

## Síntesis y caracterización de terpolímeros tribloque con tres bloques potencialmente cristalizables: Polietileno-*b*-poli(óxido de etileno)-*b*-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PE-*b*-POE-*b*-PCL)

## Synthesis and characterization of triblock terpolymers with three potentially crystallizable block: Polyethylene -*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PE-*b*-POE-*b*-PCL)

Contreras, Jesús \*<sup>1</sup>; López-Carrasquero, Francisco<sup>1</sup>; Rondón, María<sup>2</sup>; Vivas, Morelys<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101A, Venezuela

<sup>2</sup>Laboratorio de Polímeros, Universidad Experimental del Táchira, San Cristóbal, Venezuela  
\*jeco@ula.ve

### Resumen

*Se realizó la reacción de hidrogenación de diferentes terpolímeros tribloque polibutadieno-*b*-poli(óxido de etileno)-*b*-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PB-*b*-POE-*b*-PCL) en medio homogéneo en presencia del catalizador de Wilkinson (RhCl(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). De esta manera fue posible obtener terpolímeros tribloque tipo ABC con tres bloques cristalizables: polietileno (PE), poli(óxido de etileno) (POE) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Debido a la presencia del bloque de PE, los polímeros resultantes mostraron una solubilidad diferente a los terpolímeros de partida. Los productos de reacción fueron caracterizados mediante espectroscopía de RMN-<sup>1</sup>H pudiéndose observar que los polímeros obtenidos tenían diferentes composiciones porcentuales de los bloques de PE, POE y PCL, y que además tenían una pequeña proporción de PB sin hidrogenar. El estudio de las transiciones térmicas fue llevado a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido, y los resultados indican que las transiciones térmicas correspondientes a los bloques de POE y PCL se ven fuertemente afectados por el bloque de PE.*

**Palabras clave:** Terpolímeros tribloques, hidrogenación, catalizador de Wilkinson, polibutadieno, polietileno, poli(óxido de etileno), poli( $\epsilon$ -caprolactona).

### Abstract

*The hydrogenation of different polybutadiene-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-Poly( $\epsilon$ -caprolactone) triblock terpolymers was performed in the presence of the Wilkinson catalyst (RhCl(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). So it was possible to obtain ABC triblock terpolymers with three crystallizable blocks: polyethylene (PE), poly(ethylene oxide) (PEO) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL). Due to the presence of the PE block, the resulting polymers exhibit a different solubility in comparison to the starting terpolymers. The resulting polymers were characterized by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and it can be observed that these had different percentual composition of PE, PEO and PCL blocks, and also they had a small proportion of PB. The study by means of differential scanning calorimetry (DSC) shown that thermal transitions of PEO and PCL blocks are strongly affected by PE block.*

**Key words:** Triblocks terpolymers, hydrogenation, Wilkinson catalyst, polybutadiene, polyethylene, poly(ethylene oxide), poly( $\epsilon$ -caprolactone).

## 1 Introducción

Los copolímeros en bloque pueden ser útiles como compatibilizantes en mezcla de polímeros. Sin embargo, dado que el proceso de mezclado se realiza a altas temperaturas en presencia de oxígeno, es importante tomar en cuenta la estabilidad térmica y oxidativa de los materiales de partida. Con la finalidad de aumentar la resistencia hacia la degradación térmica y oxidativa de los polímeros insaturados, estos han sido sometidos a hidrogenación. De esta manera, la hidrogenación de polímeros ha sido llevada por métodos catalíticos y no catalíticos (McManus y col., 1995). La hidrogenación no catalítica se lleva a cabo para pequeñas cantidades de polímero en presencia de *p*-toluensulfonilhidrazida (TSH) (Hahn 1992). Por otra parte, la hidrogenación catalítica es más apropiada cuando se requiere la hidrogenación de cantidades más grandes; y el uso de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos ha sido reportado (Mohammadi y col., 1987; Singha y col., 1990; Hahn 1992; McManus y col., 1995).

A diferencia de la hidrogenación de sustancias de bajo peso molecular, la hidrogenación catalítica heterogénea de polidienos de alta masa molar con Pd, Pt, Ni o Co solo es efectiva a altas temperaturas (70-120°C), en presencia de grandes cantidades de catalizador y a altas presiones de hidrógeno ( $\approx 100$  bar). Bajo estas condiciones, junto con la hidrogenación ocurren también reacciones colaterales indeseables (degradación y ramificación de las cadenas poliméricas) (Bouchal y col., 1989). Además, la eficiencia del catalizador puede verse reducida debido a la absorción del polímero en su superficie, proceso que es muy marcado en la hidrogenación de copolímeros en bloque debido a la diferencia de solubilidad entre los bloques.

Todos estos procesos colaterales son minimizados, cuando la hidrogenación se realiza usando el método de catálisis homogénea, ya que las condiciones de reacción son más suaves (Singha y col., 1990; Liu y col., 2012). La reducción de dobles enlaces no conjugados en presencia del clásico catalizador de Wilkinson (cloruro de tri (fenilfosfina)rodio(I)), ha sido realizado de forma exitosa (Weinstein 1983, Bouchal y col., 1989, Guo y col., 1992, Osborn y col., 1996, Mao y col., 1998, Liu y col., 2013).

El curso de la hidrogenación de polidienos depende no solamente del sistema catalítico usado, sino también de factores físicos tales como: viscosidad de la solución, concentración del catalizador, cambios en la solubilidad durante la reacción, peso molecular del polímero, temperatura y presión. Además en el caso de la hidrogenación de copolímeros en bloque, se debe tener un especial cuidado para no afectar la integridad de los otros bloques (Guo y col., 1990, Liu y col., 2012).

El objetivo de este trabajo fue hidrogenar el bloque de polibutadieno (PB) de un terpolímero tribloque polibutadieno-*b*-poli(óxido de etileno)-*b*-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PB-*b*-POE-*b*-PCL) bajo condiciones de reacción suaves, lo cual

permite mantener estrecha la distribución de pesos moleculares y evitar la degradación de los bloques de POE y PCL. Con este fin se llevó a cabo la hidrogenación usando el catalizador de Wilkinson, de manera que el bloque de PB con un pequeño porcentaje de unidades 1,4 es convertido en un bloque de PE. Este proceso da lugar a un terpolímero tribloque: polietileno-*b*-poli(óxido de etileno)-*b*-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PE-*b*-POE-*b*-PCL), material que tiene un interés extraordinario, ya que está conformado por tres bloques cristalizables y hasta donde tenemos conocimiento, sólo existe un reporte en la literatura sobre terpolímeros tribloque con esta característica (Vivas y col., 2006).

## 2 Parte Experimental

### Reactivos

El cloruro de Tri(trifenilfosfina)rodio(I) (catalizador de Wilkinson:  $((\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{I})\text{Cl})$ , Alfa Aesar I) se usó sin purificación previa. El tolueno (Riedel- de Haën) se dejó secar sobre hidruro de calcio durante 24 horas y posteriormente se destiló fraccionadamente recogiendo sobre hidruro de calcio. El terpolímero tribloque PB-*b*-POE-*b*-PCL fue sintetizado en un trabajo previo usando el método de activación de grupos terminales a partir de un copolímero dibloque precursor PB-*b*-POE hidroxilado terminado (Contreras y col., 2012).

*Procedimiento de hidrogenación* (Balsamo y col., 1998; Schmals y col., 2002; Vivas y col., 2006):

El proceso de hidrogenación se realizó en un reactor tipo Parr de acero y de alta presión, equipado con: una camisa de vidrio de 250 ml, una unidad de calentamiento, control de temperatura, control de agitación mecánica y una válvula de muestreo. Una cantidad previamente establecida del terpolímero PB-*b*-POE-*b*-PCL fue disuelta en 60 ml de tolueno, luego una pequeña cantidad de estabilizante irganox (2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, Ciba Specialty Chemicals) fue agregada. Posteriormente se adicionó a la solución la cantidad requerida del catalizador de Wilkinson (1% molar con respecto a la cantidad de dobles enlaces). A fin de asegurar que todos los reactivos estuviesen disueltos, la mezcla se dejó bajo agitación durante 20 min. Seguidamente se cerró el reactor y se purgó con hidrógeno, para finalmente aumentar la presión de Hidrógeno a 500 psi. Por último, se dejó a temperatura constante (60°C) y bajo agitación constante durante el tiempo previamente establecido. El producto obtenido se precipitó en metanol frío. Finalmente, con el fin de separar residuos de PCL homopolímero que pudiesen haber quedado en la síntesis de los terpolímeros tribloque PB-*b*-POE-*b*-PCL, los productos obtenidos en el proceso de hidrogenación fueron introducidos en un recipiente con  $\text{CHCl}_3$  y la mezcla se agitó durante unos 10 min (Contreras y col., 2012).

### Caracterización

El análisis de los productos mediante cromatografía de capa fina (TLC) se usó para identificar si se obtienen copolímeros o mezclas de polímeros, su pureza y su homogeneidad (Gamkina y col., 1987). Se usaron placas de silicagel con un espesor de 200  $\mu$ ; los solventes usados como eluyentes fueron acetona y cloroformo. Se revelaron atomizando una solución de óleum (74 ml de ácido acético, 10 ml de agua destilada y 6 ml de ácido sulfúrico) y posteriormente se calentaron las placas para obtener un revelado adecuado.

Los espectros de FTIR tanto para los productos de partida como los resultantes de las síntesis, se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 2000, a partir de muestras en forma de películas obtenidas por evaporación de solvente sobre ventanas de NaCl o en pastillas de KBr.

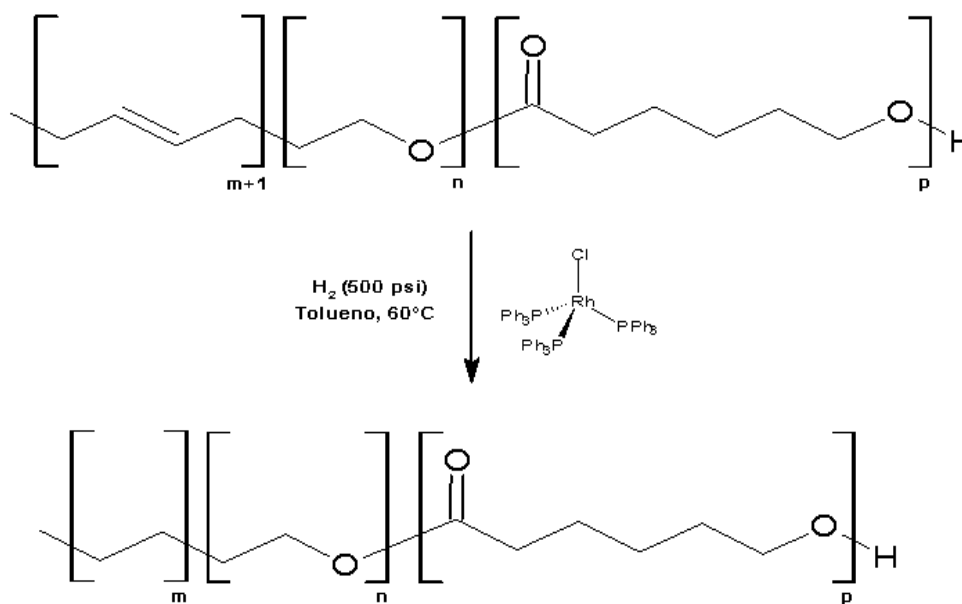
Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se realizaron a 60°C en un espectrómetro de RMN Bruker modelo avance DRX 400

MHz, usando benceno deuterado como solvente.

El análisis de las transiciones térmicas fue realizado mediante calorimetría diferencial de barrido utilizando un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 calibrado con indio, usando 10 mg de muestra y una velocidad de barrido de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de -40 a 120 °C, bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 ml/min.

### 3 Resultados y discusión

Tal como se muestra en el esquema 1, en este trabajo se llevó a cabo la hidrogenación en medio homogéneo de terpolímeros tribloque PB-*b*-POE-*b*-PCL, con la finalidad de obtener terpolímeros tribloque PE-*b*-POE-*b*-PCL.



Esquema 1: Proceso de hidrogenación de los terpolímerostribloque PB-*b*-POE-*b*-PCL

Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante TLC, espectroscopía FT-IR y RMN-<sup>1</sup>H.

Tomando en cuenta que la síntesis de los terpolímerostribloque hidrogenados se llevó a cabo mediante el proceso de hidrogenación de terpolímeros tribloque PB-*b*-POE-*b*-PCL (esquema 1); y que estos últimos a su vez fueron sintetizados a partir de un copolímero dibloque precursor PB-*b*-POE (Contreras y col., 2012), los productos obtenidos fueron analizados mediante TLC con la finalidad de determinar si los mismos estaban libres del terpolímero PB-*b*-POE-*b*-PCL o PCL homopolímero (Vivas y col., 2006, Contreras y col., 2012).

Esta es una técnica que requiere de pequeñas cantidades de muestra y ha sido muy útil en la caracterización de copolímeros en bloque (Gamkina y col., 1987). La Fig. 1 muestra cromatogramas TLC típicos de los diferentes terpolímeros hidrogenados (solventes de elución: cloroformo y acetona). Se puede observar, que la muestra del producto hidrogenado no está contaminada con Policaprolactona homopolímero y en segundo lugar que el comportamiento de la porción soluble en CHCl<sub>3</sub> coincide (S), con el de la muestra de policaprolactona homopolímero.

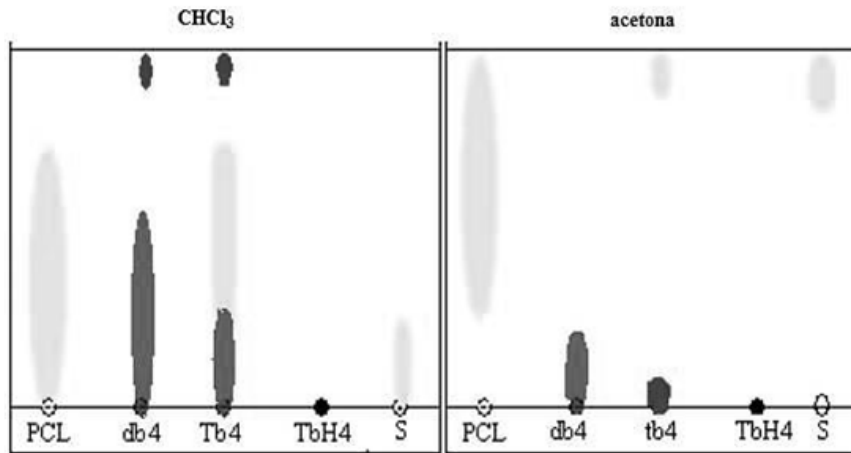


Fig.1: Cromatografías de capa fina (TLC) obtenidas, donde db4 es el dibloque precursor (PB-*b*-POE), PCL es la poli( $\epsilon$ -caprolactona) homopolímero, tb4 es  $B_{75}OE_{10}CL_{15}$ , TbH4 es el producto hidrogenado  $E_{72}B_{10}OE_{11}CL_7$  y S es la fracción soluble en  $CHCl_3$

La Fig. 2 muestra los espectro FT-IR típicos de los terpolímeros sin hidrogenar e hidrogenados, y en ellos se puede notar que las bandas localizadas a  $3050\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces  $C_{sp^2}\text{-H}$

desaparecen, mientras que la intensidad de la banda localizada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de tensión  $C=C$  decrece. Estas dos observaciones son evidencias de la hidrogenación de los dobles enlaces en el bloque de PB.

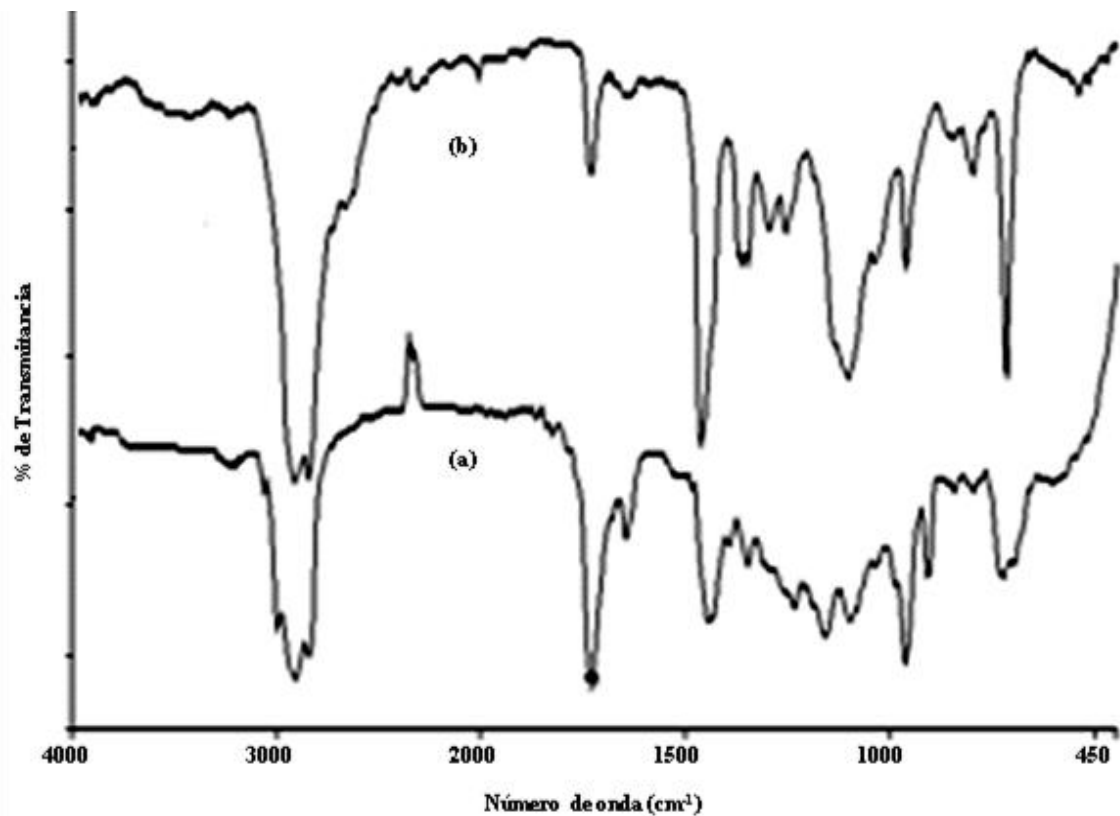


Fig.2: Espectros FT-IR típicos: (a) terpolímero tribloque sin hidrogenar; (b) terpolímero tribloque hidrogenado

Por otra parte, en la Fig. 3 se presentan los espectros de RMN- $^1H$  de los polímeros obtenidos. Se pueden observar en el espectro del polímero hidrogenado las señales de los

protones metilénicos (B, C, D, E) de las homosecuencia de unidades caproloil, así como una nueva señal (I) perteneciente a los protones metilénicos del bloque etileno. Tam-

bién se destaca la presencia de la señal a 5,56 ppm perteneciente a los protones metínicos C=C del bloque de butadieno, indicando que el polímero se hidrogenó parcialmente

(espectro del tribloque E<sub>72</sub>B<sub>10</sub>OE<sub>11</sub>CL<sub>7</sub> en Fig. 3), este comportamiento también se observó para el resto de los tribloques que se sometieron a hidrogenación durante 24 h.

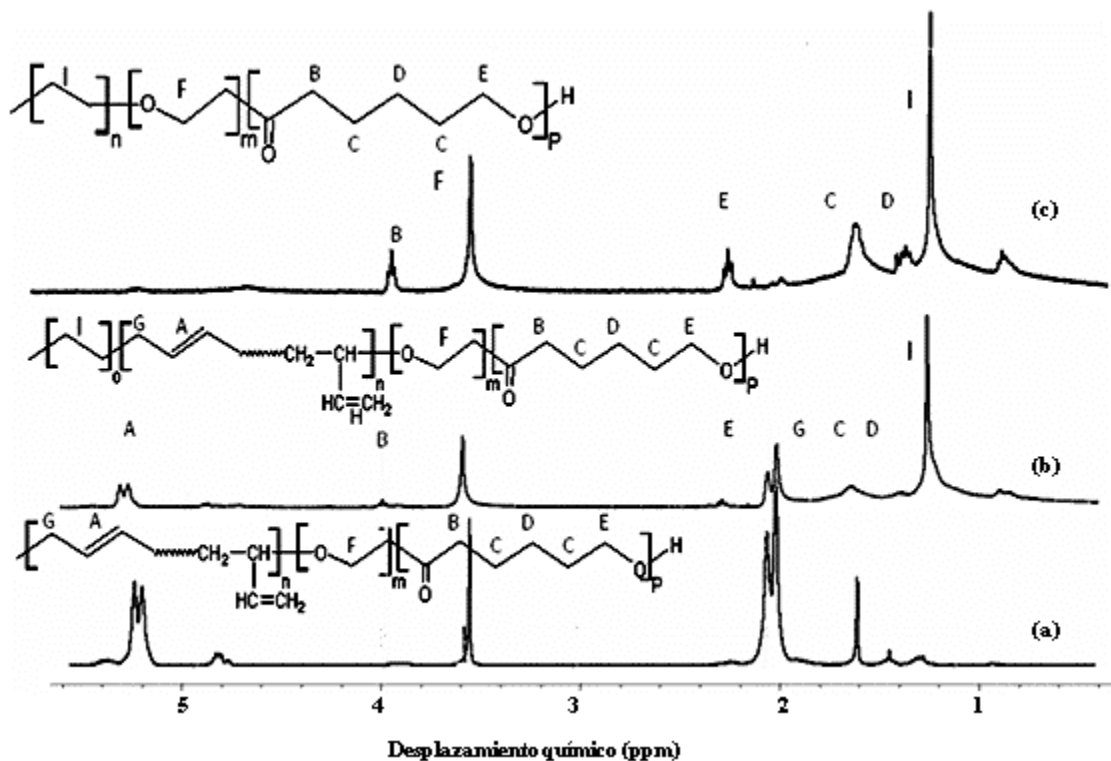


Fig. 3: Espectros RMN-1H típicos del terpolímero tribloque sin hidrogenar y de los terpolímeros tribloque hidrogenados: (a) B<sub>75</sub>OE<sub>10</sub>CL<sub>15</sub>, (b) E<sub>72</sub>B<sub>10</sub>OE<sub>11</sub>CL<sub>7</sub>; (c) E<sub>79</sub>OE<sub>13</sub>CL<sub>8</sub>.

Tomando en consideración este resultado, estos polímeros parcialmente hidrogenados fueron sometidos a una nueva hidrogenación durante 72 h de reacción. Igualmente estos productos se caracterizaron y en el espectro RMN-<sup>1</sup>H de los productos obtenidos (espectro del terpolímero E<sub>79</sub>OE<sub>13</sub>CL<sub>8</sub> en Fig. 3) se puede observar que las señales (A, H y G) correspondientes a los protones olefínicos desapare-

cen indicando que el proceso de hidrogenación ha ocurrido completamente. También se observan las señales B, C, D y E pertenecientes a las unidades caproiloil.

Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los diferentes protones en los diferentes polímeros analizados se presentan en la Tabla 1

Tabla 1: Desplazamientos químicos de las señales observadas en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H

δ (ppm)	5,56	3,99	1,39	1,56	2,23	3,5	1,96	4,9 y 5,7	1,2
Asignación	A CH=CH	B O=C-CH <sub>2</sub>	C CH <sub>2</sub>	D CH <sub>2</sub>	E O-CH <sub>2</sub>	F O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	G CH <sub>2</sub>	H CH=CH	I CH-CH
Multiplicidad	d	t	m	m	t	s	m	m	s
J (Hz).	16,88	6,76	-	-	7,45-7,60	-	-	-	-

Por otra parte, a partir de las integrales de las diferentes señales es posible obtener las composiciones porcentuales de cada uno de los bloques PB, PE, POE y PCL

(Balsamo y col., 1998, Vivas y col., 2006, Contreras y col., 2012) y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Porcentajes en peso y en molar calculados para cada uno de los tribloques hidrogenados y para el dibloque E<sub>89</sub>OE<sub>11</sub>, así como los copolímeros sin hidrogenar y sus composiciones

Terpolímero sin hidrogenar	Terpolímero hidrogenado	%peso RMN- <sup>1</sup> H				% molar RMN- <sup>1</sup> H				% de Hidrogenación molar
		E	PB	POE	PCL	E	PB	POE	PCL	
B <sub>74</sub> OE <sub>10</sub> CL <sub>16</sub>	E <sub>63</sub> B <sub>6</sub> OE <sub>23</sub> CL <sub>7</sub>	63	6	23	7	75	4	18	2	92
B <sub>65</sub> OE <sub>09</sub> CL <sub>26</sub>	E <sub>62</sub> B <sub>6</sub> OE <sub>15</sub> CL <sub>16</sub>	62	6	15	16	78	4	12	5	91
B <sub>71</sub> OE <sub>09</sub> CL <sub>20</sub>	E <sub>60</sub> B <sub>19</sub> OE <sub>11</sub> CL <sub>10</sub>	60	19	11	10	75	12	9	3	73
B <sub>75</sub> OE <sub>10</sub> CL <sub>15</sub>	E <sub>72</sub> B <sub>10</sub> OE <sub>11</sub> CL <sub>7</sub>	72	10	11	7	83	6	8	2	87

### Análisis térmico

Tomando en cuenta que estos polímeros están formados por tres bloques semicristalinos diferentes PE, PCL y POE, se llevó a cabo el estudio térmico de DSC con el fin de observar las diferentes transiciones térmicas que presenta cada uno de los bloques. En la Fig. 4 se muestran los termogramas típicos (enfriamiento y segundo calentamiento) de uno de los tribloques hidrogenados y sin hidrogenar, y además se presentan a manera comparativa los de un copolímero dibloque PE-*b*-POE y de la PCL. En las curvas DSC del dibloque se presentan dos exotermas de cristalización (Fig. 4.A(a)) y dos endotermas de fusión (Fig. 4.B(b)); y en este caso las transiciones observadas a mas baja temperatura son asignadas al bloque de POE, mientras que las observadas a mas altas temperaturas se asignan al bloque de PE (Vivas y col., 2006). En el caso de los termogramas del terpolímero sin hidrogenar, se puede observar una sola exoterma de cristalización (Fig. 4.A(b)) la cual ha sido asignada a la cristalización del bloque de PCL (Contreras y col., 2012), y en las curvas correspondientes al segundo calentamiento (Fig. 4.B(b)) se visualizan dos endotermas de fusión a 45,9°C y 49,5°C que son asignadas a los bloques de PCL y POE, respectivamente (Contreras y col., 2012). Al ampliar la curvas DSC correspondientes al barrido de enfriamiento del terpolímero hidrogenado (Fig. 4.A(c)), es posible observar dos exotermas de cristalización a -19,0°C y 68,3°C.; mientras que en el barrido correspondiente al segundo calentamiento se pueden notar dos endotermas de fusión (48,0°C y 83,7°C). Por analogía con las transiciones térmicas observadas en los termogramas del dibloque, las observadas a mas alta temperatura se asignan al bloque de PE y las que

aparecen a mas baja temperatura podrían pertenecer a los bloques de POE y PCL (Balsamo y col., 1998; Vivas y col., 2006; Contreras y col., 2012). Para este tipo de polímeros donde los tres bloques que lo conforman son semicristalinos (PE, POE, PCL) se deberían observar tres exotermas de cristalización y tres endotermas de fusión una por cada uno de los bloques. No obstante, esto no se observa para ninguno de los tribloques hidrogenados lo que sugiere que la cristalización, en primer lugar, del bloque de PE (alrededor de los 70°C, Fig. 4.A(c)) impide el movimiento de los otros dos bloques, dificultando la posterior cristalización tanto del bloque de POE y PCL (Vivas y col., 2006). Esto supondría, que para poder observar en los termogramas de forma más nítida las transiciones correspondientes a estos dos últimos bloques, sería necesario dejar estos polímeros a bajas temperaturas durante un tiempo relativamente largo (Gan y col., 1996, Shiomi y col., 2001, Contreras y col., 2007). En base al valor de la temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) (Fig. 4.A(c)), es bastante probable que los picos que se observan a mas baja temperatura en ambos barridos, se atribuyan a la fusión y cristalización del bloque de POE.

Por otra parte, tomando en cuenta la relativamente baja proporción de PCL que tienen estos terpolímeros, es muy probable que las transiciones térmicas asociadas a este bloque no se puedan observar. Un comportamiento similar a este fue observado por otros autores al sintetizar terpolímeros tribloque poliisopreno-*b*-poliestireno-*b*-policaprolactona, en los que también la proporción de PCL fue baja (Shiomi y col., 2001, Contreras y col., 2007).

En la tabla 3 se presentan los datos DSC obtenidos a partir de los barridos de enfriamiento y segundo calentamiento para cada uno de los productos obtenidos.

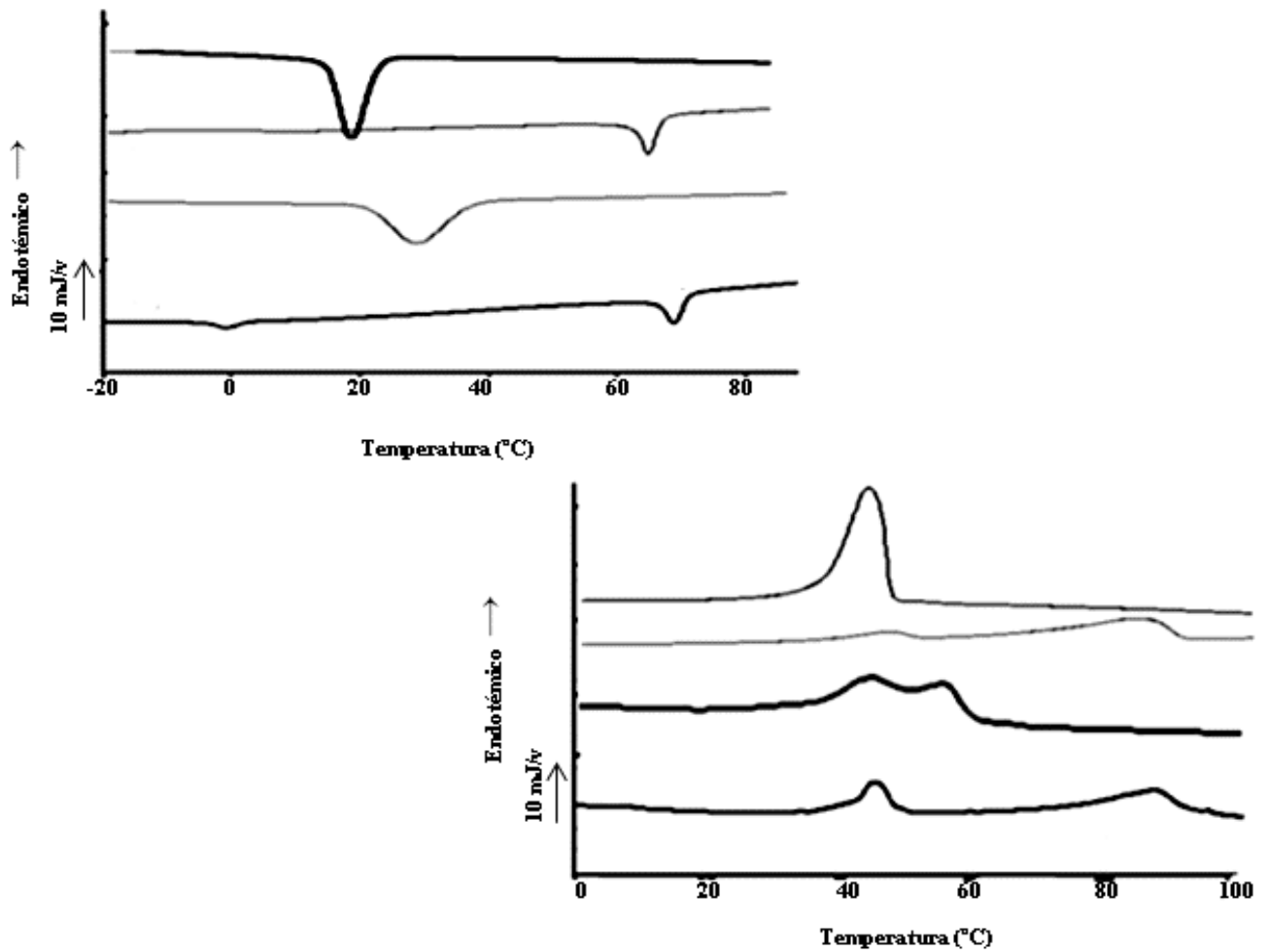


Fig.4: Curvas típicas de DSC (4.A= enfriamiento, 4.B= segundo calentamiento): (a) E<sub>89</sub>OE<sub>11</sub>; (b) B<sub>74</sub>OE<sub>10</sub>CL<sub>16</sub>; (c) E<sub>63</sub>B<sub>6</sub>OE<sub>23</sub>CL<sub>7</sub> y (d) PCL.

Tabla 3. Datos DSC de los terpolímeros hidrogenados

Copolímero	Enfriamiento		2do calentamiento	
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
Policaprolactona	20,5	-60,4	45,2	64,6
E <sub>89</sub> OE <sub>11</sub>	a)-1,2 b)69,0	a)-5,9 b)-21,1	a)44,9 b)86,4	a)16,6 b)26,7
E <sub>63</sub> B <sub>6</sub> OE <sub>23</sub> CL <sub>7</sub>	68,3	-23,3	a)48,0 b)83,7	a)5,7 b)26,3
E <sub>62</sub> B <sub>6</sub> OE <sub>15</sub> CL <sub>16</sub>	65,0	-19,8	a)50,2 b)83,03	a)6,34 b)14,82
E <sub>60</sub> B <sub>19</sub> OE <sub>11</sub> CL <sub>10</sub>	67,5	-25,4	a)48,2 b)83,70	a)2,0 b)34,6
E <sub>72</sub> B <sub>10</sub> OE <sub>11</sub> CL <sub>7</sub>	70,1	-30,4	a)88,0	36,4

T<sub>c</sub>: temperatura de cristalización; ΔH<sub>c</sub>: Entalpía de cristalización. T<sub>m</sub>: temperatura de fusión, ΔH<sub>m</sub>: entalpía de fusión

#### 4 Conclusiones

La hidrogenación de del bloque de PB en diferentes terpolímeros tribloque PB-b-POE-b-PCL fue llevada a cabo en presencia del catalizador de Wilkinson bajo condiciones de reacción relativamente suaves, sin que ocurran reacciones colaterales indeseables en los bloques de POE y PCL. De esta manera fue posible obtener terpolímeros tribloque PE-b-POE-b-PCL con tres bloques potencialmente cristalizables.

El estudio mediante calorimetría diferencial de barrido, indicó que la cristalización del bloque de PE ocurre mas rápidamente que la de los bloques de POE y PCL, lo cual da lugar a restricciones topológicas que provocan una disminución en la cristalinidad de estos dos últimos bloques.

#### 5 Agradecimiento

Los autores agradecen al CDCHTA-ULA, por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo de investigación a través del proyecto C-1744-11-08-A.

#### Referencias

- Balsamo V, Müller AJ, Von Gyldenfeldt F, Stadler R, 1998, Ternary ABC block copolymers based on one glassy and two crystallizable blocks: Polystyrene-block-polyethylene-block- poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 199, N° 6, pp. 1063-1070.
- Bouchal K, Ilavsky M, Zurkova E, 1989, The hydrogenation of OH-terminated telechelic polybutadienes in the presence of a homogeneous hydrogenation catalyst based on tris(triphenylphosphine)rhodium chloride. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol. 165, N° 1, pp.165-180.
- Contreras J, Carrillo M, Balsamo V, Torres C, López-Carrasquero F, 2007, Estudio preliminar de la síntesis secuencial y caracterización de terpolímeros abc basados en isopreno, estireno y  $\epsilon$ -caprolactona. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. 27, N° 1, pp. 41-51.
- Contreras J, Rondón M, López-Carrasquero F, Arnal ML, Müller AJ, 2012, Síntesis y caracterización de terpolímeros tribloque polibutadieno-b-poli (óxido de etileno)-b-poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PB-b-POE-b-PCI) por activación de grupos terminales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 13, N° 1, pp.29-40.
- Gan Z, Zhang J, Jiang B, 1996, Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(ethylene oxide) diblock copolymer. I. Isothermal crystallization and melting behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, N° 6, pp. 961-967.
- Gankina ES, Efimova II, Kever JJ, Bellenki BG, 1987, Identification of block copolymers and determination of their purity by thin-layer chromatography. *Talanta*, Vol. 34, N° 1, pp.167-174.
- Guo X, Scott PS, Rempel GL, 1992, Catalytic hydrogenation of dienes polymers. *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 72, N° 2, pp.193-208.
- Guo X, Rempel GL, 1990, Catalytic hydrogenation of diene polymers. *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 63, N° 3, pp. 279-298.
- Hahn SF, 1992, An improved method for the diimide hydrogenation of butadienes and isoprene containing polymers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 30, pp. 397-408.
- Liu Y, Wu J, Pan Q, Rempel GL, 2012, Green and simple method for catalytic hydrogenation of diene based polymers. *Topics in catalysis*. Vol. 55, N° 7-10, pp. 637-643.
- Liu Y, Wei Z, Pan Q, Rempel GL, 2013, Hydrogenation of acrylonitrile-butadiene rubber (ABR) latex using in situ synthesized RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis A, General*. Vol. 457, pp. 62-68.
- Mao TF, Rempel GL, 1998, Catalytic hydrogenation of nitrile-butadiene copolymers by cationic rhodium complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, Vol. 135, N° 2, pp. 121-132.
- McManus NT, Rempel GL, 1995, Chemical modification of polymers: catalytic hydrogenation and related reactions. *Journal of Macromolecular Science, Part C, Polymer Reviews*, Vol. C35, N° 2, pp. 239-285.
- Mohammadi NA, Rempel GL, 1987, Homogeneous selective catalytic hydrogenation of C=C in acrylonitrile-butadiene copolymer. *Macromolecules*, Vol. 20, N° 10, pp. 2362-2368.
- Osborn JA, Jardine FH, Young JF, Wilkinson G, 1996, The preparation and properties of tris(triphenylphosphine) halogeno rhodium (I) and some reactions there of including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. *Journal of the Chemical Society A*. pp. 1711-1732.
- Singha NK, Sivaram S, 1995, Homogeneous catalytic hydrogenation of poly(styrene-co-butadiene) using a ruthenium based Wilkinson catalyst. *Polymer Bulletin*, Vol. 35, N° 1-2, pp.121-128.
- Schmalz H, Knoll A, Müller AJ, Abetz V, 2002, Synthesis and characterization of ABC triblock copolymers with two different crystalline end blocks: influence of confinement on crystallization behavior and morphology. *Macromolecules*, Vol. 35, N° 27, pp. 10004-10013.
- Shiomi T, Imai K, Takenaka K, Takeshita H, Hayashi H, Tezuka Y, 2001, Appearance of double spherulites like concentric circles for poly( $\epsilon$ -caprolactone)-block-poly(ethylene glycol)- block-poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer*, Vol. 42, N° 7, pp. 3233-3239.
- Vivas M, Contreras J, López-Carrasquero F, Lorenzo AT, Arnal ML, Balsamo V, Müller AJ, Laredo E, Schmalz H, Abetz V, 2006, Synthesis and characterization of triblock-terpolymers with three potentially crystallisable blocks: polyethylene-b-poly(ethylene oxide)-b-poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Macromolecular Symposia*, Vol. 239, N° 1, pp. 58-67.
- Weinstein AH, 1983, Elastomeric tetramethylene-ethylene-acrylonitrile copolymers. *Rubber Chemical and Technology*, Vol. 57, N° 1, pp. 203-215.



**Recibido:** 13 de marzo de 2014

**Revisado:** 15 de noviembre de 2014

**Contreras R, Jesús Miguel:** Licenciado en Química, Universidad de Los Andes (ULA). Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. Profesor Titular ULA.

**López- Carrasquero, Francisco:** Licenciado en Química, Universidad Simón Bolívar (USB). Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Catalunya. Profesor Titular, ULA. Correo electrónico: flopezc@ula.ve

**Rondón, María:** Licenciada en Química, Universidad de Los Andes (ULA). Msc. en Química Aplicada, Mención Polímeros, ULA. Profesor asistente Universidad Nacional Experimental del Tachira (UNET). Correo electrónico: msrondon@unet.edu.ve

**Vivas V, Morelys:** Licenciada en Química, Universidad de Los Andes (ULA). Msc. en Química Aplicada, Mención Polímeros, ULA. Profesor asistente Universidad Nacional Experimental del Tachira (UNET). Correo electrónico: mvivas@unet.edu.ve

