

POLIMERIZACION DE EPOXIDOS. PARTE I. Polimerización de óxido de etileno mediante di(para-tolil)zinc y mediante di(para-terbutil fenil) zinc.

*F. M. Rabagliati^{a,b}, R. Quijada,
O. H. Arce. Laboratorio de Polí-
meros. Departamento de Quími-
ca. Facultad de Ciencias Físicas
y Matemáticas. Universidad de
Chile. Santiago . Chile.*

RESUMEN

Se reporta la preparación y caracterización del di(para-tolil)zinc y del di(para-terbutilfenil)zinc a partir de los correspondientes organolitios los que por reacción con cloruro de zinc producen los organozinc. Ambos organozinc se utilizan como iniciadores de la polimerización del óxido de etileno y los resultados de estas polimerizaciones se comparan con la iniciada por difenilzinc. Los polímeros obtenidos fueron aislados y se les determinó su peso molecular por viscosimetría.

(a) Dirección actual: Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

(b) Profesor Tecnología de Polímeros, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Artículo CIFI-109. Ciencia e Ingeniería N° 16 (1979)

I. INTRODUCCION.

Los compuestos organozinc se han utilizado ampliamente como componentes de iniciadores para la polimerización de diferentes monómeros. Combinaciones de dialquilzinc o haluros de alquilzinc con tetracloruro de titanio y otros compuestos de metales de transición se usan, en algunos casos junto con otros aditivos, para polimerizaciones estereoespecíficas tipo Ziegler-Natta y copolimerizaciones de etileno, propileno, estireno y otras alfa olefinas. Las aplicaciones más importantes de los compuestos organozinc en polimerización es como iniciadores en la polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, y otros óxidos de olefinas, en las llamadas polimerizaciones por apertura de anillo ¹.

En la polimerización de epóxidos se han utilizado sistemas alquil- o arilzinc solos o combinados con cantidades catalíticas de agua, alcohol, oxígeno, etc. Sistemas próximos al estudio presentado en este trabajo utilizan: dietilzinc, dietilzinc agua, dimetilzinc, difenilzinc, fenilzinc ter-butóxido, di-ter-butóxido de zinc, y otros ²⁻⁸. Los resultados obtenidos con estos sistemas, a veces contradictorios, no han logrado aclarar el mecanismo de polimerización de estos monómeros y, menos aún, llegado a establecer sistemas para la polimerización estereoregular de óxidos de etileno sustituidos tales como óxido de propileno y óxido de estireno, para nombrar los más simples.

En base a los resultados obtenidos en la polimerización de óxido de etileno y de óxido de propileno usando difenilzinc⁵, y los productos de la ter-butanólisis de difenilzinc^{6,9}, nuestro Grupo ha diseñado una serie de derivados *para* sustituidos del difenilzinc a ser probados como iniciadores en la polimerización de óxido de etileno primero, y según los resultados, de óxido de propileno después; a fin de conocer más de la polimerización de estos monómeros y, de ser posible, poder adelantar un mecanismo de polimerización acorde a las especies presentes en el sistema.

En este trabajo presentamos la preparación y su utilización co-

mo iniciadores de la polimerización de óxido de etileno, de los organozinc di(*para*-tolil) y di(*para*-terbutilfenil)zinc, correspondiente a los primeros miembros de la serie a utilizar. Tanto el grupo ter-butil como el grupo metil tienen un efecto inductivo +I que debería jugar un rol importante en la coordinación del monómero al metal del organozinc.

II. EXPERIMENTAL.

Los monómeros y solventes se secaron sobre óxido de calcio, se purificaron por destilación fraccionada, y se conservaron sobre óxido de calcio. El di(*para*-tolil)zinc y el di(*para*-ter-butilfenil)zinc se prepararon como se indica a continuación y se almacenaron en ampollas al vacío y selladas a la llama. Todos los materiales se manejaron mediante técnica de línea de vacío descritas previamente ⁹⁻¹¹.

II.1 *Preparación de di(*para tolil)zinc y de di(para t-butilfenil)zinc.

La *para*-toluidina fué el material de partida en la obtención de el di(*para* tolil)zinc. Así, en primer término, se obtuvo *para*-bromotolueno mediante la reacción de Sandmeyer tal como descrita por Vogel ¹². El *para*-litiotolueno se preparó a partir de *para*-bromotolueno, según el método de Talaeva, Rodionov, y Kocheshkov ¹³, y finalmente se llegó al di(*para*-tolil)zinc según el método de Sheverdina, Abramova y Kocheshkov ¹⁴. El producto obtenido se purificó por destilación al vacío "bulbo a bulbo" usando vacío de 10⁻⁵ mm Hg. El punto de fusión del di(*para*-tolil)zinc obtenido fué 169–171°C (literatura 169–170 °C).

El di(*para* ter-butilfenil)zinc se preparó a partir de benceno ¹⁵. El benceno por alquilación Friedel-Crafts produjo ter-butilbenceno, este por bromuración dió *para*-bromo-ter-butilbenceno. El bromuro tratado con litio metálico ¹³ rindió el *para*-litio-ter-butilbenceno el que por reacción con cloruro de zinc ¹⁴ produjo el di(*para*-ter-butilfenil)zinc. El producto obtenido se purificó por destilación al vacío

“bulbo a bulbo” usando vacío de 10^{-5} mm Hg. Todos los intermedios, como también el producto final, se caracterizaron mediante espectroscopía RMN, usando tetrametil silano como marcador interno.

II.2 *Polimerización de óxido de etileno.*

Las polimerizaciones se efectuaron en ampollas cilíndricas de vidrio “Pyrex” previamente evacuadas y flameadas, a las que se transfirió la solución valorada de organozinc en benceno mediante técnica de jeringa. Una vez eliminado el solvente se agregó el monómero por destilación; las ampollas fueron desgasificadas y selladas al vacío. Finalmente se colocaron en un baño termostático a $60^{\circ} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$, por el tiempo requerido.

Las polimerizaciones se terminaron por adición de benceno y un pequeño exceso de metanol por sobre el requerido para precipitar el catalizador. Los residuos de catalizador se removieron por centrifugación, y los polímeros se aislaron mediante secado en frío. La viscosidad intrínseca, $[\eta]$, se midió a $25^{\circ} \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ en benceno conteniendo 0,1 % peso/volumen de antioxidante (antioxidante ionol C.P. Shell). Los pesos moleculares viscosidad promedio (\bar{M}_v) para el poli(óxido de etileno) se calcularon usando la ecuación ¹⁶,

$$[\eta] = 3,97 \times 10^{-4} (\bar{M}_v)^{0,686}$$

El poli(óxido de etileno) se fraccionó ¹⁷ de acuerdo a su peso molecular mediante enfriamiento progresivo de soluciones en benceno–isooctano. Los puntos de fusión se determinaron usando un microscopio tipo Köfler con polarizador de luz y platina calefaccionada.

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

Se utilizan las siguientes abreviaciones: M_0 indica número

inicial de moles de monómero, C_0 indica número inicial de moles del compuesto organozinc, POE indica poli(óxido de etileno), $[\eta]$ indica viscosidad intrínseca y \bar{M}_v peso molecular viscosidad promedio. Se llevaron a cabo polimerizaciones de óxido de etileno en masa, usando como iniciador (a) difenilzinc, (b) di(*para*-tolil)zinc y (c) di(*para*-ter-butilfenil)zinc.

Las polimerizaciones mediante difenilzinc se efectuaron a fin de confirmar estudios anteriores^{5,6}, aunque en nuestro caso las polimerizaciones fueron en ausencia de solvente. Además, los resultados de las polimerizaciones mediante difenilzinc son los valores de referencia cuando queremos analizar los resultados de polimerizaciones mediante compuestos difenilzinc *para*-sustituidos.

Tabla 1. Polimerización de óxido de etileno mediante difenilzinc a 60°C, y $M_0/C_0 = 770$.

Tiempo	Conversión	$[\eta]$	\bar{M}_v
h.	%	dl g ⁻¹	
1	0,38	n.d.	n.d.
2	0,42	0,18	7.455
4	0,68	0,12	4.128
6	1,44	1,14	109.896
16	2,89	2,72	390.403
24	2,41	1,68	193.406

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos en la polimerización de óxido de etileno mediante difenilzinc. Cuando ésta polimerización se efectuó en benceno⁶ se consideró una doble coordinación inicial de óxido de etileno al di fenilzinc, la que probablemente envolvía la producción de $C_6H_5ZnOCH_2CH_2C_6H_5$ a partir de la cual se forma polímero por inserción de unidades monómeras en el enlace Zn-O con lo cual la especie anterior quedaría como

$C_6H_5Zn(OCH_2CH_2)_n C_6H_5$. Dadas así las cosas, es lícito suponer que el carácter electro-positivo del zinc debe jugar un rol importante, primero en la coordinación de óxido de etileno y luego en la apertura del anillo oxirano y su ulterior inserción en la cadena en crecimiento. También nosotros postulamos un comportamiento como el descrito en donde el polímero va creciendo a partir del átomo de zinc en una fase homogénea de polimerización y con la producción de polímero de relativamente bajo peso molecular. La presencia de especies del tipo alcóxido de zinc, las cuales son insolubles, serían las causantes del polímero de alto peso molecular. Estas especies serían del tipo, $C_6H_5(CH_2CH_2O)_m Zn(OCH_2CH_2)_n C_6H_5$ en donde ha crecido cadena polímero a partir de ambos lados del zinc.

Tabla 2. Polimerización de óxido de etileno mediante di(*para*-tolil) zinc a 60° C, y $M_0/C_0 = 770$.

Tiempo h.	Conversión %	$[\eta]$ dl g ⁻¹	\bar{M}_v
1	0,39	0,13	4.639
2	0,32	n.d.	n.d.
4	0,69	n.d.	n.d.
6	0,89	n.d.	n.d.
8	0,99	0,38	22.155
16	1,92	0,27	13.462
24	1,97	0,74	58.534

La polimerización de óxido de etileno mediante di(*para*-tolil) zinc dió los resultados que se muestran en la Tabla 2. Al introducir un grupo metil en posición *para* del anillo fenilo del difenilzinc deberíamos esperar una disminución del carácter electro-positivo del átomo de zinc y con ello una disminución en el poder de inducir la polimerización del di(*para*-tolil)zinc respecto al difenilzinc. Los resul-

tados, en parte, estan confirmando esto y así tenemos conversiones ligeramente más bajas y pesos moleculares sustancialmente más bajos, al menos para el lapso de tiempo de polimerización aquí estudiado

Tabla 3. Polimerización de óxido de etileno mediante di(*para*-terbutilfenil)zinc a 60° C, y $M_0/C_0 = 770$.

Tiempo h.	Conversión %	[η] dl g ⁻¹	\bar{M}_v
2	1,43	0,11	3.636
6	4,67	0,12	4.128
12	4,77	0,27	13.462
16	4,81	11,45	3.173.069
24	4,84	2,07	262.198
36	12,40	5,07	967.698
63	14,83	8,61	2.094.159
95	43,93	14,16	4.324.800
143	18,90	11,86	3.340.046
180	22,00	4,61	842.414

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos en la polimerización de óxido de etileno mediante di(*para*-terbutilfenil)zinc. Siendo consecuente con lo postulado en la polimerización mediante di(*para*-tolil)zinc, aquí deberíamos esperar un comportamiento similar toda vez que el efecto inductivo del grupo ter-butilo es similar al del grupo metilo, o sea, del tipo + I. En cambio nuestros resultados nos indican que estamos frente a un iniciador más efectivo que el di(*para*-tolil)zinc e incluso más efectivo que el difenilzinc. Esto nos hace suponer que no sólo son relevantes los aspectos eléctricos sino que también debe tener influencia el aspecto estérico, posiblemente facilitando la formación de especies del tipo alcóxidos de zinc las que serían responsables de la mayor conversión y mayor peso molecular para el POE producido mediante este organozinc.

La distribución de pesos moleculares del POE obtenido, cuando se usó di(*para*-tolil)zinc como iniciador, resultó ser bastante amplia¹⁷, con una fracción considerable de alto peso molecular y luego varias fracciones de bajo peso molecular. Lo que también sugiere la posible existencia de más de una especie activa en el sistema de polimerización.

Polimerizaciones de óxido de etileno mediante sistemas difenilzinc-cocatalizador¹⁸, en las mismas condiciones de polimerización que las mostradas en este trabajo, nos indican que tanto la conversión como el peso molecular del polímero que se obtiene, varían considerablemente.

REFERENCIAS

1. J. Furukawa, y N. Kawabata, "*Advances in Organometallic Compounds*", vol. 12, p. 116. Ed. F.G.A. Stone, y R. West. Academic Press Inc., N. York, (1975).
2. J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, y T. Saegusa, *Makromol. Chem.* 32, 90, (1959).
3. C. Booth, W.C.E. Higginson, y E. Powell, *Polymer*, 5, 479, (1964).
4. M. Ishimori, O. Nakasugi, N. Takeda, y T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* 115, 103, (1968).
5. J. M. Bruce, y D.W. Farren, *Polymer*, 6, 509, (1965)
6. J.M. Bruce, y F.M. Rabagliati, *Polymer*, 8, 361, (1967).
7. K.T. Garty, T.B. Gibb, y R.A. Clendenning, *J. Pol. Scie (A)*, 1, 85, (1963).
8. M. Ishimori, G. Hsiue, y T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* 128 52, (1969).
9. J.M. Bruce, B.C. Cutsforth, D.W. Farren, F.G. Hutchinson. F.M. Rabagliati, y D.R. Reed, *J. Chem. Soc. (B)*, 1020, (1966).
10. G. Allen, J.M. Bruce, y F.G. Hutchinson, *J. Chem. Soc.*, 5476, (1965).
11. G. Allen, J.M. Bruce, D.W. Farren, y F.G. Hutchinson, *J. Chem. Soc. (B)*, 799, (1966).

12. A.I. Vogel, "*Practical Organic Chemistry*", Longmans. Tercera Edición, p. 602, (1961).
13. T.V. Talalaeva, A.N. Rodionov y K.A. Kocheshkov, *Izvezt. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk.*, 1990, (1961).
14. N.I. Sheverdina, L.V. Abramova, y K.A. Kocheshkov, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 128, 320, (1959).
15. O.H. Arce, Tesis de Licenciatura en Química, Universidad de Chile, Santiago, Chile, (1971).
16. C. Booth, y C. Price, *Polymer*, 7, 85, (1966).
17. A. Toso, y M. L. Aparicio, Tesis de Licenciatura en Química Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile, (1969).
18. F.M. Rabagliati, y E.L. Rodríguez, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela a ser publicado, (1976).