

Polimerización de lactonas usando diferentes sistemas difenilcinc-coiniciador

Jesús Contreras*, Morelys Vivas, Carlos Torres

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

(*) jeco@ula.ve

Recibido: 05/07/2007

Aceptado: 30/08/2007

Resumen

La δ -valerolactona y la ϵ -caprolactona se polimerizaron en masa utilizando diferentes sistemas difenilcinc-coiniciador. Se usaron como coiniciadores agua y butanona y se llevaron a cabo experimentos donde se varió la relación molar iniciador a Ph_2Zn entre 0,25 y 1,50 a fin de determinar el efecto de la misma sobre la polimerización de estos monómeros. Ambos sistemas están fuertemente influenciados por la relación molar iniciador a difenilcinc, observándose la mayor actividad catalítica en relaciones molares cercanas a 1. Las experiencias se comenzaron a la temperatura de 40°C durante un día, y luego de observarse muy poco cambio en las mezclas de reacción, se procedió a dejarlos durante 7 días a la temperatura de 100°C . Este comportamiento indica que los sistemas Ph_2Zn -coiniciador usados en este trabajo resultan ser menos activos hacia la polimerización de la δ -VL y de la ϵ -CL, que el Ph_2Zn solo.

Palabras claves: difenilcinc, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, Relación molar iniciador/difenilcinc.

Abstract

δ -valerolactone and ϵ -caprolactone were bulk polymerized employing different diphenylzinc/coinitiator systems. Water and butanone were used as coinitiators and experiments varying Ph_2Zn /coinitiator ratio between 0.25-1.50 were carried out in order to determine its effects on the polymerization of these monomers. Both systems are highly influenced by Ph_2Zn /coinitiator ratio and a higher catalytic activity was observed for a Ph_2Zn /coinitiator molar ratio ~ 1 . Experiments were carried out starting at 40°C during one day and, after not being observed changes in the reaction mixture, they were continued for 7 days at 100°C . This behavior indicates that studied Ph_2Zn /coinitiator systems are less active than Ph_2Zn alone. **Keywords:** Diphenylzinc, δ -valerolactone, ϵ -caprolactone, Diphenylzinc/coinitiator molar ratio.

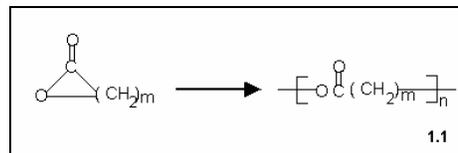
Introducción

Los poliésteres alifáticos son los materiales que en la actualidad, probablemente, constituyen los polímeros sintéticos biodegradables que han atraído el mayor interés de los investigadores, debido a su alta capacidad de biodegradabilidad en contacto con tejidos vivos, propiedad que ha favorecido su aplicación en el campo de la biomedicina: suturas quirúrgicas, implantes temporales de tejidos y en sistemas de liberación controlada de fármacos¹; entre muchos otros.

Dichos poliésteres pueden prepararse ya sea por el método de policondensación² o por la copolimerización con apertura de anillo de anhídridos de ácidos con oxiranos³ y también mediante la polimerización y copolimerización por apertura de anillo de lactonas.

En el caso estricto de las lactonas, (ésteres cíclicos) polimerizan con apertura de anillo para producir poliésteres

con un alto grado de polimerización, tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



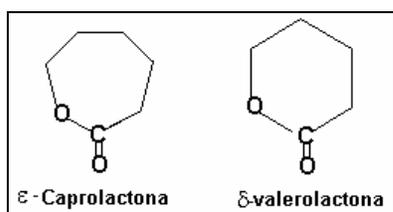
La reactividad de las lactonas va a depender del tamaño del anillo y del tipo de iniciación la cual puede ocurrir vía aniónica, catiónica o por coordinación. La polimerización por coordinación generalmente es iniciada por compuestos organometálicos, solos o en combinación con co-catalizadores, y se ha propuesto que la reacción transcurre mediante la coordinación del monómero con el átomo metálico del iniciador, por intermedio del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, debido a que este átomo de oxígeno es el más básico y más nucleofílico de la lactona. El siguiente paso es la ruptura del enlace acil-oxígeno ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) de la lactona,

con la posterior inserción del monómero dentro del enlace metal-oxígeno⁴⁻⁶.

Por otra parte, algunos de estos sistemas de iniciación son iniciadores eficientes en la polimerización por apertura de anillo de oxiranos⁷⁻⁹. En trabajos previos realizados en el laboratorio de polímeros, se han empleado diferentes sistemas difenilcinc/coiniciador para efectuar la polimerización de epóxidos con resultados satisfactorios¹⁰⁻¹² y más recientemente hemos extendido el uso de estos sistemas de iniciación hacia la polimerización de lactonas¹³⁻¹⁵. En este artículo se describe la polimerización de la δ -valerolactona y de ϵ -caprolactona iniciada mediante sistemas difenilcinc-agua y difenilcinc-butanona.

Parte Experimental

Monómeros: las lactonas se dejan secar sobre hidruro de calcio (CaH₂) durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se destilan a presión reducida.



Iniciador: el difenilcinc fue sintetizado en el laboratorio y se purificó por destilación bulbo a bulbo al vacío; se almacenó en ampollas selladas al vacío.

Coiniciadores:

Butanona¹⁶ (Aldrich): se dejó secando sobre sulfato de sodio anhidro por 12 horas, se filtró por gravedad y se destiló fraccionadamente por dos veces sucesivas, recogiendo la fracción que destila entre (72-73) °C. Antes de ser usada se pasó por tamiz molecular 5 Å en atmósfera de nitrógeno seco.

Agua¹⁷: se pasó por un intercambiador iónico, posteriormente se destiló sobre vidrio, y se hirvió antes de usar.

Polimerización y caracterización de los polímeros:

Las polimerizaciones se llevaron a cabo en recipientes de vidrio pirex, que consisten en tubos de 10 cm de longitud y 2 cm de diámetro, los cuales fueron cargados usando la técnica de la línea de alto vacío (10⁻⁴ mbar). La adición de la solución de Ph₂Zn en benceno y de las cantidades requeridas de monómero se realizó mediante jeringa bajo una presión positiva de argón. Luego se procedió al sellado a la llama de los reactores y se colocaron en una estufa a la temperatura previamente establecida durante el tiempo requerido. La reacción se terminó por la adición de

benceno y una pequeña cantidad de ácido acético para destruir el iniciador. Los residuos de iniciador se removieron mediante centrifugación, y los polímeros se aislaron por precipitación con metanol.

Las viscosidades intrínsecas, $[\eta]$, fueron medidas en THF a 25 °C y los pesos moleculares viscosidad promedio para el caso de los polímeros obtenidos con la ϵ -caprolactona se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación¹⁸: $[\eta] = 1.09 \times 10^{-3} \times M_v^{0.60}$.

La determinación de la distribución los pesos moleculares se realizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), para lo cual se usó un equipo GPC marca Waters modelo 150 CV, operando a 40°C y equipado con cuatro columnas en serie rellenas con Ultrastayragel de permeabilidad de 10⁶, 10⁵, 10⁴, 10³. Las soluciones de los polímeros obtenidos se prepararán en tetrahidrofurano (THF) con una concentración de 1 mg/mL. El instrumento fue calibrado con patrones de poliestireno monodisperso.

Discusión de resultados

Polimerización de la δ -valerolactona y ϵ -caprolactona usando el sistema Ph₂Zn-butanona:

En las **Tablas 1 y 2** se presentan los resultados obtenidos. Se puede observar que, las conversiones a polímero aumentan con el incremento de la relación molar But/Ph₂Zn alcanzándose un máximo en la relación But/Ph₂Zn=1, manteniéndose prácticamente constantes a partir de dicha relación molar. Por otra parte, la tendencia observada en la evolución de los pesos moleculares, depende del monómero usado, así en el caso de la polimerización de la δ -valerolactona se observa que alcanzan un máximo en la relación molar But/Ph₂Zn= 0,5 para luego disminuir; mientras que en la de la ϵ -caprolactona los pesos moleculares alcanzan un máximo en la relación molar 1 y luego tienden a disminuir. Esto sugiere que la polimerización por apertura de anillo de lactonas no sólo depende del tamaño del anillo del monómero sino también del sistema de iniciación usado.

Tabla 1: Polimerización en masa de la δ -valerolactona mediante el sistema Ph₂Zn-Butanona durante 7 días a 100 °C. ^(a)

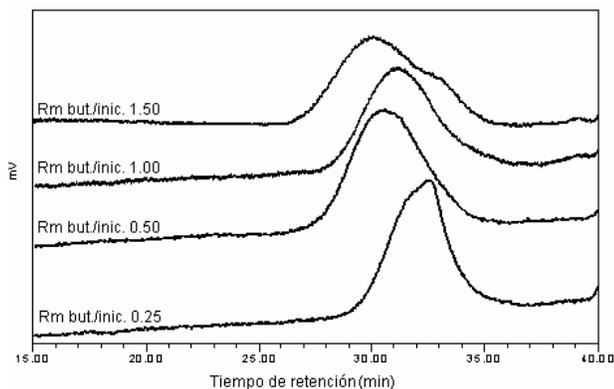
But/Ph ₂ Zn mol/mol	Conversión a polímero ^(b) (%)	$[\eta]$ ^(c) dl g ⁻¹	\bar{M}_n ^(d)
0,25	60,08	0,09	1,37
0,50	82,17	0,66	1,46
1,00	93,03	0,40	1,49
1,50	93,75	0,19	1,59

Tabla 2: Polimerización en masa de la ϵ -caprolactona mediante el sistema Ph_2Zn -Butanona durante 7 días a 100 °C. ^(a)

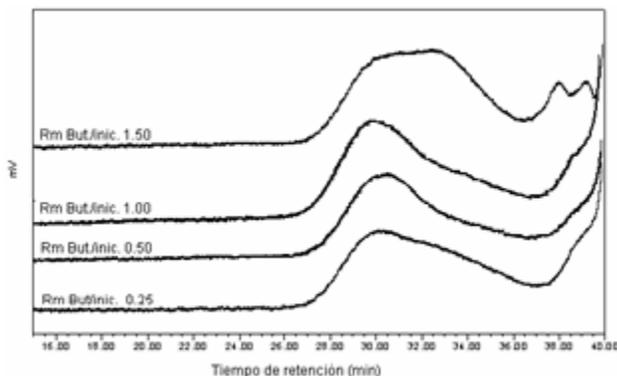
But/ Ph_2Zn mol/mol	Conversión a polímero ^(b) (%)	$[\eta]$ ^(c) dl g^{-1}	Mv $\times 10^{-3}$	I ^(d)
0,25	79,06	1,01	88,72	2,15
0,50	90,37	1,43	156,98	1,87
1,00	93,75	1,46	162,76	1,91
1,50	90,36	1,44	159,06	2,18

a) Lactonas/ Ph_2Zn = 200 mol/mol., Ph_2Zn = 0,054 mmol para la δ -valerolactona y 0,050 mmol para la ϵ -caprolactona, monómeros= 1 ml en cada caso. b) Conversiones obtenidas basándose en la cantidad de monómero inicial. c) Viscosidad intrínseca medida en THF a 25 °C. d) Polidispersidad determinada por cromatografía de permeación de geles en THF a 40 °C.

Las curvas de distribución de pesos moleculares (**Figura 1**) muestran un ligero desplazamiento hacia la región de pesos moleculares más altos en el intervalo de relaciones molares But/ Ph_2Zn comprendidos entre 0,25 y 0,50, para posteriormente desplazarse hacia la región de bajo peso molecular, a la vez que se van ensanchando.



(a)



(b)

Figura 1: Evolución de los cromatogramas de CPG en función de la relación molar But./ Ph_2Zn .: (a) poli(δ -valerolactona); (b) poli(ϵ -caprolactona).

Polimerización de la δ -valerolactona y ϵ -caprolactona usando el sistema Ph_2Zn - H_2O

Los resultados obtenidos en el estudio de la polimerización de la δ -valerolactona y ϵ -caprolactona, se presentan en las **Tablas 3 y 4**. Se puede notar que las conversiones a polímero aumentan, a medida que la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$ se incrementa, alcanzándose un máximo cuando dicha relación es igual a la unidad, para luego disminuir a relaciones molares iguales a 1,5. Por otra parte, se puede notar que al incrementar la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$, los pesos moleculares van disminuyendo.

Tabla 3: Polimerización en masa de la δ -valerolactona mediante el sistema Ph_2Zn - H_2O durante 7 días a 100 °C. ^(a)

$\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$ mol/mol	Conversión a polímero ^(b) (%)	$[\eta]$ ^(c) dl g^{-1}	Mv $\times 10^{-3}$	I ^(d)
0,25	84,94	0,83	1,81	1,81
0,50	87,18	0,14	1,43	1,43
1,00	91,80	0,13	1,44	1,44
1,50	89,75	0,04	1,33	1,33

Tabla 4: Polimerización en masa de la ϵ -caprolactona mediante el sistema Ph_2Zn - H_2O durante 7 días a 100 °C. ^(a)

$\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$ mol/mol	Conversión a polímero ^(b) (%)	$[\eta]$ ^(c) dl g^{-1}	Mv $\times 10^{-3}$	I ^(d)
0,25	73,89	0,15	3,67	1,38
0,50	77,74	0,13	2,89	1,40
1,00	76,30	0,12	2,53	1,42
1,50	57,50	0,11	2,19	1,53

a) Lactonas/ Ph_2Zn = 200 mol/mol, Ph_2Zn = 0,054 mmol para la δ -valerolactona y 0,050 mmol para la ϵ -caprolactona, monómeros= 1 ml en cada caso. b) Conversiones obtenidas basándose en la cantidad de monómero inicial. c) Viscosidad intrínseca medida en THF a 25 °C. d) Polidispersidad determinada por cromatografía de permeación de geles en THF a 40 °C.

Las curvas de distribución de pesos moleculares (**figura 2**), muestran un desplazamiento hacia la región de pesos moleculares más bajos con el incremento de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$.

Desde el punto de vista de la reactividad, es de esperar que ambos monómeros sean similares y ha sido observado por otros autores^{20,21} que los pesos moleculares de los polímeros obtenidos se ven fuertemente influenciados por la naturaleza del sistema de iniciación usado. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la reactividad cambia según el tipo de sistema de iniciación usado. En este sentido, el análisis comparativo de los resultados obtenidos con ambos sistemas de iniciación indica, que el sistema Ph_2Zn - butanona (**Tablas 1 y 2**) muestra mayor actividad catalítica cuando se usan relacio-

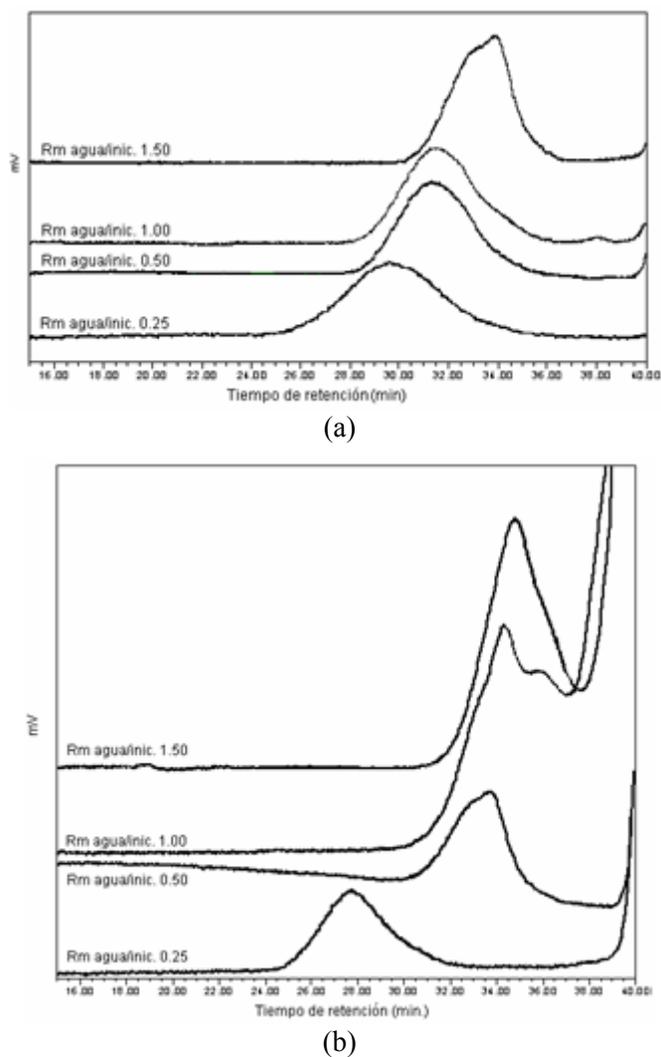
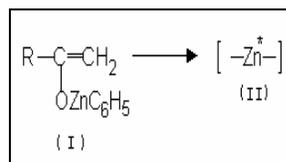


Figura 2: Evolución de los cromatogramas de CPG en función de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$: (a) poli(δ -valerolactona); (b) poli(ϵ -caprolactona).

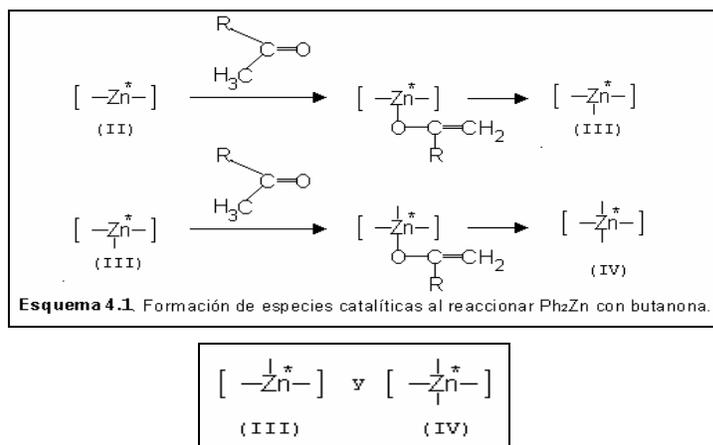
nes molares $\text{But}/\text{Ph}_2\text{Zn}$ menores a 1 hacia la polimerización de la ϵ -caprolactona que para la δ -valerolactona; mientras que ha relaciones molares mayores a 1 la actividad parece nivelarse para ambos monómeros. En el caso del sistema Ph_2Zn -agua (Tablas 3 y 4), este resulta ser más efectivo como iniciador de la polimerización de la δ -valerolactona que para la ϵ -caprolactona, en todo el intervalo de relaciones molares utilizado. Cuando se usa el Ph_2Zn solo, como iniciador de la polimerización los resultados muestran que este último resulta ser más activo como iniciador en la polimerización de la δ -valerolactona y ϵ -caprolactona que los sistemas Ph_2Zn -butanona y Ph_2Zn -agua, tomando en cuenta que con la relación molar $\text{Ph}_2\text{Zn}/\text{coincidiador} = 0$ se llegan a obtener polímeros a tiempos de reacción menores con rendimientos cercanos al 90 % y pesos moleculares mucho más

altos^{13,14}, que los obtenidos en los experimentos en los que se usaron relaciones molares mayores a 0.



En el caso del sistema difenilcinc-butanona se han propuesto especies del tipo (I)^{22,23}.

Estas especies pueden sufrir rearrreglos estructurales para formar especies del tipo (II), cuya estructura no está del todo aclarada⁽²⁴⁾. Al añadir más iniciador la especie (II) puede reaccionar con la especie tipo (II), para formar especies del tipo (III), y tipo (IV) en el que se van ocupando, sitios de coordinación del átomo de cinc, según el siguiente esquema⁽¹⁰⁾:



En el caso del sistema difenilcinc-agua¹⁰, las especies predominantes con relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$ comprendidas entre 0 y 1 son del tipo $\phi--(\text{--Zn--O--})_n\text{--Zn}\phi$, y las especies predominantes cuando la relación molar es igual a 1 son del tipo $\phi--(\text{--ZnO--})_n\text{--H}$. Estas especies resultan ser menos activas en la polimerización de ϵ -caprolactona y δ -valerolactona (tablas 3 y 4) que el Ph_2Zn sólo, pero más activas que aquellas especies del tipo $\text{HO--}(\text{--ZnO--})_n\text{--H}$, que se forman cuando la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ph}_2\text{Zn}$ es mayor a 1.

Por lo tanto, en los sistemas Ph_2Zn -coincidiador utilizados en este trabajo existe la posibilidad que más de un tipo de especies activa este actuando como iniciador de la polimerización de las lactonas, lo que estaría en concordancia con la tendencia general a la disminución de los pesos moleculares con el incremento de la relación molar coincidiador/ Ph_2Zn .

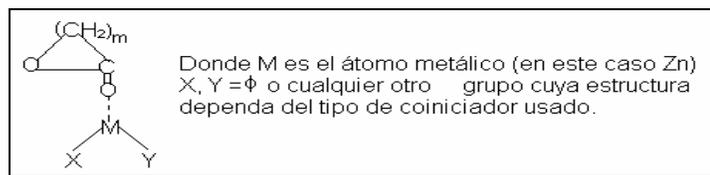
Por otro lado, en trabajos previos desarrollados en nuestro laboratorio se ha usado el Ph_2Zn solo como iniciador de la polimerización por apertura de anillo de oxiranos¹⁰⁻¹² y

lactonas¹³⁻¹⁵. En el caso del primer tipo de monómeros, este iniciador exhibe muy poca actividad catalítica en la polimerización de óxido de propileno y de óxido de etileno y su eficiencia se ve mejorada al agregar pequeñas cantidades de co-iniciadores tales como agua o cetonas. Este comportamiento contrasta con el observado cuando se utilizaron estos mismos sistemas iniciadores para polimerizar óxido de etileno⁸, óxido de propileno¹⁰ y también β-lactonas¹⁴, en los que los sistemas Ph₂Zn-coiniciador¹, resultaron ser más activos como iniciadores de la polimerización que el Ph₂Zn sólo.

Estos hechos sugieren, que la polimerización por apertura de anillo depende, por una parte del sistema iniciador usado y también de la naturaleza y del tamaño del anillo del compuesto a polimerizar.

Mecanismo de polimerización:

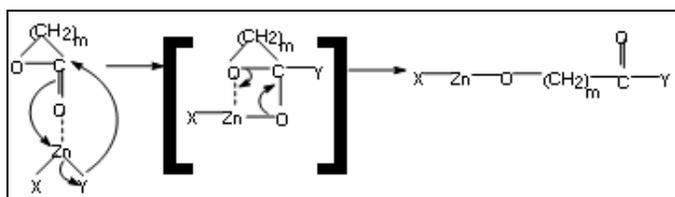
Cuando se polimerizan lactonas con compuestos organometálicos²⁵, es un hecho reconocido que la propagación de la reacción transcurre por un mecanismo de coordinación-inserción, en el que en el primer paso la lactona se coordina al átomo metálico del iniciador a través del oxígeno carbonílico, tal y como se muestra en el siguiente esquema:



Esquema: Forma como se coordina el monómero al átomo metálico del iniciador.

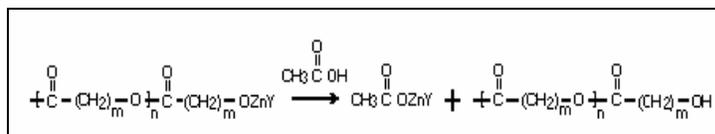
En el siguiente paso el monómero se inserta en el enlace M – O (Zn – O en nuestro caso), seguida de la apertura del anillo a través de la ruptura del enlace acil-oxígeno⁽¹³⁻¹⁵⁾.

Ruptura selectiva del enlace acil-oxígeno



El proceso de polimerización continúa por la inserción consecutiva de moléculas de monómero en el enlace Zn-O de la especie en crecimiento.

En este trabajo una vez transcurrido el tiempo de reacción, a la mezcla de reacción se le agregó una pequeña cantidad de ácido acético como agente terminador de la polimerización con lo cual la reacción de terminación de la cadena sería:



Conclusiones

Los sistemas Ph₂Zn-butanona y Ph₂Zn-agua, inducen la polimerización de la δ-valerolactona y ε-caprolactona, sin embargo resultan ser menos eficientes que el difenilzinc solo como iniciadores de la polimerización de estos monómeros. La polimerización está fuertemente influenciada por el tamaño del anillo como también por el tipo de coiniador usado y por la relación molar coiniador/Ph₂Zn.

La polimerización transcurre mediante un mecanismo de coordinación-inserción, en donde la apertura del anillo de la lactona ocurre a través de su enlace acil-oxígeno.

Referencias

- 1.- J. San Roman. **Revista de plásticos modernos**, **413**, 689 (1990).
- 2.- E. Takiyama, T. Fujimaka. *Biodegradable plastics and Polymer*, Vol. 12, ed. Y. Doy and K. Fukuda, Elsevier, Amsterdam, session 3, pp. 150-174 (1994).
- 3.- Y. Maeda, A. Nakayama, N. Kawasaki, K. Hayashi, S. Haiba, N. Yamamoto. **Polymer**, **38**, 4719 (1997).
- 4.- T. Tsuruta, Y. Kawakami. “Anionic Ring-Opening Polymerization: General Aspects and Initiation”, en *Comprehensive Polym. Sci.*, Vol. 3: Chain Polymerization, Part I, Pergamon Press, p. 463 (1989).
- 5.- H.R. Kricheldorf, M. Berland, N. Scharnagl. **Macromolecules**, **21**, 286 (1988).
- 6.- R. Voyer, R. Prud’homme, R. Jerome, Ph. Teyssié. **J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.**, **26**, 117 (1998).
- 7.- Sh. Inoue, L. Xiangzhoo, Y. Shilin. **J. Polym. Sci.: Part C, Polym. Lett.**; **24**, 331 (1986).
- 8.- L. Trofimmoff, T. Aida, Sh. Inoue. **Chem. Lett.**, **991** (1987).
- 9.- Z. Oktem, K. Alyuruk. **Polymer**, **39**, 583 (1988).
- 10.- a) F. López, M. Calcagno, J. Contreras, Z. Torrellas, F. Rabagliati. **Polym. Bull.**, **21**, 287 (1989). b) F. López, M. Calcagno, J. Contreras, M. Ramírez, K. Felisolza, F. Rabagliati. **Polym. Bull.**, **21**, 449 (1989).
- 11.- J. Contreras, P. Moreno, M. Calcagno, F. López, F. Rabagliati. **Polym. Bull.**, **23**, 483 (1990).
- 12.- F. López, M. Calcagno, J. Contreras, Z. Torrellas, K. Felisolza, F. Rabagliati, I. Katime. **Polym. Int.**, **24**, 1 (1991).
- 13.- M. Vivas, J. Contreras. **Eur. Polym. J.**; **39**, 43 (2003).

- 14.- M. Vivas, N. Mejías, J. Contreras. **Polym. Int.**, **52**, 1005 (2003).
- 15.- J. Contreras, D. Dávila. **Polym. Int.**, **55**, 1049 (2006).
- 16.- J. Riddick, W. Bunger. **Organic Solvents**, 3rd ed., A division of John Wiley and Sons, Inc., New York, p.727 (1970).
- 17.- J. Contreras. "Tesis de Licenciatura en Química", ULA-Mérida (1985).
- 18.- V. Jean Marc, J. Robert. **Macromolecules**, **19**, 1828 (1986).
- 19.- F. Rabagliati, Ch. Bradley. **Eur. Polym. J.**, **20**, 571 (1984).
- 20.- H.R. Kricheldorf, T. Mang, J.M. Jonte. **Makromol.Chem**, **186**, 955 (1985).
- 21.- Storey, R.F.; Herring, K.R.; Hoffman, D.C.. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, **29**, 1759 (1991).
- 22.- R. Sakata, K. Takeuchi, H. Yoghi, K. Haya, A. Onishi. **Makromol. Cem.**, **98**, 253 (1976).
- 23.- T. Yoghi, K. Haya, A. Aonishi. **Makromol. Chem.**, **177**, 337 (1976).
- 24.- E. Vandenberg. **Pure Appl. Chem.**, **48**, 295 (1976).
- 25.- J. Nolt, F. Verbeek, H. Overmars, J. Boersma. **J. Organometal. Chem.**, **24**, 257 (1970).