jang, Y. S., Jang, C. H., Cho, Y. B., Kim, M., & Kim, G. H. (2014). Tracheal regeneration using polycaprolactone/collagen-nanofiber coated with umbilical cord serum after partial resection. *International journal of pediatric otorhinolaryngology*.
  51. Dan, H., Vaquette, C., Fisher, A. G., Hamlet, S. M., Xiao, Y., Hutmacher, D. W., & Ivanovski, S. (2014). The influence of cellular source on periodontal regeneration using calcium phosphate coated polycaprolactone scaffold supported cell sheets. *Biomaterials*, 35(1), 113-122.
  52. Kloskowski, T., Jundziłł, A., Kowalczyk, T., Nowacki, M., Bodnar, M., Marszałek, A., & Drewa, T. (2014). Ureter Regeneration–The Proper Scaffold Has to Be Defined. *PloS one*, 9(8), e106023.
  53. Zhu, Y., & Ong, W. F. (2009). Epithelium regeneration on collagen (IV) grafted polycaprolactone for esophageal tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, 29(3), 1046-1050.
  54. Christ, G. J. (2009). Bladder tissue regeneration. *The Journal of urology*, 182(1), 16-17.
  55. Xue, J., Feng, B., Zheng, R., Lu, Y., Zhou, G., Liu, W., & Zhang, W. J. (2013). Engineering ear-shaped cartilage using electrospun fibrous membranes of gelatin/polycaprolactone. *Biomaterials*, 34(11), 2624-2631.
  56. Ma, G., Song, C., Sun, H., Yang, J., & Leng, X. (2006). A biodegradable levonorgestrel-releasing implant made of PCL/F68 compound as tested in rats and dogs. *Contraception*, 74(2), 141-147.
  57. Laftah, W. A., Hashim, S., & Ibrahim, A. N. (2011). Polymer hydrogels: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(14), 1475-1486.

58. Dash, T. K., & Konkimalla, V. B. (2012). Poly- $\epsilon$ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review. *Journal of Controlled Release*, 158(1), 15-33.
59. Choi, C., Chae, S. Y., & Nah, J. W. (2006). Thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide)-b-poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles for efficient drug delivery system. *Polymer*, 47(13), 4571-4580.
60. Coppens, D., Kirk, J., & Wonderly, C. (2006). *U.S. Patent Application 11/368,991*.
61. Kang, J. G., Kim, T. H., Oh, S. H., & Lee, J. H. (2014). Fabrication and evaluation of growth factor-immobilized injectable microspheres for the soft tissue augmentation. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 11(1), 8-15.
62. Leigh, S. J., Bradley, R. J., Purcell, C. P., Billson, D. R., & Hutchins, D. A. (2012). A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors. *PloS one*, 7(11), e49365
63. Ramírez, A. Ramírez, G.E. Aparicio, D. Calderón, H.C. (2013). Síntesis y caracterización del poli N-Isopropilacrilamida Pnipaam, Ingenierías Fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. p. 59.
64. Ramírez, G.E. Ardila, C. Castellanos, P.A. Gómez, L.(2014). Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol por el método de microemulsión. Ingenierías Fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. p. 65.
65. Storey, R. F., & Taylor, A. E. (1998). Effect of Stannous Octoate on the Composition, Molecular Weight, and Molecular Weight Distribution of Ethylene Glycol-Initiated Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 35(5), 723-750.
66. Zhang, Xichen, et al. "Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: the effect of hydroxy and carboxylic acid substances." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 32.15 (1994): 2965-2970.
67. Persenaire, Olivier, et al. "Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)." *Biomacromolecules* 2.1 (2001): 288-294.
68. Huang, Lei, Emily Allen, and Alan E. Tonelli. "Study of the inclusion compounds formed between  $\alpha$ -cyclodextrin and high molecular weight poly (ethylene oxide) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone)." *Polymer* 39.20 (1998): 4857-4865.
69. Wang, Jian, Man Ken Cheung, and Yongli Mi. "Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly (caprolactone)/poly (4-vinylphenol) as studied by DSC, FTIR, and  $^{13}\text{C}$  solid state NMR." *Polymer* 43.4 (2002): 1357-1364.
70. Kuo, Shiao Wei, and Feng Chih Chang. "The Study of Miscibility and Hydrogen Bonding in Blends of Phenolics with Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)." *Macromol. Chem. Phys* 202.16 (2001): 3112-3119.
71. Marotzke Ch. Influence of the fibre length on the stress transfer from glass and carbon fibres into a thermoplastic matrix. *Compos Interf* 1993;1:153-66.
72. Islam, T., Khan, R. A., Khan, M. A., Rahman, M. A., Fernandez-Lahore, M., Huque, Q. M. I., & Islam, R. (2009). Physico-mechanical and degradation properties of gamma-irradiated biocomposites of jute fabric-reinforced poly

- (caprolactone). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48(11), 1198-1205.
73. Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2001). Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Composite Interfaces*, 8(5), 313-343.
74. Hu, J., Zhu, Y., Huang, H., & Lu, J. (2012). Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science*, 37(12), 1720-1763.
75. Izuka, A., Winter, H. H., & Hashimoto, T. (1992). Molecular weight dependence of viscoelasticity of polycaprolactone critical gels. *Macromolecules*, 25(9), 2422-2428.

## BIBLIOGRAFÍA

ALBERTSSON, A. C., & SRIVASTAVA, R. K. (2008). Recent developments in enzyme-catalyzed ring-opening polymerization. *Advanced drug delivery reviews*, 60(9), 1077-1093.

ASKELAND, D. R. (2001). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Thomson-Paraninfo.

BHAW-LUXIMON, A., JHURRY, D., MOTALA-TIMOL, S., & LOCHEE, Y. (2005, December). Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and its Copolymerization with  $\gamma$ -Butyrolactone using Metal Complexes. In *Macromolecular symposia* (Vol. 231, No. 1, pp. 60-68). WILEY-VCH Verlag.

BISHT, K. S., DENG, F., GROSS, R. A., KAPLAN, D. L., & SWIFT, G. (1998). Ethyl glucoside as a multifunctional initiator for enzyme-catalyzed regioselective lactone ring-opening polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 120(7), 1363-1367.

BRAUD, C., DEVARIEUX, R., ATLAN, A., DUCOS, C., & VERT, M. (1998). Capillary zone electrophoresis in normal or reverse polarity separation modes for the analysis of hydroxy acid oligomers in neutral phosphate buffer. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 706(1), 73-82.

CHUMA, A., HORN, H. W., SWOPE, W. C., PRATT, R. C., Zhang, L., Lohmeijer, B. G., ... & Rice, J. E. (2008). The reaction mechanism for the organocatalytic ring-opening polymerization of L-lactide using a guanidine-based catalyst: hydrogen-bonded or covalently bound. *Journal of the American Chemical Society*, 130(21), 6749-6754.

COOMBS, J. & HALL, K. (1998). Chemicals and polymers from biomass. *Renewable Energy*, 15(1), 54-59.

COPPENS, D., KIRK, J., & WONDERLY, C. (2006). *U.S. Patent Application 11/368,991*.

CHRIST, G. J. (2009). Bladder tissue regeneration. *The Journal of urology*, 182(1), 16-17.

CHOI, C., CHAE, S. Y., & NAH, J. W. (2006). Thermosensitive poly (N-isopropylacrylamide)-b-poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles for efficient drug delivery system. *Polymer*, 47(13), 4571-4580.

DAN, HONGXIA, CÉDRYCK VAQUETTE, ANTHONY G. FISHER, STEPHEN M. HAMLET, YIN XIAO, DIETMAR W. HUTMACHER, AND SASO IVANOVSKI. "The influence of cellular source on periodontal regeneration using calcium phosphate coated polycaprolactone scaffold supported cell sheets." *Biomaterials* 35, no. 1 (2014): 113-122.

DASH, TAPAN K., AND V. BADIREENATH KONKIMALLA. "Poly- $\epsilon$ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review." *Journal of Controlled Release* 158.1 (2012): 15-33.

DENG, XIANMO, MINLONG YUAN, CHENGDONG XIONG, AND XIAOHONG LI. "Polymerization of lactides and lactones. IV. Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone by rare earth phenyl compounds." *Journal of applied polymer science* 73, no. 8 (1999): 1401-1408.

DIBA, M., KHARAZIHA, M., FATHI, M. H., GHOLIPOURMALEKABADI, M., & SAMADIKUCHAKSARAEI, A. (2012). Preparation and characterization of polycaprolactone/forsterite nanocomposite porous scaffolds designed for bone tissue regeneration. *Composites Science and Technology*, 72(6), 716-723.

DONG, HUAN, SHU-GUI CAO, ZHENG-QIANG LI, SI-PING HAN, DE-LIN YOU, AND JIA-CONG SHEN. "Study on the enzymatic polymerization mechanism of lactone and the strategy for improving the degree of polymerization." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 37, no. 9 (1999): 1265-1275.

Dong, Huan, Zhi Wang, ZHENG-QIANG LI, DE-LIN YOU, SI-PING HAN, SHU-GUI CAO, and JIA-CONG SHEN. "Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polyester: Effect of the Microenvironment of Enzyme on Polyesterification." *Annals of the New York Academy of Sciences* 864, no. 1 (1998): 263-266.

GEJO, GEORGE, JOSEPH KURUVILLA, ABDERRAHIM BOUDENNE, AND THOMAS SABU. "Recent advances in green composites." In *Key Engineering Materials*, vol. 425, pp. 107-166. 2010.

HUANG, LEI, EMILY ALLEN, AND ALAN E. TONELLI. "Study of the inclusion compounds formed between  $\alpha$ -cyclodextrin and high molecular weight poly (ethylene oxide) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone)." *Polymer* 39.20 (1998): 4857-4865.

HU, JINLIAN, YONG ZHU, HUAHUA HUANG, AND JING LU. "Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications." *Progress in Polymer Science* 37, no. 12 (2012): 1720-1763.

ISLAM, TUHIDUL, RUHUL A. KHAN, MUBARAK A. KHAN, MD ARIFUR RAHMAN, MARCELO FERNANDEZ-LAHOE, Q. M. I. HUQUE, AND R. ISLAM. "Physico-mechanical and degradation properties of gamma-irradiated biocomposites of jute fabric-reinforced poly (caprolactone)." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 48, no. 11 (2009): 1198-1205.

JOSHI, SATISH V., L. T. DRZAL, A. K. MOHANTY, AND S. ARORA. "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?." *Composites Part A: Applied science and manufacturing* 35, no. 3 (2004): 371-376.

JANG, YOON SEOK, CHUL HO JANG, YONG BEOM CHO, MINSEONG KIM, AND GEUN HYUNG KIM. "Tracheal regeneration using polycaprolactone/collagen-nanofiber coated with umbilical cord serum after partial resection." *International journal of pediatric otorhinolaryngology* (2014).

KANG, JUN GOO, TAE HO KIM, SE HEANG OH, AND JIN HO LEE. "Fabrication and evaluation of growth factor-immobilized injectable microspheres for the soft tissue augmentation." *Tissue Engineering and Regenerative Medicine* 11, no. 1 (2014): 8-15.

KOBAYASHI, SHIRO, HIROSHI UYAMA, AND MASASHI OHMAE. "Enzymatic Polymerization for Precision Polymer Synthesis." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 74, no. 4 (2001): 613-635.

KOWALSKI, ADAM, ANDRZEJ DUDA, AND STANISLAW PENCZEK. "Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin (II) octoate, 1. Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone." *Macromolecular rapid communications* 19, no. 11 (1998): 567-572.

KLOSKOWSKI, TOMASZ, ARKADIUSZ JUNDZIŁŁ, TOMASZ KOWALCZYK, MACIEJ NOWACKI, MAGDALENA BODNAR, ANDRZEJ MARSZAŁEK, MARTA POKRYWCZYŃSKA ET AL. "Ureter Regeneration—The Proper Scaffold Has to Be Defined." *PloS one* 9, no. 8 (2014): e106023.

KRICHELDORF, HANS R., STEFFEN M. WEIDNER, FELIX SCHELIGA, AND MOHAMMED LAHCINI. "Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) by Combined Ring-Opening Polymerization and Polycondensation." *Macromolecular Chemistry and Physics* 213, no. 14 (2012): 1482-1488.

KUO, SHIAO WEI, AND FENG CHIH CHANG. "The Study of Miscibility and Hydrogen Bonding in Blends of Phenolics with Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)." *Macromol. Chem. Phys* 202.16 (2001): 3112-3119.

LAFTAH, WAHAM ASHAIER, SHAHRIR HASHIM, AND AKOS N. IBRAHIM. "Polymer hydrogels: A review." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 50, no. 14 (2011): 1475-1486.

LABET, M., & THIELEMANS, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3484-3504.

LAM, CHRISTOPHER XF, DIETMAR W. HUTMACHER, JAN-THORSTEN SCHANTZ, MARIA ANN WOODRUFF, AND SWEE HIN TEOH. "Evaluation of polycaprolactone scaffold degradation for 6 months in vitro and in vivo." *Journal of biomedical materials research part A* 90, no. 3 (2009): 906-919.

LEE, SANG YUP. "Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria." *Trends in Biotechnology* 14, no. 11 (1996): 431-438.

LEIGH, SIMON J., ROBERT J. BRADLEY, CHRISTOPHER P. PURSSELL, DUNCAN R. BILLSON, AND DAVID A. HUTCHINS. "A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors." *PloS one* 7, no. 11 (2012): e49365.

LEWIN, MENACHEM, ed. *Handbook of fiber chemistry*. Crc Press, 2006..

LIAO, LIQIONG, LIJIAN LIU, CHAO ZHANG, AND SHAOQIN SARAH GONG. "Microwave-Assisted Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone in the Presence of Ionic Liquid." *Macromolecular rapid communications* 27, no. 24 (2006): 2060-2064.

LOHMEIJER, BAS GG, RUSSELL C. PRATT, FRANK LEIBFARTH, JOHN W. LOGAN, DAVID A. LONG, ANDREW P. DOVE, FREDRIK NEDERBERG ET AL. "Guanidine and amidine organocatalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters." *Macromolecules* 39, no. 25 (2006): 8574-8583.

MA, GUILI, CUNXIAN SONG, HONGFAN SUN, JING YANG, AND XIGANG LENG. "A biodegradable levonorgestrel-releasing implant made of PCL/F68 compound as tested in rats and dogs." *Contraception* 74, no. 2 (2006): 141-147.

MACDONALD, RENEE T., SATISH K. PULAPURA, YURI Y. SVIRKIN, RICHARD A. GROSS, DAVID L. KAPLAN, JOSEPH AKKARA, GRAHAM SWIFT, AND STEVEN WOLK. "Enzyme-Catalyzed. epsilon.-Caprolactone Ring-Opening Polymerization." *Macromolecules* 28, no. 1 (1995): 73-78.

MAHAPATRO, A., KUMAR, A., & GROSS, R. A. (2004). Mild, Solvent-Free  $\omega$ -Hydroxy Acid Polycondensations Catalyzed by *Candida antarctica* Lipase B. *Biomacromolecules*, 5(1), 62-68

MAROTZKE, CH. "Influence of the fiber length on the stress transfer from glass and carbon fibers into a thermoplastic matrix in the pull-out test." *Composite Interfaces* 1, no. 2 (1993): 153-166.

MOHANTY, A. K., M. MISRA, AND G. HINRICHSEN. "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview." *Macromolecular Materials and Engineering* 276-277 (2000): 1-24.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., & DRZAL, L. T. (2002). Sustainable biocomposites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2), 19-26.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., & DRZAL, L. T. (2001). Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Composite Interfaces*, 8(5), 313-343.

NOMURA, NOBUYOSHI, ATSUKO TAIRA, TAKASHI TOMIOKA, AND MASAHIKO OKADA. "A catalytic approach for cationic living polymerization: Sc (OTf)<sub>3</sub>-catalyzed ring-opening polymerization of lactones." *Macromolecules* 33, no. 5 (2000): 1497-1499.

PERSENAIRE, OLIVIER, ET AL. "Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)." *Biomacromolecules* 2.1 (2001): 288-294.

PLATEL, RACHEL H., LINDA M. HODGSON, AND CHARLOTTE K. WILLIAMS. "Biocompatible initiators for lactide polymerization." *Polymer reviews* 48, no. 1 (2008): 11-63.

BONILLA, CLARA E. PLAZAS, SARA TRUJILLO, BERMALI DEMIRDÖGEN, JAIRO E. PERILLA, Y. MURAT ELCIN, AND JOSÉ L. GÓMEZ RIBELLES. "New porous polycaprolactone–silica composites for bone regeneration." *Materials Science and Engineering: C* 40 (2014): 418-426.

PRATT, RUSSELL C., BAS GG LOHMEIJER, DAVID A. LONG, ROBERT M. WAYMOUTH, AND JAMES L. HEDRICK. "Triazabicyclodecene: A simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters." *Journal of the American Chemical Society* 128, no. 14 (2006): 4556-4557.

RAMÍREZ, ALVARO. RAMÍREZ, GUSTAVO EMILIO. APARICIO, DANIELA. CALDERÓN, HERNÁN CAMILO. (2013). Síntesis y caracterización del poli N-Isopropilacrilamida Pnipaam, Ingenierías Físicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. p. 59.

RAMÍREZ, GUSTAVO EMILIO. ARDILA, CAROLINA. CASTELLANOS, PAOLA ANDREA. GÓMEZ, LILIBETH. (2014). Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol por el método de microemulsión. Ingenierías Físicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. p. 65.

RUTKOWSKA, MARIA, MARIOLA JASTRZEBSKA, AND HELENA JANIK. "Biodegradation of polycaprolactone in sea water." *Reactive and Functional Polymers* 38, no. 1 (1998): 27-30.

SIVALINGAM, G., AND GIRIDHAR MADRAS. "Modeling of lipase catalyzed ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone." *Biomacromolecules* 5, no. 2 (2004): 603-609.

STOREY, ROBSON F., AND AMELIA E. TAYLOR. "End-group analysis of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) initiated with water, ethylene glycol, and 1, 4-butanediol." *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 33, no. 1 (1996): 77-89.

STOREY, ROBSON F., AND AMELIA E. TAYLOR. (1998). Effect of Stannous Octoate on the Composition, Molecular Weight, and Molecular Weight Distribution of Ethylene Glycol-Initiated Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 35(5), 723-750.

TOKIWA, YUTAKA, BUENAVENTURADA P. CALABIA, CHARLES U. UGWU, AND SEIICHI AIBA. "Biodegradability of plastics." *International journal of molecular sciences* 10, no. 9 (2009): 3722-3742.

UYAMA, HIROSHI, KAZUHIRO TAKEYA, AND SHIRO KOBAYASHI. "Enzymatic Ring-Opening Polymerization of Lactones to Polyesters by Lipase Catalyst: Unusually High Reactivity of Macrolides." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 68, no. 1 (1995): 56-61.

VAN NATTA FJ, HILL JW, CARRUTHERS WH (1934). Polymerization and ring formation,  $\epsilon$ -caprolactone and its polymers. *Journal of American Chemical Society* (9); 56:455.

WAMBUA, PAUL, JAN IVENS, AND IGNAAS VERPOEST. "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?." *composites science and technology* 63, no. 9 (2003): 1259-1264.

WANG, JIAN, MAN KEN CHEUNG, AND YONGLI MI. "Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly (caprolactone)/poly (4-vinylphenol) as studied by DSC, FTIR, and  $^{13}\text{C}$  solid state NMR." *Polymer* 43, no. 4 (2002): 1357-1364.

WANG, YANG, BO LIU, XUE WANG, WEI ZHAO, DONGTAO LIU, XINLI LIU, AND DONGMEI CUI. "Immortal ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone by a neat magnesium catalyst system: an approach to obtain block and amphiphilic star polymers in situ." *Polymer Chemistry* 5, no. 15 (2014): 4580-4588.

WONG, HOI MAN, PAUL K. CHU, FRANKIE KL LEUNG, KENNETH MC CHEUNG, KEITH DK LUK, AND KELVIN WK YEUNG. "Engineered polycaprolactone–magnesium hybrid biodegradable porous scaffold for bone tissue engineering." *Progress in Natural Science: Materials International* 24, no. 5 (2014): 561-567.

WOODRUFF, MARIA ANN, AND DIETMAR WERNER HUTMACHER. "The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century." *Progress in Polymer Science* 35, no. 10 (2010): 1217-1256.

XUE, JIXIN, BEI FENG, RUI ZHENG, YANG LU, GUANGDONG ZHOU, WEI LIU, YILIN CAO, YANZHONG ZHANG, AND WEN JIE ZHANG. "Engineering ear-shaped cartilage using electrospun fibrous membranes of gelatin/polycaprolactone." *Biomaterials* 34, no. 11 (2013): 2624-2631.

YAO, WEI, YING MU, AIHONG GAO, QING SU, YIJIN LIU, AND YANYU ZHANG. "Efficient ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone using anilido-imine–aluminum complexes in the presence of benzyl alcohol." *Polymer* 49, no. 10 (2008): 2486-2491.

ZHANG, LEI, FREDRIK NEDERBERG, RUSSELL C. PRATT, ROBERT M. WAYMOUTH, JAMES L. HEDRICK, AND CHARLES G. WADE. "Phosphazene bases: a new category of organocatalysts for the living ring-opening polymerization of cyclic esters." *Macromolecules* 40, no. 12 (2007): 4154-4158.

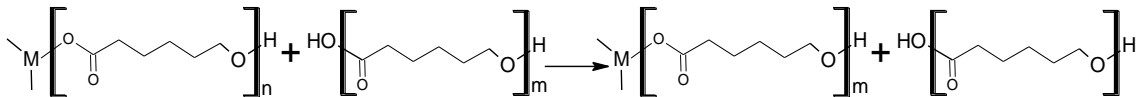
ZHU, YABIN, AND WEY FENG ONG. "Epithelium regeneration on collagen (IV) grafted polycaprolactone for esophageal tissue engineering." *Materials Science and Engineering: C* 29, no. 3 (2009): 1046-1050.

## ANEXOS

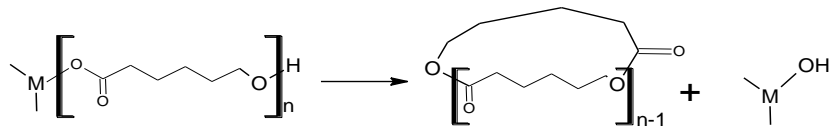
### ANEXO A. Reacciones secundarias de transesterificación

Las reacciones de transesterificación ocurren en las últimas etapas de la polimerización a altas temperaturas, dejando como resultado un aumento de la polidispersidad y pérdida de control de la polimerización. Debido al uso de un catalizador y un iniciador dos reacciones de transesterificación pueden ocurrir, una intermolecular (figura A1) y una intramolecular (figura A2).

**Figura A1.** Reacción de transesterificación intermolecular durante la polimerización de PCL.



**Figura A2.** Reacción de transesterificación intramolecular durante la polimerización de PCL.

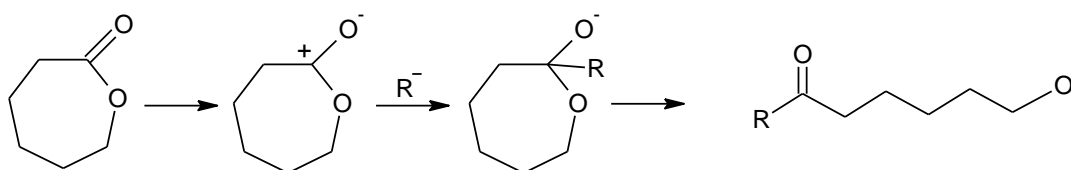


## ANEXO B. Mecanismos de polimerización por apertura de anillo.

### Polimerización por Apertura de Anillo Aniónica (ROP Aniónica)

Se realiza la formación de especies Aniónicas que atacan el grupo carbonilo del monómero, abriendo el enlace entre el carbono y oxígeno de la sexta posición como se muestra en el siguiente **Figura A3**.

**Figura B1.** Mecanismo de Iniciación para ROP Aniónica.

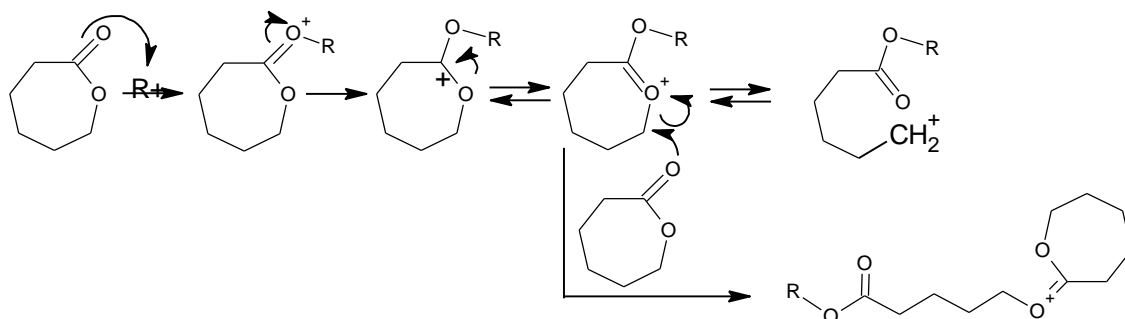


Este tipo de polimerización tiene un principal inconveniente ya que ocurre una transesterificación significativa llamada “Back-Biting” o “murmuraciones” (por su traducción al español) en las últimas etapas de la polimerización impidiendo que más moléculas se unan a la cadena dando resultado a polímeros con pesos moleculares bajos <sup>[8]</sup>.

### Polimerización por Apertura de Anillo Catiónica (ROP Catiónica)

Implica la formación de especies catiónicas la cual ataca al oxígeno en el grupo carbonilo del monómero a través de una reacción de sustitución nucleófila bimolecular ( $S_N2$ )<sup>[8]</sup>. Mostramos el mecanismo de reacción en el siguiente **Figura B2**.

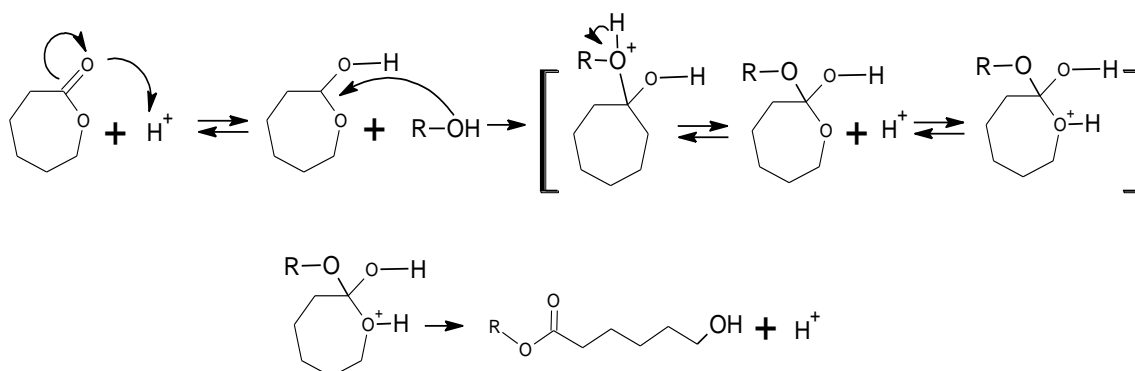
**Figura B2.** Mecanismo de Iniciación para ROP Catiónica..



### Polimerización por apertura de anillo con Monómero Activado (ROP Monómero activado)

Se produce la activación del Monómero por la acción de un catalizador y a continuación el monómero activado ataca el final de la cadena polimérica. Ver **Figura B3**.

**Figura B3.** Pasos de mecanismo de iniciación de ROP por monómero activado.

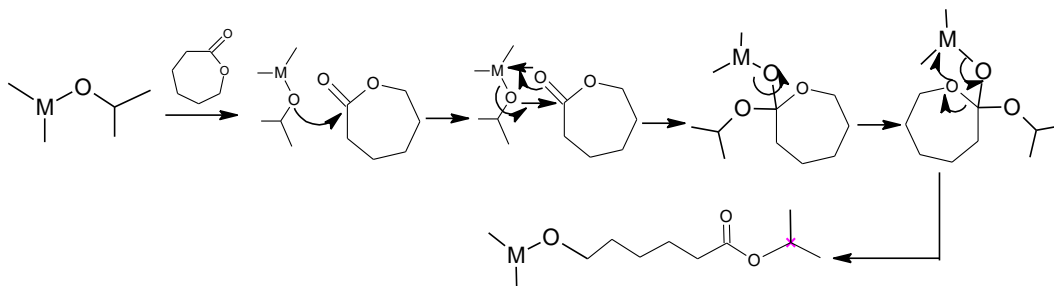


### Polimerización por apertura de anillo por Coordinación-Inserción

La polimerización ROP Coordinación-Inserción es la más usada, en realidad es una polimerización pseudo-aniónica que se produce por la coordinación del monómero con el catalizador y la inserción de un monómero en el enlace metal-oxígeno del catalizador, durante la polimerización el crecimiento de la cadena es causado por un ataque del metal a través del enlace alcóxido.

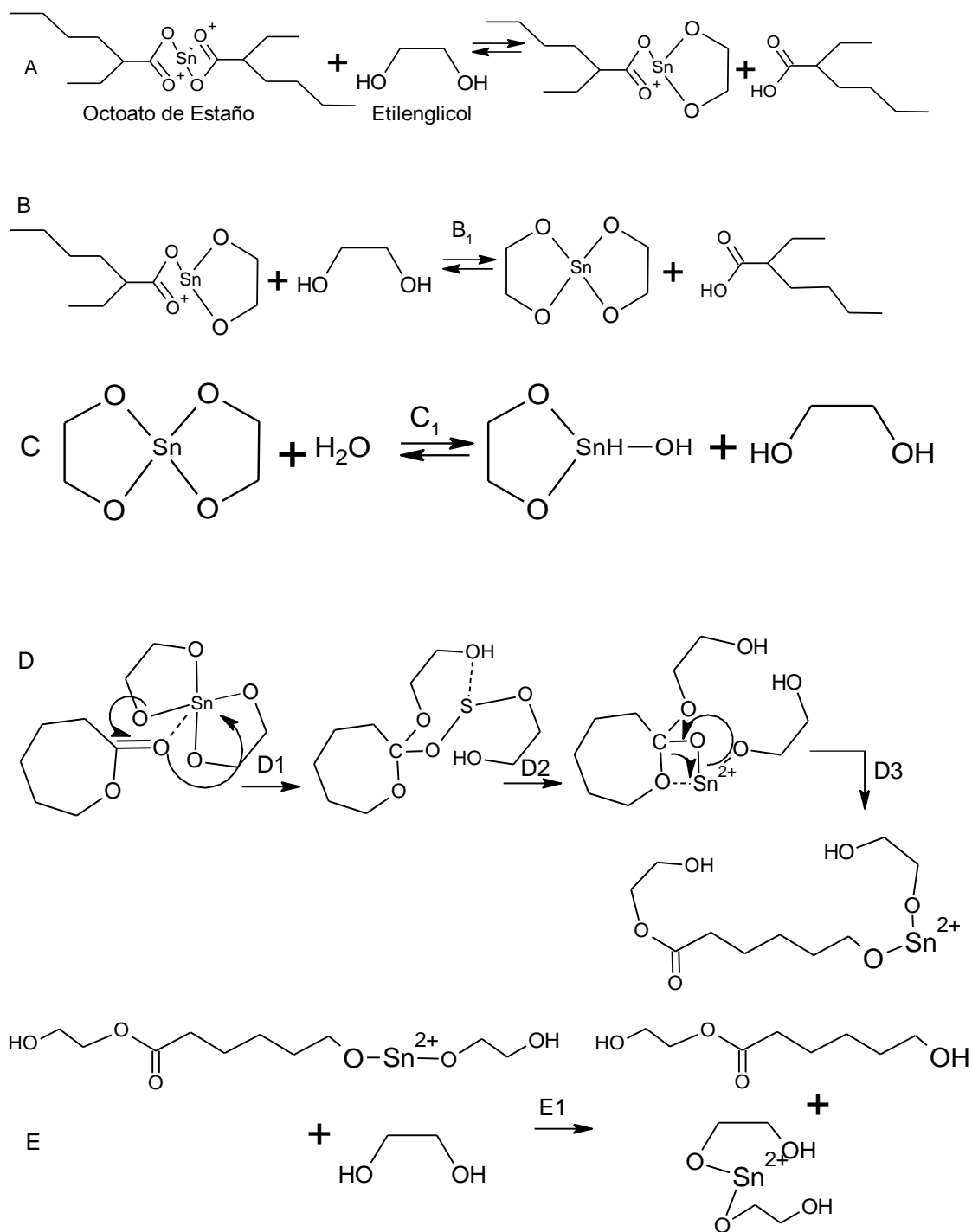
**Figura B4.**

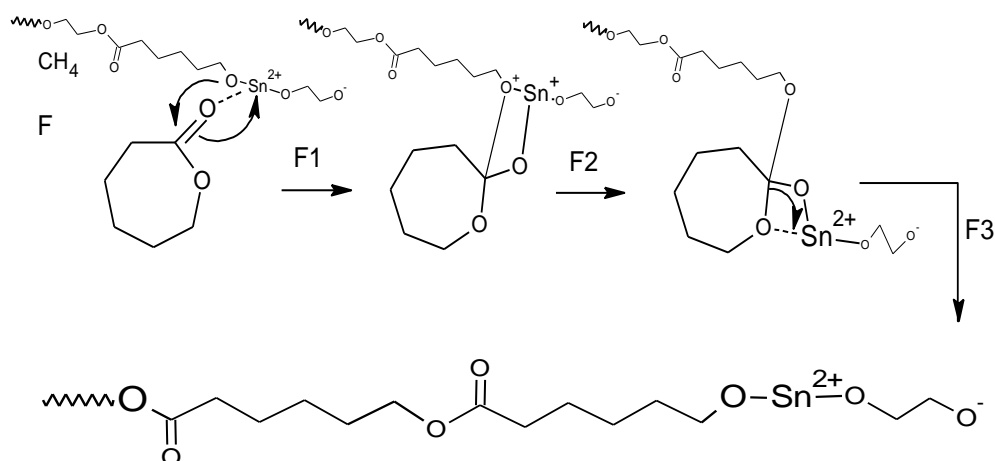
**Figura B4.** Mecanismo de iniciación del método ROP de coordinación-inserción.



## Anexo C. Mecanismo de reacción de PCL por ROP detallado.

**Figura C1.** Mecanismo de activación polimerización de policaprolactona por medio del sistema etilenglicol-octoato de estaño (EG/OS).

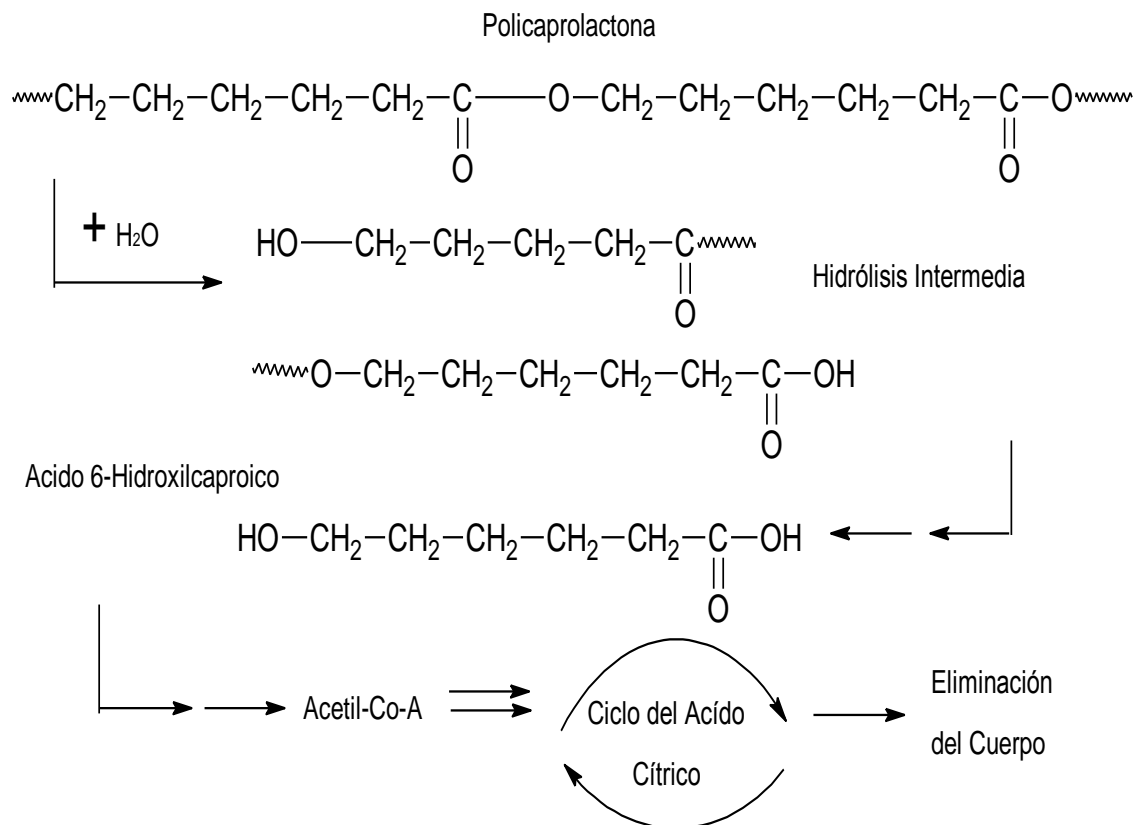




La Figura C1, muestra una serie de reacciones que pueden ocurrir según las condiciones de reacción: En las reacciones A y B aparecen la formación del complejo Catalizador-iniciador (Octoato de Estaño-etilenglicol) el cual es el producto de la reacción B1 quien será el encargado de la apertura del anillo y la catálisis de la polimerización en general. C muestra el efecto de desactivación del compuesto Catalizador-Iniciador debido a la presencia de agua en el sistema. En la reacción D1 se evidencia el ataque del complejo de catálisis al monómero de  $\epsilon$ -Caprolactona mediante un ataque al oxígeno del grupo alquilo, pasando a romper el enlace doble y la apertura del anillo por la sexta posición generando las condiciones necesarias para que ocurra una transesterificación y formación del primer monómero lineal de la cadena polimérica como se ilustra en D2 y D3. Una vez iniciada la polimerización puede ocurrir las siguientes dos reacciones, la reacción E en donde el monómero iniciado se libera del catalizador que a su vez se vuelve a reactivar por la presencia de etilenglicol para atacar nuevamente otro monómero e iniciar una nueva cadena, efecto que generalmente ocurre cuando varios monómeros se han unido ya a la cadena mediante la reacción mostrada en F. En la reacción F se observa que el monómero iniciado ataca a un segundo monómero de caprolactona en su parte activa de la molécula, es decir la parte del catalizador de octoato de estaño que se unió a ella; produciendo la apertura de anillo y transesterificación de otro monómero (mecanismo similar a la reacción ocurrida en D) el cual se une a la cadena. Este proceso se repite para formar las cadenas de Policaprolactona.

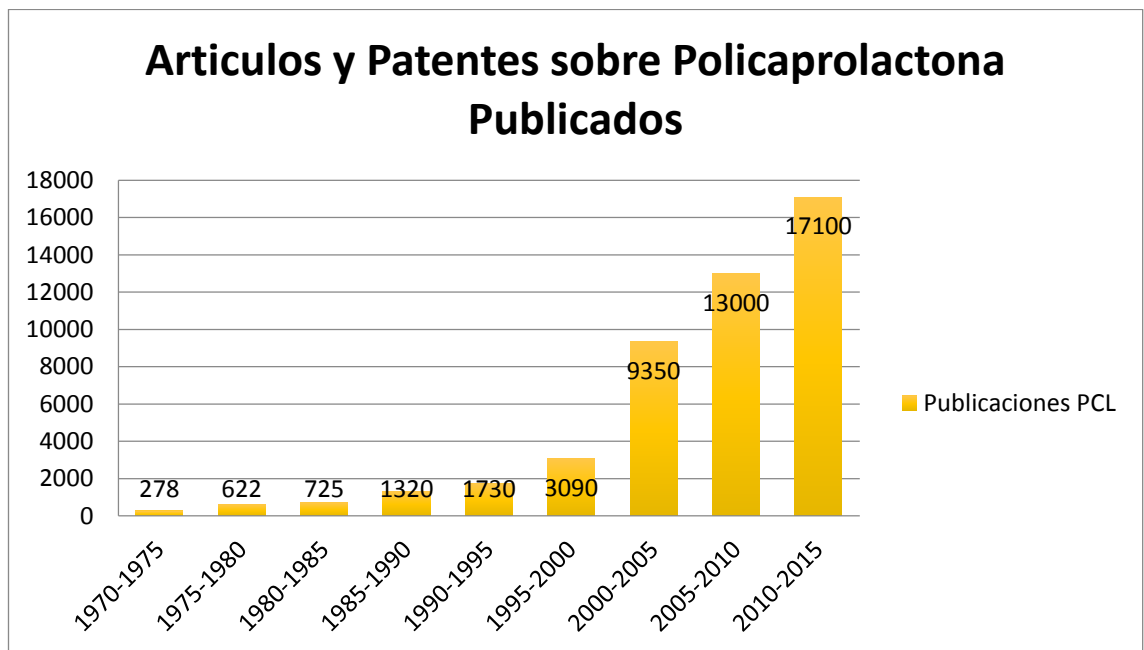
**Anexo D. Mecanismo reabsorción o biodegradación por hidrólisis enzimática de la Policaprolactona en el cuerpo humano.**

**Figura D1.** Degradación de PCL vía hidrólisis intermedia de ácido Hidroxicaproico y acetil co-enzima A, que son eliminadas por el cuerpo por medio del ciclo del ácido cítrico.



**Anexo E. Gráfica de evolución de los estudios referentes a Policaprolactona en las últimas décadas.**

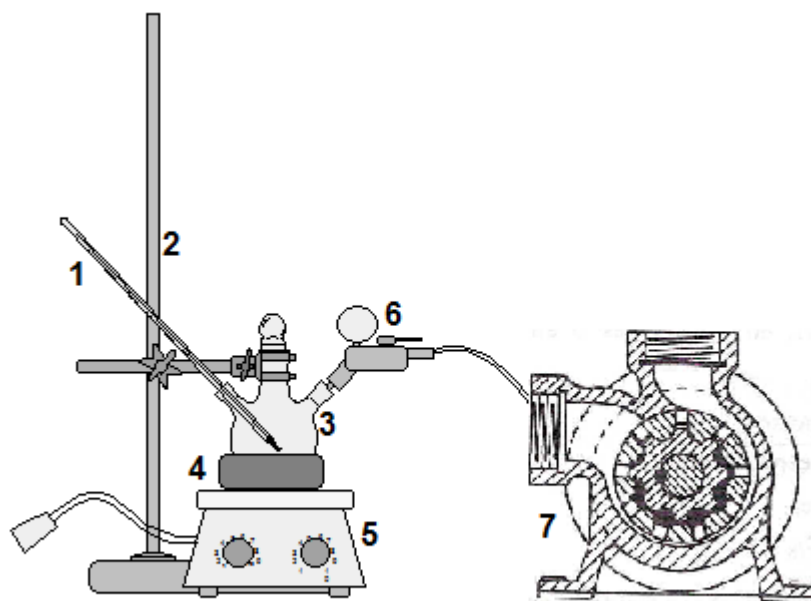
**Figura E1.** Publicaciones usando PCL en el campo de biomateriales e ingeniería de tejidos durante los últimos 30 años hasta Enero de 2015. Fuente: Autores. Datos de la cantidad de publicaciones obtenidos de *Google Académico*.



## Anexo F. Protocolo de polimerización de caprolactona y separación.

### Polimerización Caprolactona

**Figura F1.** Imagen del montaje de polimerización de caprolactona usado en el presente trabajo. 1- Termómetro; 2- Soporte; 3- Reactor; 4- Baño de aceite; 5- Plancha de calentamiento; 6- Válvula con vacuómetro; 7- Bomba de vacío.



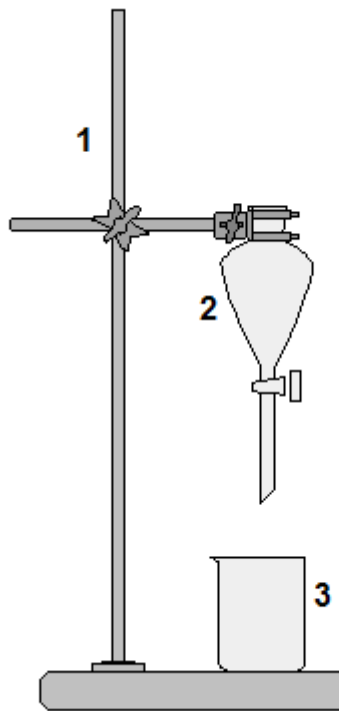
1. El montaje de polimerización se encuentra en la figura A7
2. Se pesan 10 gr de CL y 0,33 gr de Etilenglicol y se introducen al reactor.
3. Al reactor se le realiza una purga de nitrógeno por 3 min.
4. El reactor es llevado a una temperatura de 100°C y se le adiciona el catalizador.
5. Una vez se ha introducido el catalizador al reactor, se sella toda entrada de aire y se enciende la bomba de vacío.
6. Se aumenta la temperatura del reactor a 140°C y se busca mantener la temperatura y el vacío durante todo el tiempo de reacción.

### Separación de PCL

7. Una vez terminado el tiempo de reacción se disminuye la temperatura hasta la temperatura ambiente.

8. Se adicionan al reactor triclorometano hasta realizar una solución de 2% p/p y se agita por 30 min.
9. Se pasa a un balón de decantación y se deja caer de a poco en un vaso de precipitado con metanol frío.
10. La solución resultante se filtra y la PCL se almacena en un recipiente.

**Figura F2.** Montaje de separación utilizado. 1- Soporte; 2- Balón de decantación; 3- Vaso de precipitado.



## **Anexo G. Protocolo de moldeo y preparación de composites.**

### Moldeado de muestras:

1. La PCL se calienta en un horno a 100°C por 20min.
2. Se retira del horno la PCL y se vierte sobre el molde de magnesio y este se deja enfriar a temperatura ambiente por 20min.
3. Se retira la placa del molde y se miden sus dimensiones para confirmar que cumple las medidas establecidas.

### Realización de composites:

4. Se pesan 2g de PCL y se lleva al horno a 100°C por 20min.
5. Es adicionada la cantidad de fibra establecida hasta llegar al % p/p establecido.
6. Con la ayuda de un mezclador se bate la muestra para mezclar en su totalidad la fibra y el polímero.
7. Se repiten los pasos 2 y 3 del presente protocolo.
8. La placa es pesada para corroborar que el peso cumple con los porcentajes establecidos.

## Anexo H. Cálculo de peso molecular promedio e índice de polidispersidad

Dentro del estudio de los polímeros una de las variables que tienen gran influencia, por no decir que es fundamental, es su peso molecular; tanto así que muchos estudios son enfocados en su control, pues este indica si es óptimo o no para alguna aplicación en particular.

Debido a que en la síntesis de los polímeros su peso molecular es dependiente de una gran cantidad de variables, obtenemos un material formado por macromoléculas, de un mismo monómero, pero diferentes longitudes, es decir, en un mismo material podemos encontrar una cadena con más de 10.000 átomos unidos junto a otra cadena de 15.000 u 8.000 átomos, en estos tipos de polímeros conocidos como polidispersos (ya que no todas sus cadenas tienen la misma longitud) solo es posible conocer su peso molecular promedio, en diferencia a las macromoléculas sintetizadas por organismos como las proteínas que si tienen un peso molecular definido y se conocen como monodispersos.

El conocimiento exacto de la distribución de peso molecular es fundamental para la caracterización del material, en el caso de los polímeros polidispersos el análisis se realiza utilizando una curva de distribución de pesos moleculares relativo a todas las molécula en la muestra, en la actualidad hay técnicas para conocer esta campana de distribución como el fraccionamiento, cromatografía de exclusión por tamaño, espectrometría de masas, entre otros.

Una de las maneras en que podemos analizar esta distribución es a través del cálculo del peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ) que viene dado por la ecuación:

$$M_n = \frac{\sum N_i * M_i}{\sum N_i} \quad [1]$$

Donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ .

También podemos expresar el peso molecular en función de su fracción en peso ( $W_x$ ), conociendo que:

$$W_i = N_i * M_i \quad [2]$$

Si reemplazamos [2] en [1] obtenemos:

$$M_w = \frac{\sum W_i * M_i^2}{\sum W_i * M_i}$$

Donde  $W_i$  es, como dijimos anteriormente, la fracción en peso de las moléculas cuyo peso es  $M_i$ .

La relación entre  $M_w$  y  $M_n$  se le conoce como índice de polidispersidad

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Esta representa numéricamente la amplitud de la campana de distribución de pesos moleculares, es decir que valores cercanos a la unidad representan un polímero altamente homogéneo cercano a la monodispersidad.

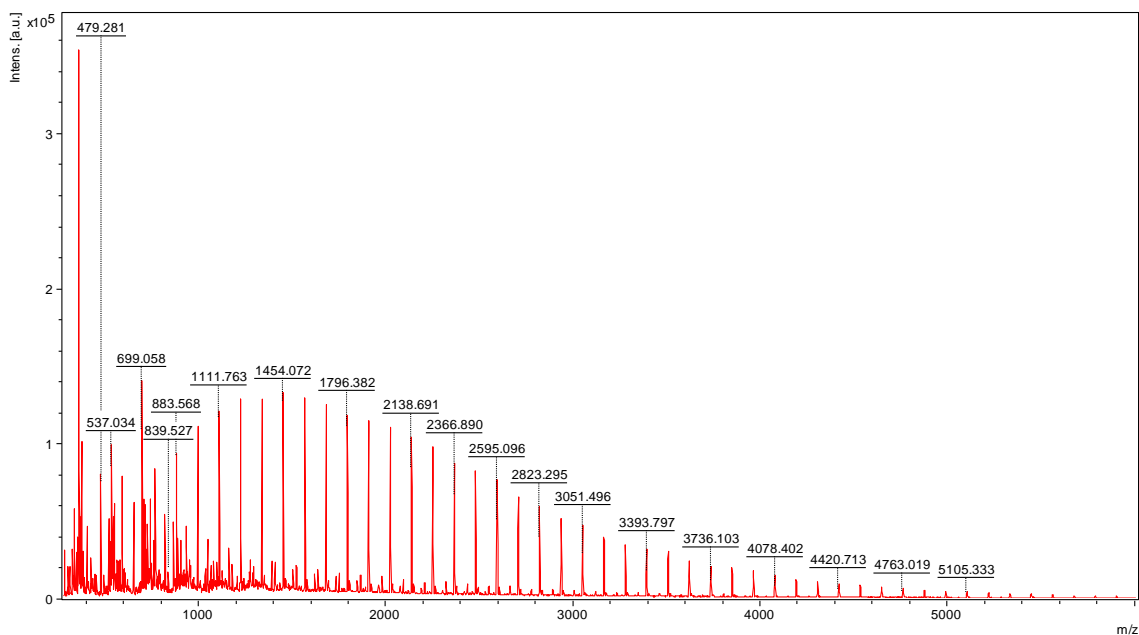
Caracterizar un polímero considerando únicamente su peso molecular promedio numérico puede considerarse totalmente errado, y se aconseja usar los dos pesos moleculares promedios y su relación, pues las propiedades de un polímero dependen de tres factores: de las moléculas de mayor tamaño, de su distribución de pesos representada en el índice de polidispersidad (para este cálculo debe conocerse  $M_n$ ) y su curva de distribución, ya que polímeros con valores similares de pesos moleculares pero distinta curva presentan propiedades diferentes.

En este trabajo el cálculo de la curva de distribución para cada muestra fue realizado por el software *Daltonics FlexAnalysis*, versión 3,3; utilizado para el análisis de resultados del equipo Maldi-TOF y para el cálculo de los pesos moleculares promedios y los índices de polidispersidad se realizó con el software complementario *PolyTools*, versión 1,2; utilizado como herramienta para el análisis de polímeros sintéticos.

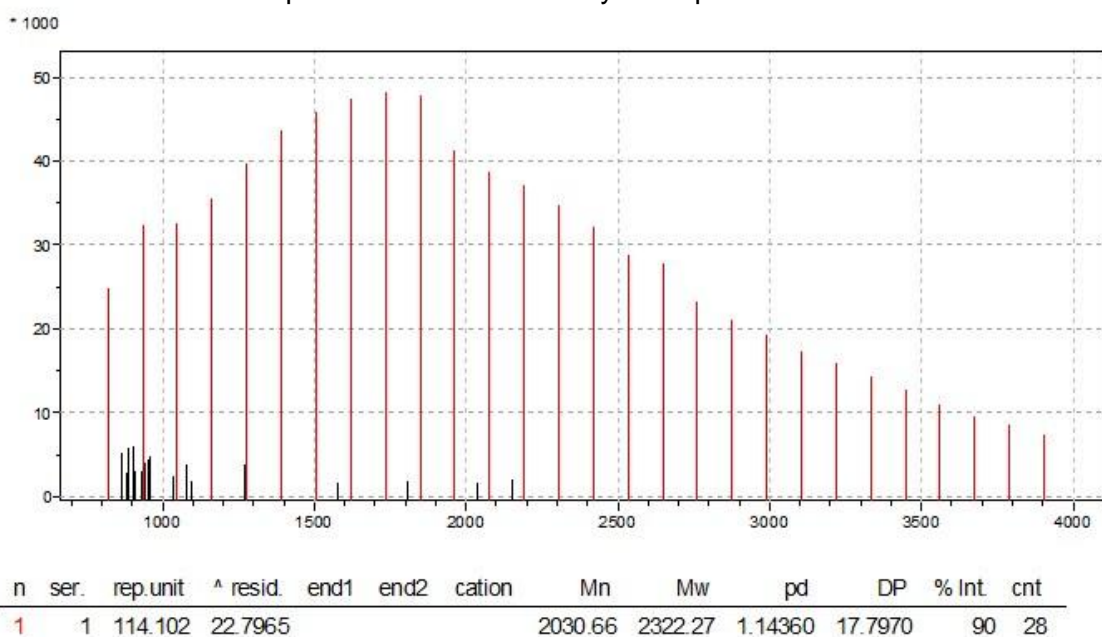
## Anexo I. Gráficas de resultados Espectrometría de masas

En este apéndice se presentaran los resultados gráficos para cada muestra del MALDI-TOF y PooLyTools respectivamente.

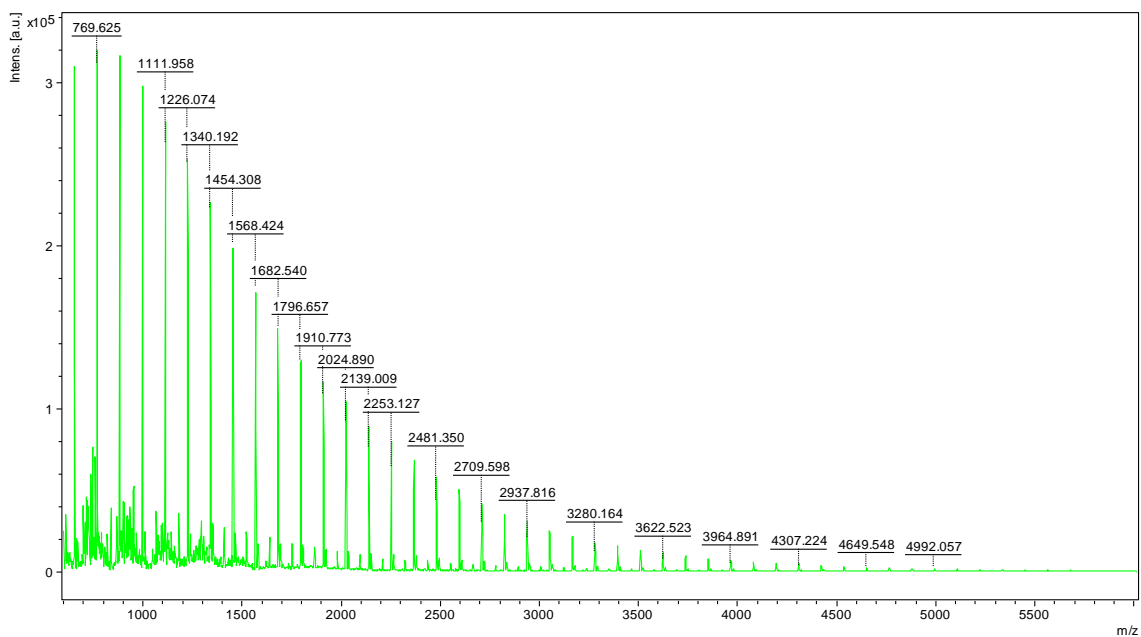
**Gráfica I1.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL1.



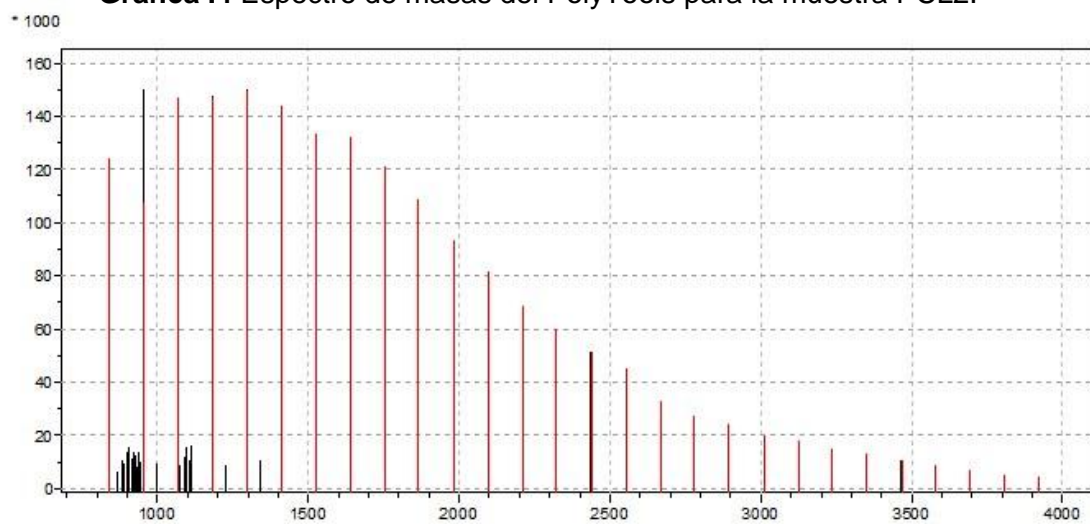
**Gráfica I2.** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL1.



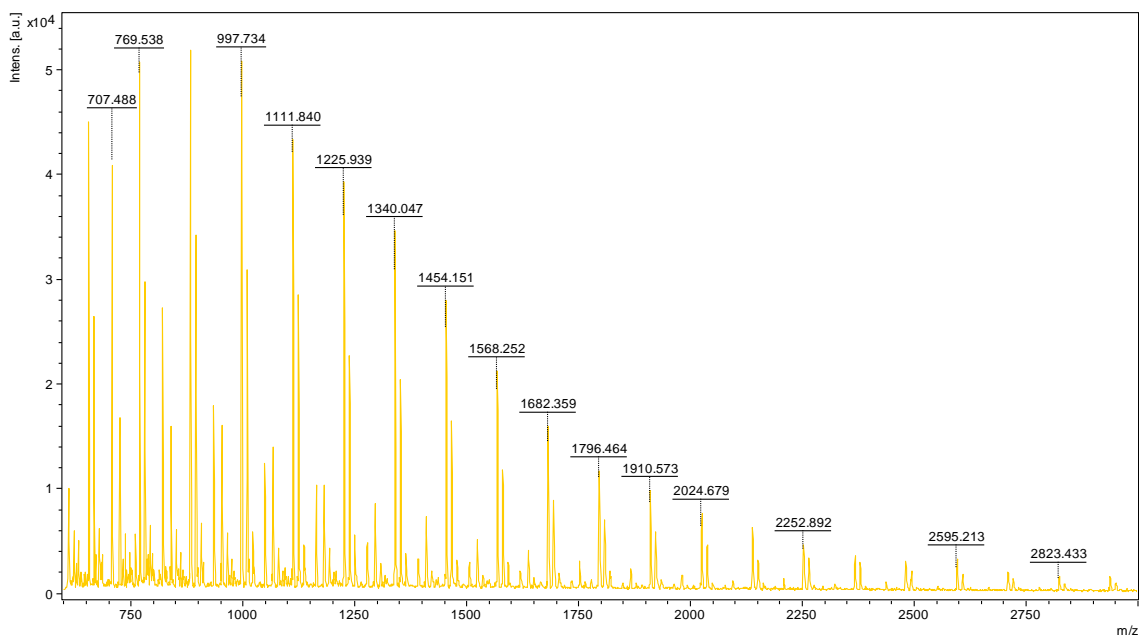
**Gráfica I3.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL2.



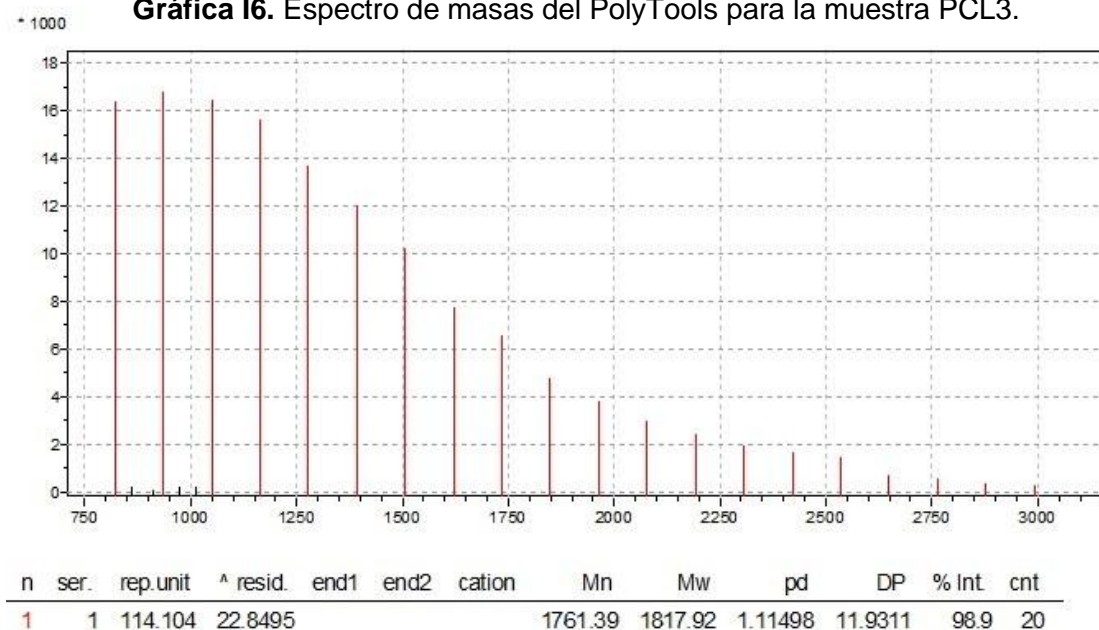
**Gráfica I4** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL2.



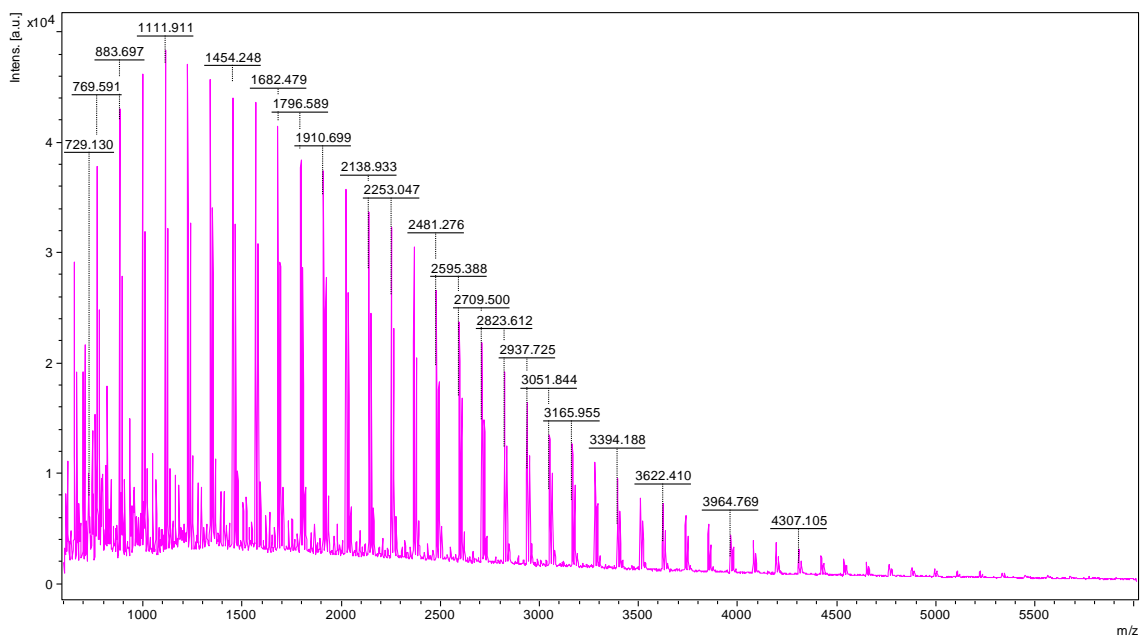
**Gráfica I5.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL3.



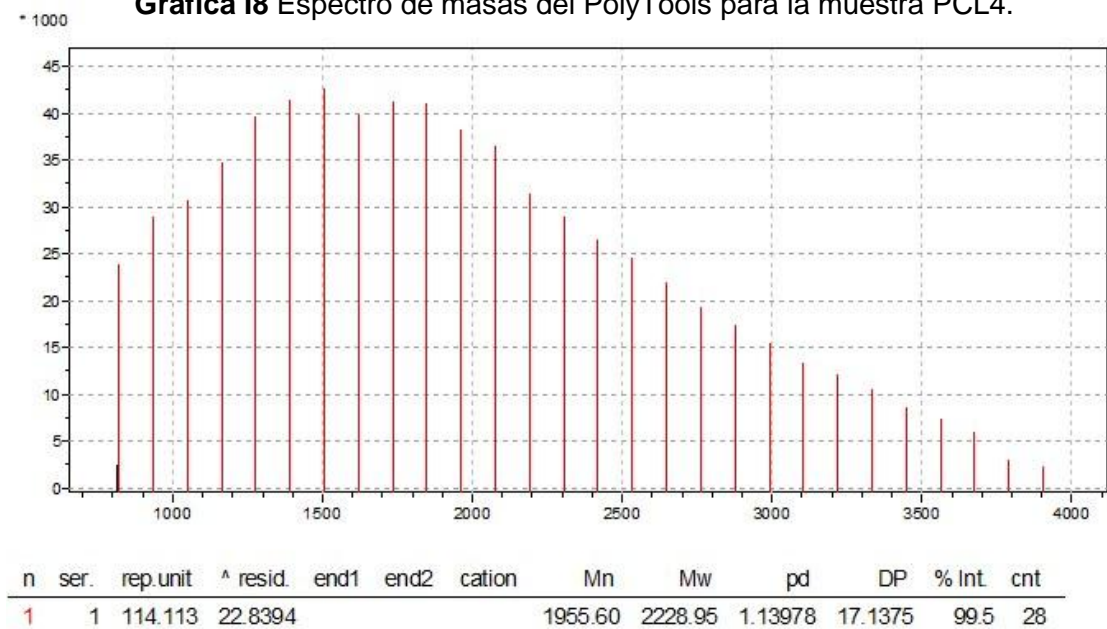
**Gráfica I6.** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL3.



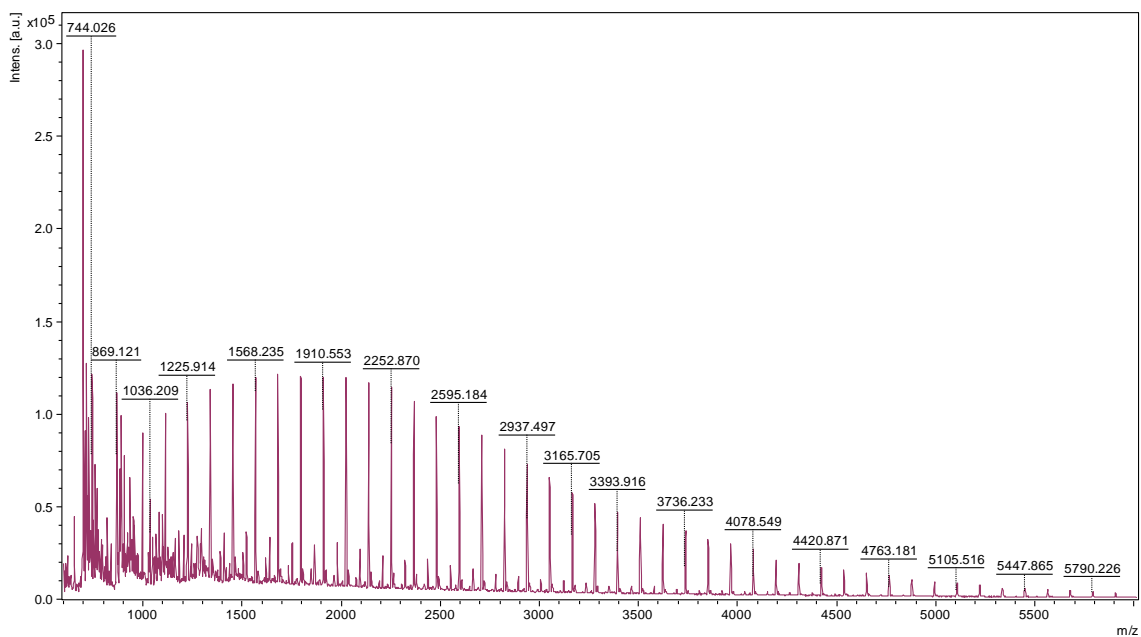
**Gráfica I7.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL4.



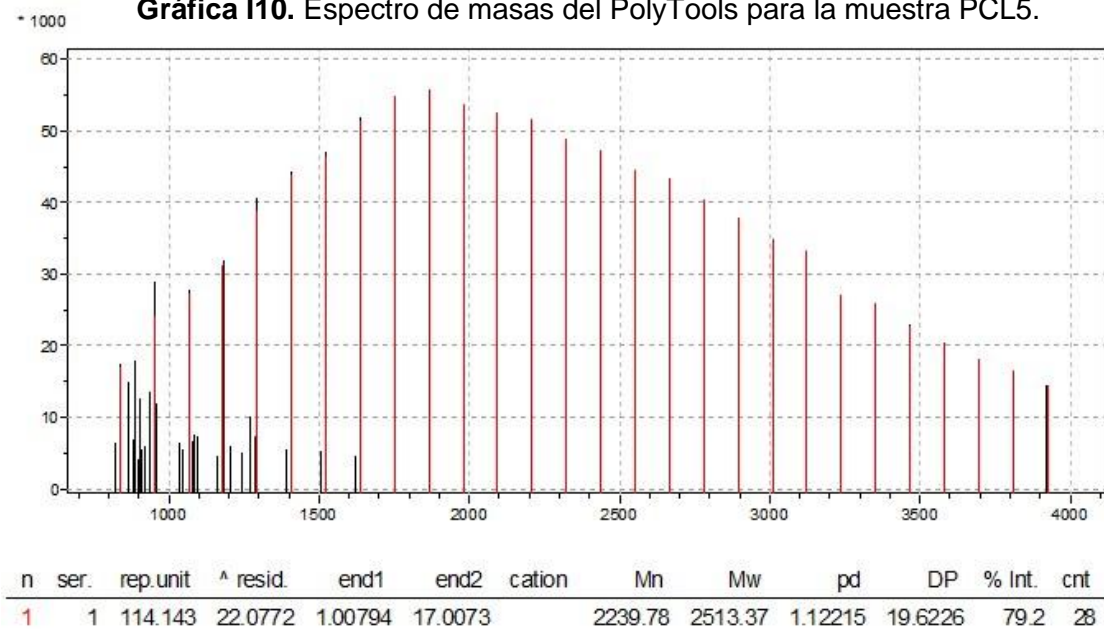
**Gráfica I8** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL4.



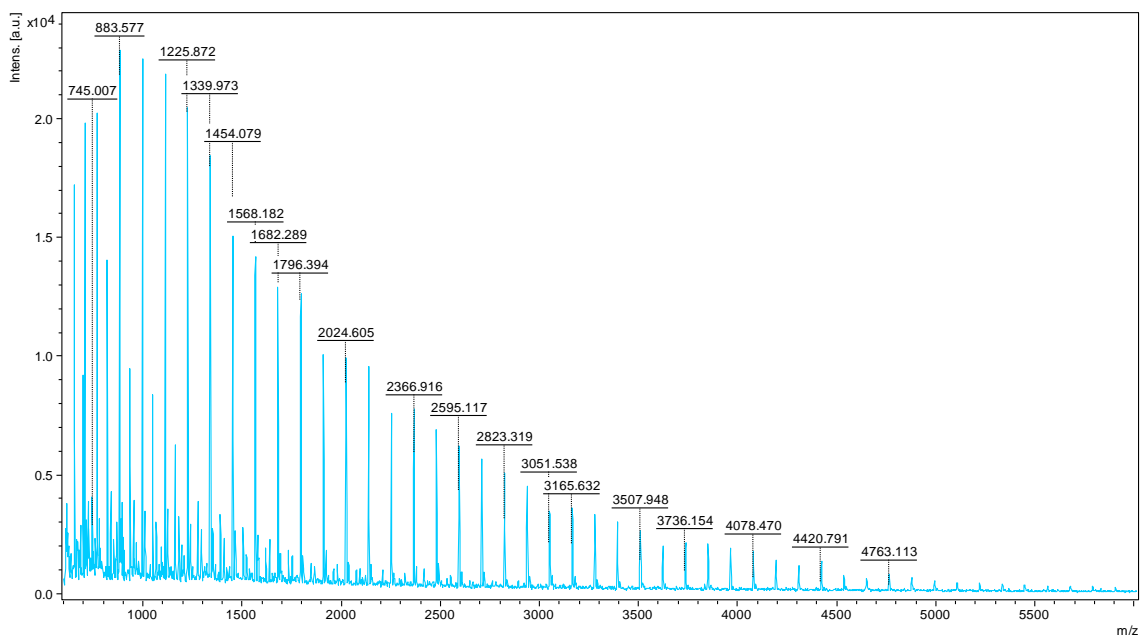
**Gráfica I9.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL5.



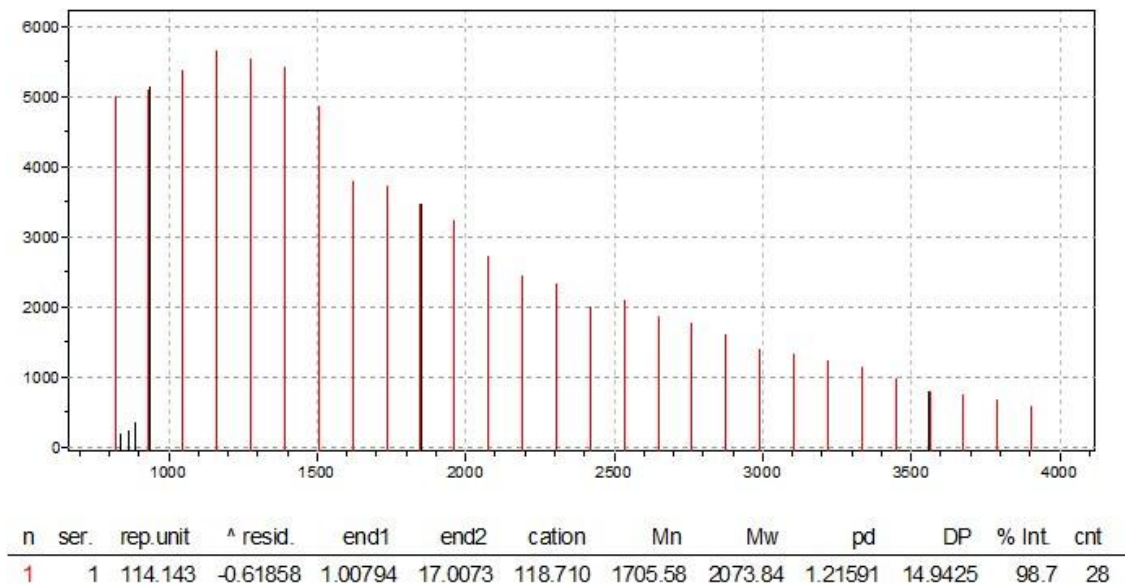
**Gráfica I10.** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL5.



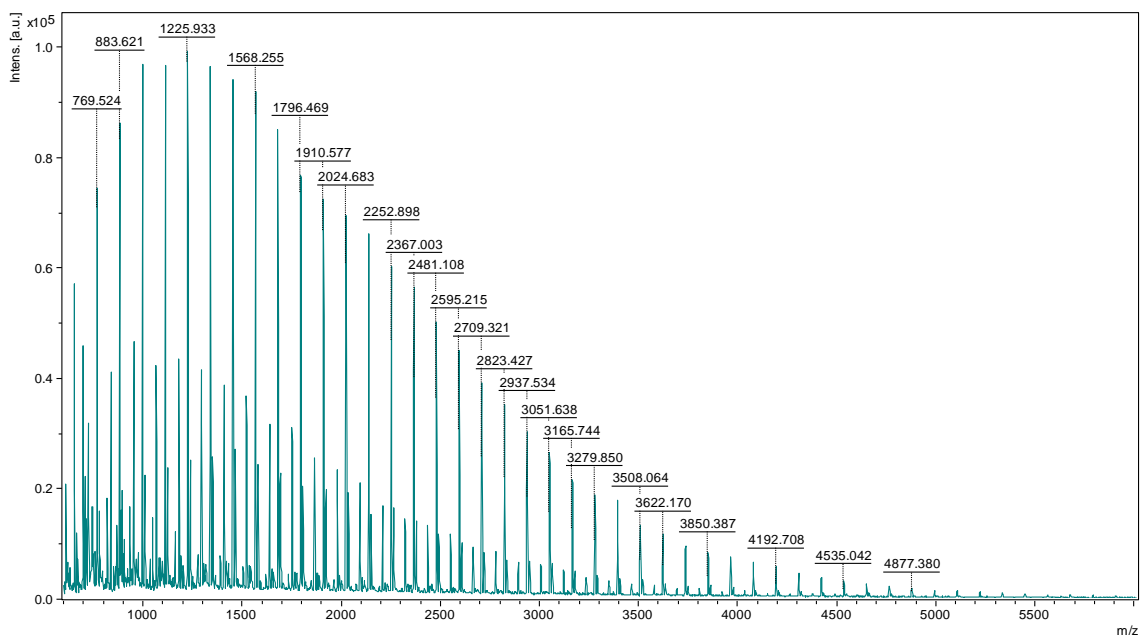
**Gráfica I11.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL6.



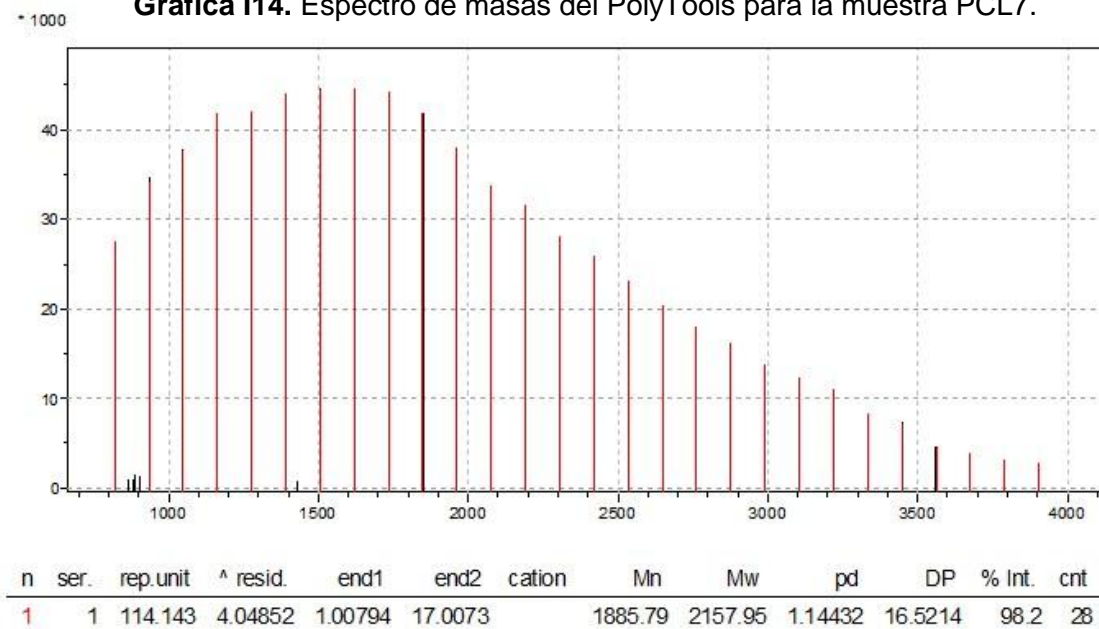
**Gráfica I12.** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL6.



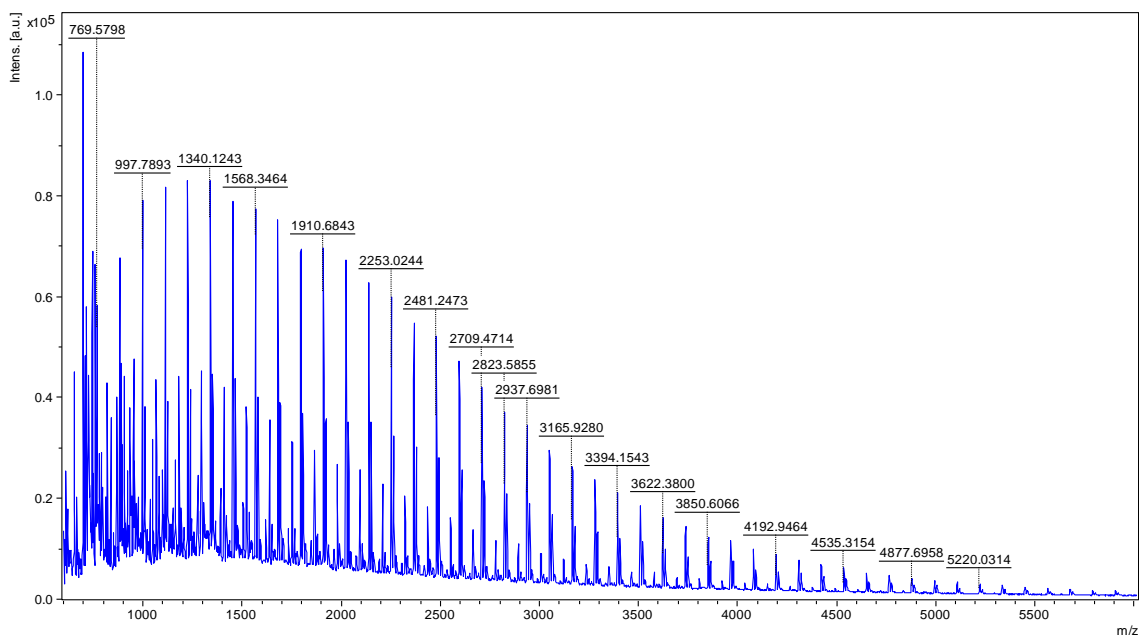
**Gráfica I13.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL7.



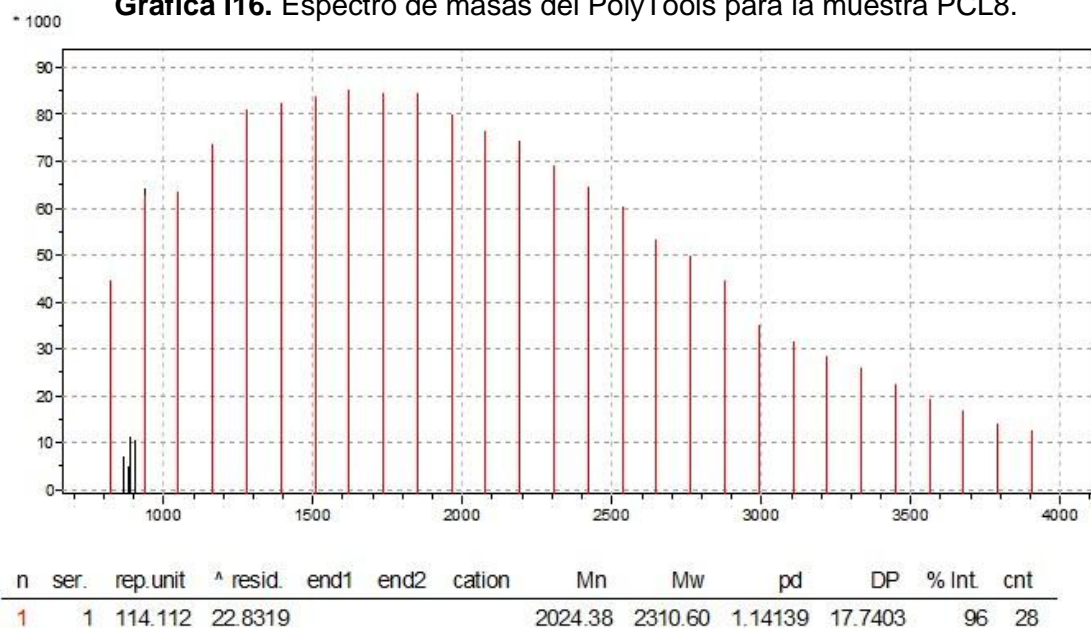
**Gráfica I14.** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL7.



**Gráfica I15.** Espectro de masas del MALDI-TOF para la muestra PCL8.



**Gráfica I16.** Espectro de masas del PolyTools para la muestra PCL8.



## Anexo J. Ensayos y Cálculo de las propiedades mecánicas de la Policaprolactona y sus composites

Los ensayos de las propiedades mecánicas de la Policaprolactona y los composites con refuerzos de fibra de vidrio y fibra de yute, se llevaron a cabo en el equipo DMA Q800 TA INSTRUMENTS; utilizando prueba de flexión en modo de deformación de viga biempotrada, teniendo en cuenta la fragilidad del polímero obtenido.

Para el ensayo con este modo de deformación se utiliza una abrazadera con 3 puntos de sujeción (ver figura G1), los dos extremos están fijos y el del medio realiza una fuerza en la mitad de la probeta.

**Figura J1.** Tipo de Abrazadera utilizada para el ensayo, tipo viga Voladiza (Cantiléver).

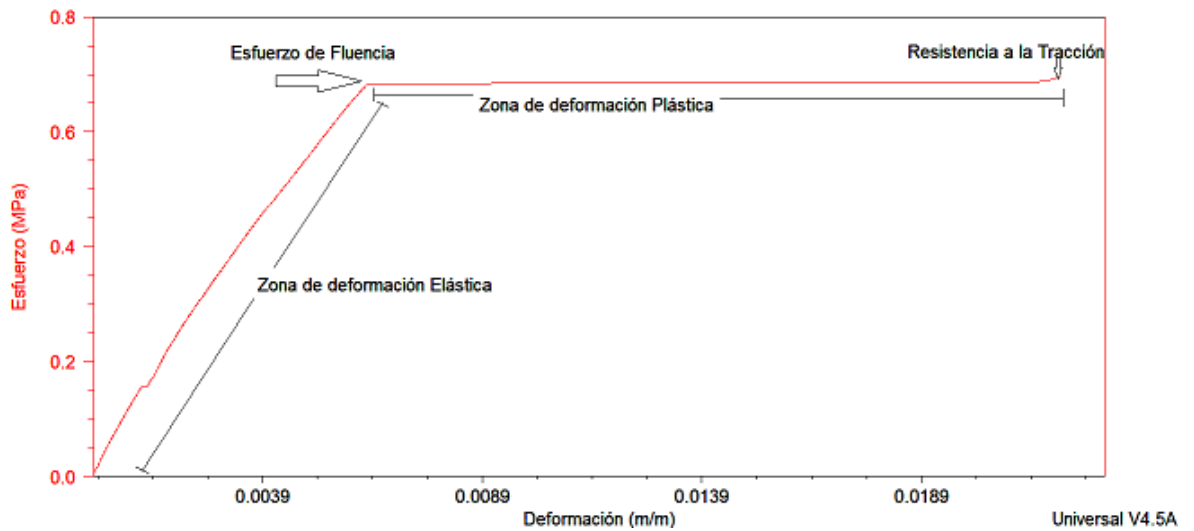


Fuente: web de TA INSTRUMENTS DMA Q 800 [74]

El resultado de estos ensayos es mostrado por el software del equipo en forma de curvas características de Esfuerzo vs Deformación. El software permite hallar los puntos (ver su ubicación en figura G1) de la curva para obtener una idea numérica de las propiedades mecánicas de la muestra como:

- Módulo de Young o módulo de elasticidad: expresa una medida de la rigidez de material o la resistencia del material a la deformación; se calcula por el valor de la pendiente del comportamiento elástico del material.
- Esfuerzo de fluencia: es el esfuerzo a partir del cual se pasa de una deformación elástica a una deformación plástica en el material, en la gráfica es el punto en el cual la pendiente tiene un cambio abrupto o se hace cercana a cero. En algunos comportamientos de materiales este punto es notorio, pero en otros en el que es difícil de observar se calcula un esfuerzo de fluencia convencional, este esfuerzo se halla trazando una línea paralela con la misma inclinación de la primera etapa de la gráfica o etapa de comportamiento elástica pero desfasada un 0.2% de la deformación total y el punto del esfuerzo de fluencia será donde esta línea paralela corte la curva de esfuerzo deformación (Ver parte punteada de la gráfica G1).
- Esfuerzo de tracción : es el esfuerzo necesario para romper la muestra a una deformación correspondiente, se calcula mediante la fórmula:
 
$$\text{Esfuerzo de Tracción} = \text{Fuerza de Tracción} / \text{Unidad de superficie.}$$
- Fuerza de Tracción: es la fuerza a la cual se produce la ruptura del material.
- Resistencia a la Tracción: Es el esfuerzo máximo soportable por la probeta antes de romper, en algunos materiales es diferente al esfuerzo de tracción.

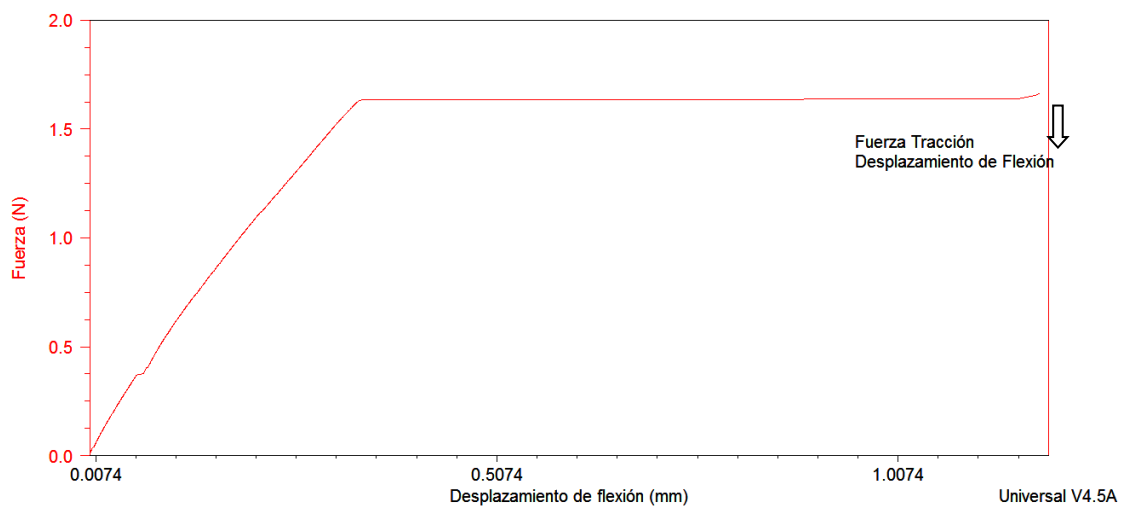
**Figura J2.** Zonas y Puntos de una gráfica de esfuerzo vs Deformación.



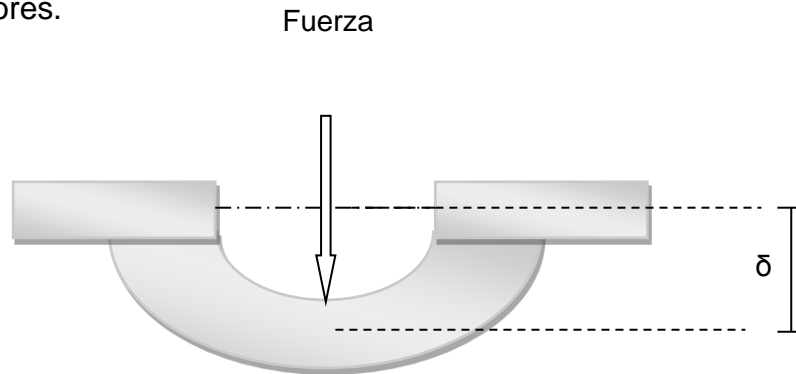
Cambiando las señales por las de Fuerza vs Desplazamiento de flexión, la respuesta del equipo será una curva como la mostrada en la **Figura J2**, de donde se pueden tomar los datos de los siguientes puntos:

- Fuerza de Tracción: Es la fuerza máxima antes de la ruptura de la probeta.
- Desplazamiento de flexión o  $\delta$  de flexión: es el desplazamiento desde el eje inicial hasta el punto medio de la curvatura de la probeta, generado por la fuerza de tracción. **Figura J3**.

**Figura J3.** Punto de fuerza de tracción y desplazamiento de Flexión. Fuente: Autores.



**Figura J4.** Explicación gráfica del significado del desplazamiento de flexión  $\delta$ .  
Fuente: Autores.



El valor del Módulo de Flexión y Resistencia de flexión se calculan mediante las formulas (1) y (2). Usando los valores de la fuerza de tracción, desplazamiento de flexión y las medidas iniciales de las probetas presentadas en la tabla G1.

$$\text{Módulo de flexión} = \frac{Fl^3}{4w\delta h^3} \quad (1)$$

$$\text{Resistencia de Flexión} = \frac{3Fl}{2wh^2} \quad (2)$$

Donde,

F= Fuerza de Tracción

l= Longitud de la probeta entre los dos puntos de sujeción = 35mm

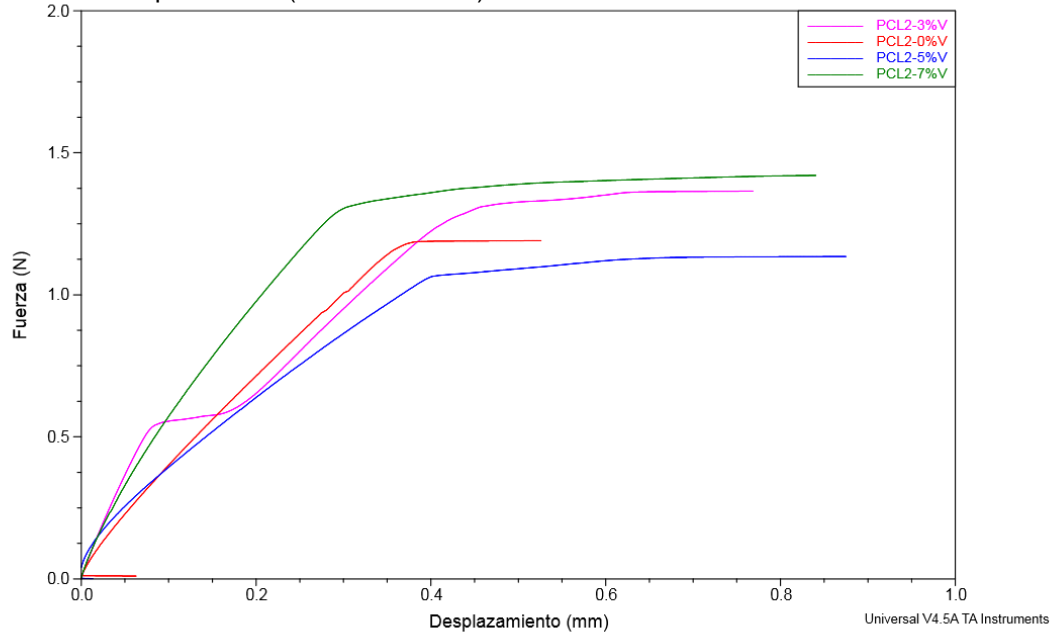
w= Ancho de la probeta= 13.3mm

h= altura de la probeta = 2.1 mm

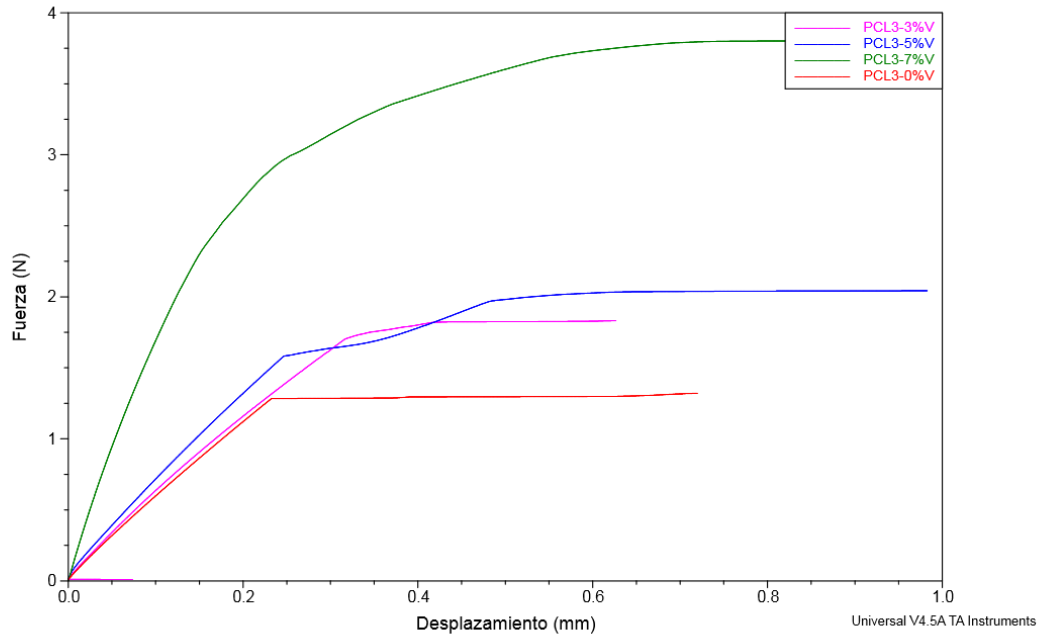
$\delta$ = Desplazamiento de Flexión.

## Anexo K. Resultados prueba de flexión

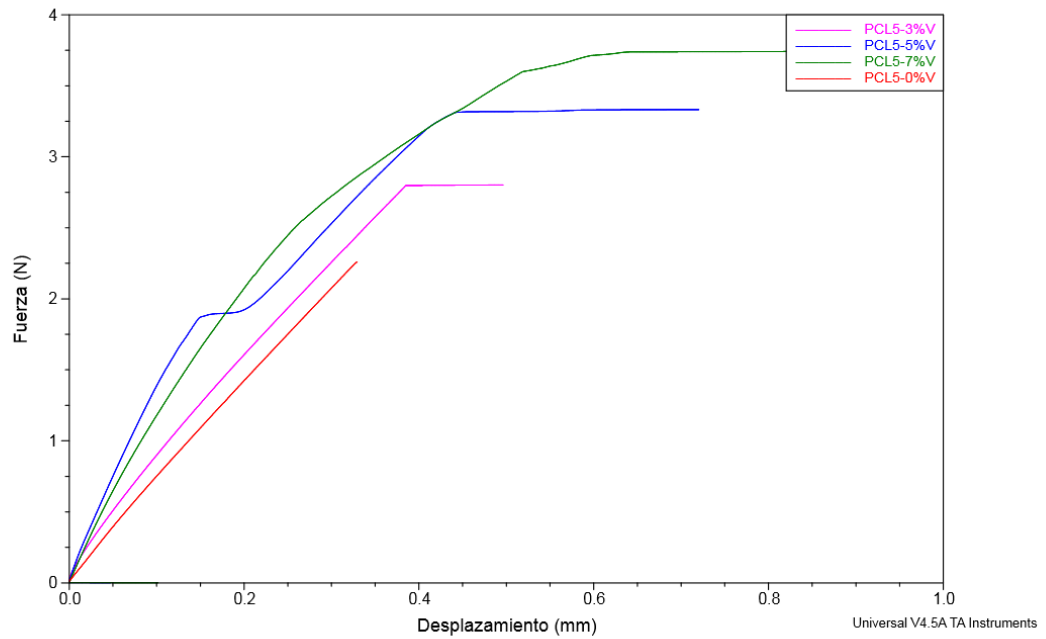
**Figura F2.** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 2 con refuerzo de fibra de vidrio al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).



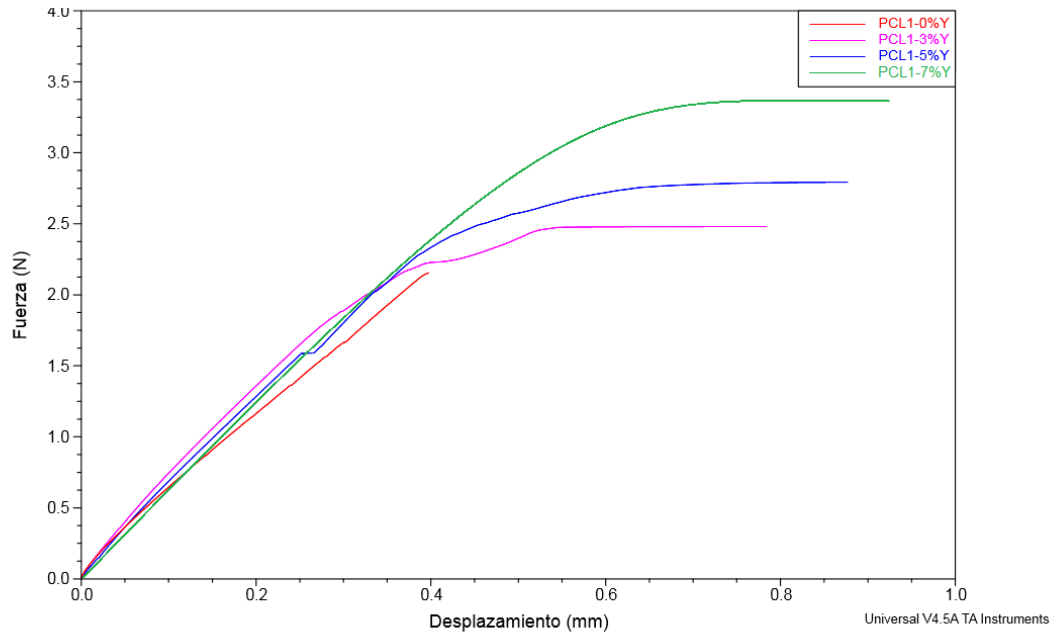
**Figura F2** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 3 con refuerzo de fibra de vidrio al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).



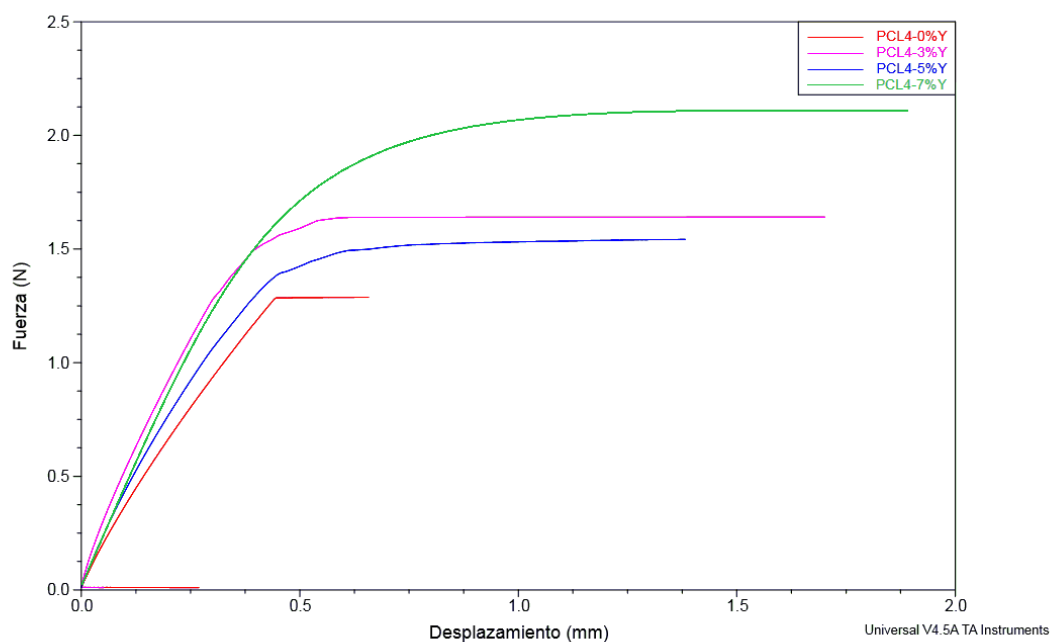
**Figura F2.** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 5 con refuerzo de fibra de vidrio al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).



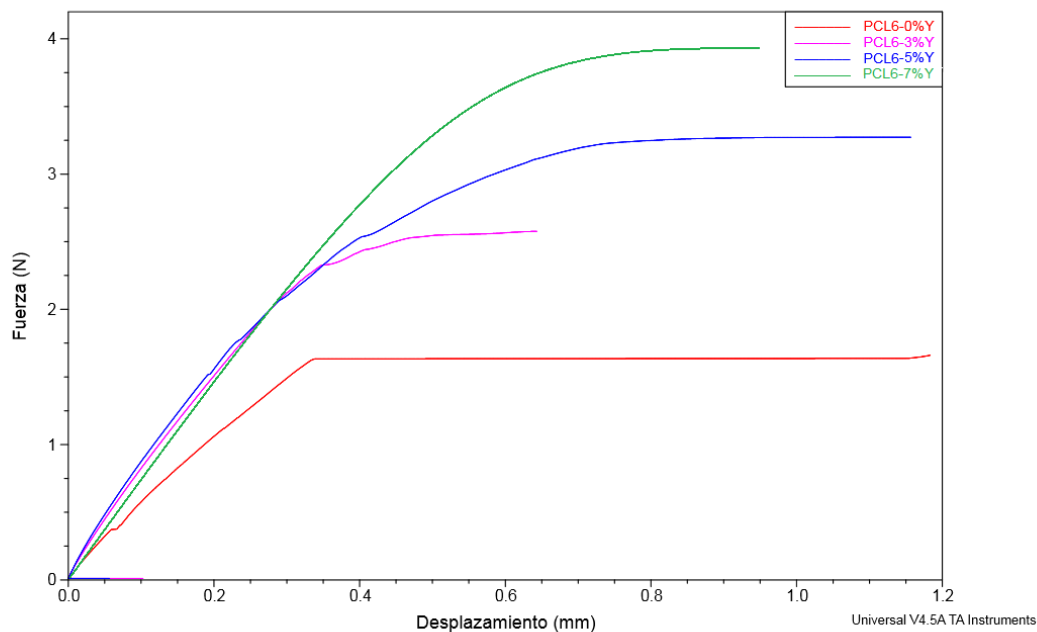
**Figura F2.** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 1 con refuerzo de fibra de yute al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).



**Figura F2.** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 4 con refuerzo de fibra de yute al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).



**Figura F2.** Curva de Fuerza vs desplazamiento o deflexión para los composites de PCL 6 con refuerzo de fibra de yute al 3, 5 y 7%, comparados con la curva correspondiente a la matriz de Policaprolactona (0% de refuerzo).



## Anexo L. Comparativo de resistencia a la flexión entre muestras de PCL-Vidrio y PCL-Yute.

**Tabla 9:** Variación porcentual del valor del modulo de Flexión y resistencia a la flexión para cada una de las muestras respecto a los valores de la matriz de Policaprolactona (0% fibra). Fuente: Autores.

COMPOSITOS CON REFUERZO DE FIBRA DE VIDRIO						COMPOSITOS CON REFUERZO DE FIBRA DE YUTE					
Muestra	%fibra	MF (Mpa)	$\Delta\%$ MF	RF (N)	$\Delta\%$ RF	Muestra	%fibra	MF (Mpa)	$\Delta\%$ MF	RF (N)	$\Delta\%$ RF
PCL2	0	246.68	0%	0.979	0%	PCL1	0	571.818	0%	1.858	0%
	3	473.013	92%	1.122	15%		3	460.287	-20%	2.039	10%
	5	203.427	-18%	0.933	-5%		5	479.608	-16%	2.295	24%
	7	339.885	38%	1.167	19%		7	508.796	-11%	2.732	47%
PCL 3	0	420.648	0%	1.085	0%	PCL4	0	220.489	0%	1.058	0%
	3	409.670	-3%	1.505	39%		3	542.456	146%	2.117	100%
	5	489.519	16%	1.678	55%		5	578.494	162%	2.689	154%
	7	1065.016	153%	3.124	188%		7	724.207	228%	3.206	203%
PCL 5	0	522.9	0%	1.856	0	PCL6	0	369.09	0%	1.365	0%
	3	554.21	6%	2.303	24%		3	286.317	-22%	1.348	-1%
	5	846.997	62%	2.739	48%		5	372.05	1%	1.267	-7%
	7	800.149	53%	3.075	66%		7	381.94	3%	1.787	31%