

POLIMERIZACION DE EPOXIDOS. PARTE II. Polimerización de óxido de etileno mediante sistemas difenilzinc—cocatalizador.

*F. M. Rabagliati,^a E. L. Rodriguez
Laboratorio de Polímeros. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes. Mérida — Venezuela*

RESUMEN

Se presenta el estudio de la polimerización de óxido de etileno mediante sistemas difenilzinc—cocatalizador, en donde se usa agua, metanol, aire seco, y aire ambiente como cocatalizadores. El sistema difenilzinc—aire ambiente y el sistema difenilzinc—agua resultaron ser los más efectivos, sugiriendo que el agua, al combinarse con el difenilzinc, produce especies que favorecen la polimerización. La relación difenilzinc/agua resulta ser crítica en este sistema. Los polímeros obtenidos fueron aislados y se les determinó su peso molecular por viscosimetría.

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

I INTRODUCCION

La polimerización de óxido de etileno y de óxido de etileno sustituidos se ha estudiado extensamente usando diferentes tipos de catalizadores. Así, se han usado sistemas alquilzinc o arilzinc solos ¹⁻⁴, o juntos con un cocatalizador ⁵⁻¹⁰. Los resultados obtenidos con estos catalizadores o sistemas no han sido suficientes para dar un mecanismo único y/o completo para el proceso de polimerización.

En nuestro Grupo de investigación hemos programado el estudio de diferentes compuestos difenilzinc *para*-sustituidos, en los que el sustituyente presenta carácter desde electrón dador en un extremo hasta electrón aceptor en el otro. Paralelamente a estos se programaron sistemas difenilzinc-cocatalizador como iniciadores de la polimerización del óxido de etileno. Son estos últimos sistemas de los que presentamos, en el presente trabajo, los resultados obtenidos en nuestro laboratorio.

Hemos realizado un estudio exploratorio, con resultados bastante alentadores, de la polimerización de óxido de etileno mediante los sistemas: difenilzinc-agua, difenilzinc-metanol, difenilzinc-aire seco, difenilzinc-aire ambiente.

II EXPERIMENTAL

El óxido de etileno y solventes se secaron sobre óxido de calcio, se purificaron por destilación fraccionada y se conservaron sobre óxido de calcio previamente calcinado y enfriado en desecador. Todos los materiales se manejaron mediante técnica de línea de vacío descritas previamente ¹¹⁻¹³.

El difenilzinc se preparó de acuerdo al método de Wittig, Meyer y Lange ¹⁴, a partir de fenilitio y cloruro de zinc. El difenilzinc "crudo" se purificó por destilación al vacío "bulbo a bulbo" usando vacío de 10^{-5} mm Hg. El punto de fusión del difenilzinc obtenido fué de 106-108°C (literatura, 107-108°C). Tanto la pureza como la naturaleza del difenilzinc obtenido se comprobó por espectroscopía RMN de una solución en hexadeuteriobenceno y con tetrametilsilano como marcador interno. El difenilzinc así obtenido

se almacenó en ampollas de vidrio, al vacío, y selladas a la llama.

Las polimerizaciones se efectuaron en ampollas cilíndricas de vidrio "Pyrex" previamente evacuadas y flameadas, a las que se transfirió la solución valorada de difenilzinc en benceno mediante técnica de jeringa. Una vez eliminado el solvente se agregó la cantidad requerida de cocatalizador, cuando se utilizó agua o metanol, y a continuación se destiló la cantidad de óxido de etileno, se evacuó a 10^{-5} mm Hg y finalmente, a éste vacío, se selló el reactor a la llama.

Cuando se usó aire seco o cuando se usó aire ambiente como cocatalizador, se procedió de la siguiente manera: una vez eliminado el solvente de la solución difenilzinc-benceno, se dejó el difenilzinc en contacto con la cantidad de aire requerida por alrededor de 120 horas, después de lo cual se volvió a evacuar a 10^{-5} mm Hg y se procedió a destilar el óxido de etileno, luego se evacuó y selló el reactor a la llama. Para la polimerización, los reactores se colocaron en un baño termostatzado a $60^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ por el tiempo requerido.

Las polimerizaciones se terminaron por adición de benceno y un pequeño exceso de metanol sobre el requerido para precipitar el catalizador. Los polímeros se aislaron mediante secado en frío y se les determinó su viscosidad intrínseca, $[\eta]$, a $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ en benceno. Los pesos moleculares viscosidad promedio, \bar{M}_v , se calcularon usando la relación ¹⁵.

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

III. RESULTADOS Y DISCUSION

Se utiliza las siguientes abreviaciones: M_0 indica número inicial de moles de monómero, óxido de etileno; C_0 indica número inicial de moles de iniciador, difenilzinc; CC_0 indica número de moles de cocatalizador dejados en contacto con el iniciador; POE indica poli(óxido de etileno); $[\eta]$ indica viscosidad intrínseca; \bar{M}_v indica peso molecular viscosidad promedio. Todas las polimerizaciones se efectuaron en ausencia de solvente.

La Tabla 1, muestra los valores obtenidos en la polimerización

de óxido de etileno mediante difenilzinc en ausencia de solvente y de cocatalizador. Los valores obtenidos nos indican un proceso que se

Tabla 1. Polimerización de óxido de etileno mediante difenilzinc a 60° C. (a) Valores tomadas de ref. 4.

M_0/C_0	Tiempo h.	Conversión %	$[\eta]$ dl g ⁻¹	\bar{M}_v
770 ^a	1	0,38	n.d	n.d
770 ^a	2	0,42	0,18	7.455
770 ^a	4	0,68	0,12	4.128
770 ^a	6	1,44	1,14	109.896
770 ^a	16	2,89	2,72	390.403
770 ^a	24	2,41	1,68	193.406
771	48	79,70	4,25	748.256
766	72	4,95	2,55	355.349
771	240	25,60	0,26	12.742
766	576	81,00	1,05	97.481

inicia lentamente y así se mantiene por un determinado número de horas y luego se hace más rápido, sugiriendo un proceso a dos etapas y/o la presencia de más de una especie activa responsable de la polimerización. Las experiencias de 240 horas y de 576 horas si bien muestran un incremento en lo concerniente a conversión, al mismo tiempo muestran una disminución en el peso molecular lo que podría atribuirse a un proceso de degradación en competencia con el de polimerización.

La Tabla 2, da los resultados de la polimerización de óxido de etileno cuando se utilizó el sistema difenilzinc-agua. Estos resultados muestran poca variación con los obtenidos para el caso del difenilzinc, aunque en este caso está más delineada una primera etapa lenta con pesos moleculares por debajo de 100.000 y luego una etapa más rápida con pesos moleculares más altos.

La Tabla 3, muestra los valores obtenidos cuando utilizamos el sistema difenilzinc-metanol. Aquí la situación difiere de

Tabla 2 Polimerización de óxido de etileno mediante el sistema difenilzinc-agua a 60° C.

M_0/C_0	C_0/CC_0	Tiempo h.	Conversión %	$[\eta]_{1-1}$ dl g ⁻¹	\bar{M}_v
782	1,05	48	3,27	0,81	66.777
755	1,03	72	2,25	0,48	31.144
783	1,03	120	6,15	0,73	57.384
783	1,03	264	34,80	2,83	413.630

las dos anteriores ya que a pesar de los tiempos prolongados de polimerización prácticamente no se obtuvo polímero y cuando se logró algo de POE este mostró un peso molecular muy bajo, lo que nos sugiere que el alcohol inhibe la acción del difenilzinc en la polimerización de óxido de etileno, al menos en las condiciones seguidas por nosotros.

Tabla 3 Polimerización de óxido de etileno mediante el sistema difenilzinc - metanol a 60° C

M_0/C_0	C_0/CC_0	Tiempo h.	Conversión %	$[\eta]$ dl g ⁻¹	\bar{M}_v
755	1,01	192	n.d.	n.d.	n.d.
770	1,02	240	0,54	0,098	3.073
779	1,01	288	2,80	0,43	26.529
747	1,03	360	0,76	0,136	4.954

La Tabla 4, da los resultados de la polimerización de óxido de etileno mediante el sistema difenilzinc - aire seco. Aquí podemos apreciar períodos largos de polimerización, 306 y 504 horas con conversiones muy bajas 4,43 y 2,73 %, mientras que la experiencia de 360 horas nos hace recordar cuando se utilizó difenilzinc sólo. Aparentemente el aire seco, en las proporciones utilizadas, tendría un efecto retardante de la polimerización cuando se compara con la polimerización mediante difenilzinc sólo.

Tabla 4. Polimerización de óxido de etileno mediante el sistema difenilzinc-aire seco a 60°C.

M_0/C_0	C_0/CC_0	Tiempo h.	Conversión %	$[\eta]$ dl g ⁻¹	\bar{M}_v
771	1,22	306	4,43	2,125	272.415
663	1,30	336	n.d.	0,465	29.735
687	1,22	360	17,90	0,233	10.860
782	1,30	504	2,73	1,47	159.198

La Tabla 5, muestra los resultados de la polimerización de óxido de etileno mediante el sistema difenilzinc-aire ambiente. También en este caso tenemos una reacción lenta al inicio y luego una segunda etapa más rápida. Los pesos moleculares van creciendo con el aumentar del grado de conversión lo que está de acuerdo con un proceso de polimerización por coordinación sin transferencia de cadena apreciable.

Tabla 5. Polimerización de óxido de etileno mediante el sistema difenilzinc-aire ambiente a 60°C.

M_0/C_0	C_0/CC_0	Tiempo h.	Conversión %	$[\eta]$ dl g ⁻¹	\bar{M}_v
741	1,0	24	6,71	2,10	267.756
778	1,0	36	6,12	6,15	1.282.316
834	1,0	48	11,39	3,10	472.391
816	1,0	72	5,95	6,18	1.291.445
769	1,0	12	0,91	0,79	64.387
769	1,0	36	1,95	1,92	234.967
769	1,0	96	4,34	2,08	264.047
769	1,0	144	24,50	6,05	1.252.035

De los resultados podemos inferir que es el agua el agente que juega un papel determinante en estos sistemas difenilzinc-cocatalizador. Esta conclusión surge cuando comparamos los resultados obtenidos para el sistema difenilzinc-aire seco y difenilzinc-aire ambiente, en donde la única diferencia entre ellos es el contenido en agua. De todas formas resulta crítica la proporción del agua en el sistema, así para la relación difenilzinc/agua del orden de 1,0 la

polimerización no se diferenció mayormente de la polimerización con difenilzinc sólo, en cambio cuando la cantidad de agua fué menor (caso del aire ambiente con humedad relativa 73%, últimos cuatro valores de la Tabla 5) se tuvo resultados concordantes en tiempo conversión y también en conversión--peso molecular.

En cuanto a la acción del agua sobre compuestos organozinc se ha reportado⁹ que en el sistema dietilzinc/agua se producen varias especies, de las cuales $C_2H_5(ZnO)_nZnC_2H_5$, $C_2H_5(ZnO)_nH$, y $HO(ZnO)_nH$ son iniciadores de la polimerización de óxido de propileno. No se dispone de estudios similares para el sistema difenilzinc/agua, aunque estudios sobre la alcoholólisis de difenilzinc^{11, 13} también señalan la producción de varios complejos de la forma $[C_6H_5Zn]_n [Zn(OCH_3)_2]_m$ además de agregados de unidades $(C_6H_5ZnOCH_3)$ para el caso de la metanolólisis. Posiblemente aquí estaría la diferencia en el poder de iniciador de polimerización del óxido de etileno para los sistemas difenilzinc/agua y difenilzinc/metanol; en el primero se tiene especies con mayor carácter ácido Lewis que cuando se utiliza el sistema difenilzinc/metanol. A estas especies se produciría la coordinación del monómero iniciándose así el crecimiento de cadena.

Agradecimientos a FONINVES por financiamiento a proyecto del cual forma parte el presente trabajo.

IV. REFERENCIAS.

1. J.M. Bruce y D.W. Farren, *Polymer*, 6, 509, (1965).
2. J.M. Bruce y F.M. Rabagliati, *Polymer*, 8, 361, (1967).
3. M. Ishimori, G. Hsiue, y T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* 128, 52, (1969).
4. F.M. Rabagliati, R. Quijada, y O. Arce, *Ciencia e Ingeniería*, Nº 15, (1976), En prensa.
5. J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, *Makromol. Chem.* 32, 90, (1959).
6. K.T. Garty, T.B. Gibb y R.A. Clendenning, *J. Polymer Sci., A-1*, 85, (1963).
7. C. Booth, W.C.E. Higginson, y E. Powell, *Polymer*, 5, 479, (1964).
8. J. Furukawa, N. Kawabata, y A. Kato, *J. Polymer Sci., A-1*, 5, 3139, (1967).
9. M. Ishimori, O. Nakasugi, N. Takeda, y T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 115, 103, (1968).
10. M. Nakaniwa, I. Kamcoka, R. Hirai, y J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 155, 197, (1972).
11. 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).
12. G. Allen, J.M. Bruce, y F.G. Hutchinson, *J. Chem. Soc.*, 5476, (1965).
13. G. Allen, J.M. Bruce, D.W. Farren, y F.G. Hutchinson, *J. Chem. Soc. (B)*, 799, (1966).
14. G. Wittig, F.J. Meyer, y G. Lange, *Annalen*, 571, 167, (1951).
15. C. Booth, y C. Price, *Polymer*, 7, 85, (1966).