

UCH-FC
LIC-Q
C 943

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Departamento de Química
Laboratorio de Polímeros
Prof. Guía : Franco M. Rabagliati, Ph.D.

POLIMERIZACION DE EPOXIDOS ASIMETRICOS. Parte I : Polimerización de Oxido de Propileno mediante Difenilzinc- Iso- borneol.



PATRICIO LYON BERNALES
ERNESTO CROQUEVIELLE PUELMA

1971

I N D I C E

Página

Capítulo 1

Introducción	1
(i) Polimerización de Epóxidos	1
(ii) Sistemas Ópticamente Activos en la Polimerización de Epóxidos.	3

Capítulo 2

Experimental. Parte I. Técnicas Usadas.	7
(i) Purificación de Materiales y Reactivos.	7
(ii) Línea de Alto Vacío.	9
(iii) Red Gas Inerte. Purificación de Nitrógeno.	9
Experimental. Parte II. Polimerización de Oxido de Propileno.	12
(i) Análisis del Difenilzinc.	12
(ii) Preparación de Mezcla a Polimerizar.	12
(iii) Polimerización.	16
(iv) Aislación del Poli(óxido de propileno).	16
(v) Determinación del Peso Molecular.	18

Capítulo 3

Resultados y Discusión.	21
-------------------------	----

Capítulo 4

Conclusiones y Trabajo a Futuro	34
Bibliografía	36

AGRADECIMIENTOS

Nos es grato expresar nuestros más sinceros agradecimientos al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile y en forma muy especial al Dr. Franco Miguel Rabagliati por su sabia y experimentada dirección en la realización de esta Memoria.

Vayan también nuestros reconocimientos al personal del Laboratorio por su desinteresada colaboración.

RESUMEN

Se presenta la polimerización de óxido de propileno iniciada por el sistema difenilzinc-isoborneol. Los resultados indican que este sistema induce polimerización, mostrando mejor carácter inductor cuando estos compuestos están en la razón 1:1. Los resultados obtenidos hacen considerar posible que el sistema usado produzca polímeros estereoregulares lo que se sugiere desarrollar en trabajo a futuro.

Los polímeros obtenidos fueron aislados y se les determinó el peso molecular mediante viscometría.

C A P I T U L O 1

INTRODUCCION

(i) Polimerización de Epóxidos.

Una de las primeras polimerizaciones de epóxidos fue efectuada por Wurtz¹ en el año 1863, en la cual obtuvo poli(óxido de etileno) al calentar en un tubo cerrado óxido de etileno y agua. Durante muchos años las polimerizaciones de epóxidos no fueron estudiadas pero en las últimas décadas se han realizado experiencias usando distintos tipos de catalizadores y sistemas. A través de éstos trabajos se ha comprobado que los compuestos organozinc desempeñan un rol importante en este tipo de polimerizaciones e incluso, han llegado a reemplazar a los reactivos de Grignard. Con el fin de dar una visión general acerca de lo que se ha estudiado sobre polimerizaciones de epóxidos se hará un resumen de algunos de los trabajos efectuados.

Miller y Price² usaron isopropóxido de aluminio como catalizador para la polimerización de óxido de etileno y de propileno, obteniendo polímeros de altos pesos moleculares. Estos mismos investigadores efectuaron experiencias³ usando el mismo catalizador pero con $ZnCl_2$, observándose un rendimiento mayor. Otro cocatalizador usado fue Et_2Zn , el cual, además de dar un rendimiento semejante al anterior, el polímero presentaba una fracción insoluble (polímero cristalino) lo que indicó una cierta selectividad del sistema.

Borrow y Stewart⁴ efectuaron estudios usando como catalizadores alcóxidos de Al, Zn o Mg en la polimerización de óxidos de etileno y propileno. El rendimiento fue bajo debido a que probablemente estos alcóxidos no presentaban sitios activos que indujeran la polimerización. Estos mismos investigadores llevaron a cabo experiencias⁵ usando un catalizador del tipo $MX R$ en el cual M es un metal del grupo II o III; R es un radical hidrocarbúrico y X

es H, grupo alcóxido a radical amino secundario y n es la valencia del metal menos 1. Los pesos moleculares de los polímeros fueron algo bajos debido a la formación de un tetrámero cíclico en el caso del óxido de etileno,

Okamura⁶ obtuvo un grado de polimerización de 10 a 60 al calentar óxido de propileno en presencia de un álcali caústico, a presión atmosférica. Además estudia una relación entre el grado de polimerización y la viscosidad del polímero.

Krylov y Livshits⁷ realizaron polimerizaciones de óxido de propileno con catalizadores tales como: óxidos de Al, Mg y Fe. Paralelamente se usó oxalato de Co, Mg o Be. Al comparar los resultados obtenidos en las polimerizaciones usando dos tipos distintos de catalizadores heterogéneos, se observó que la velocidad específica de reacción del oxalato es 100 veces mayor que el óxido. También se comprobó que los etóxidos de Ca y Mg y los tartratos de K, Mg y Fe son totalmente inactivos como catalizadores de epóxidos.

Bruce y Hurst⁸ estudiaron la polimerización de varios óxidos de etileno monosustituídos usando el sistema catalítico dietilzinc-agua, en dioxano como solvente, encontraron que la velocidad de polimerización de los epóxidos depende del sustituyente R en la molécula $R-CH-CH_2-O$, el orden de la velocidad dado por ellos es el siguiente, según R sea: $H > Me > Et > Bu^t > CH_2 > Bu^t$.

Borkovic⁹ en el año 1958 polimerizó epóxidos usando distintos catalizadores, como por ejemplo: $Fe(OEt)_3$, $Fe(O-CH_2-CH_2Cl)_3$ u otros del tipo $Fe(OR)_3$ donde R tiene 1-4 carbonos alifáticos o 6-10 carbonos aromáticos. Los resultados de estas experiencias fueron favorables en el sentido de que los porcentajes de conversión fueron altos, lo que implica que este tipo de

catalizador es un buen iniciador para polimerizar epóxidos.

Bruce y Farren¹⁰ al efectuar polimerizaciones sucesivas de óxido de etileno con Me_2Zn , MeZnOMe , $\text{Zn}(\text{OMe})_2$ en benceno y con Ph_2Zn y PhZnOMe , comprobaron que la actividad catalítica de los derivados fenílicos es mayor que la de los derivados metílicos, ya que el grado de conversión aumenta.

Bruce y Rabagliati¹¹ también trabajaron en polimerizaciones de epóxidos y usaron como catalizadores: difenilzinc, difenilzinc terbutóxido y zinc diterbutóxido. Estudiaron la polimerización homogénea que se produce al tratar óxido de etileno con difenilzinc y con difenilzinc terbutóxido, y la polimerización heterogénea de óxido de etileno y de propileno con zinc diterbutóxido. Se encontró que al usar PhZnOBu^t la reacción es más rápida que con difenilzinc; además obtuvieron polímeros cuyos pesos moleculares fluctuaban de 10^6 y dedujeron que el peso molecular medio (\bar{M}_v) está en relación directa al grado de conversión.

(ii) Sistemas opticamente activos en la polimerización de Epóxidos.

En los últimos años se han realizado varios intentos tendientes a lograr un polímero estereoregular. Con este fin se han usado distintos tipos de catalizadores y condiciones de polimerización. En adelante, con el extracto que presentamos de los trabajos efectuados en éste campo, pretendemos dar una breve visión de la polimerización de epóxidos y muy especialmente óxido de propileno, con sistemas opticamente activos.

Krylov y Livshits⁷ como se mencionó anteriormente llevaron a cabo la polimerización de óxido de propileno, usando como catalizadores óxidos de Al, Mg y Fe; oxalatos de Co, Mg y Be. Observaron que al usar oxalatos de Be y Co

se obtenía 10% a 20% de polímero estereoregular, en tanto que con oxalato de Mg se obtenía un 100% del mismo polímero.

E.J. Vandenberg¹² también obtiene fracciones de polímero estereoregular al usar como catalizadores alquilos de Al, Zn y Mg, activados con cantidades estequiométricas de agua y un agente quelante, tal como acetilacetona. Se logra obtener polímeros de altos pesos moleculares y buenos rendimientos.

Price y Cogan¹³ en 1956 polimerizan óxido de propileno con KOH y $FeCl_3$ como catalizadores, obteniendo buenos resultados en lo que se refiere a rendimientos. También se efectuaron experiencias con una mezcla de $FeCl_3$ -óxido de propileno, en éter como solvente, pero ésta vez se usó l-óxido de propileno como monómero a polimerizar; la fracción de polímero cristalino fue de un 20% en tanto que con dl-óxido de propileno se obtuvo sólo un 10%, el cual se supone que se trata de una mezcla de dl y l-polímero. Se puede destacar que en todas las experiencias los pesos moleculares son altos, lo que indica que este tipo de catalizador es un buen iniciador, pero con muy poca estereoespecificidad.

Posteriormente¹⁴ estos mismos investigadores, en 1959, usan para la polimerización de óxido de propileno catalizadores tales como alcóxidos metálicos o mezclas de ellos y haluros.

Ebert y Price¹⁵ a través de difracción de rayos X comprobaron que usando $AlEt_3$, $AlBu_3$ y $AlClEt_2$ era posible obtener un polímero isotáctico cuya cristalinidad es del mismo orden que al usar isopropóxido de Al y Et_2Zn lo que indicaba que dichos catalizadores tenían sitios activos que permitían un ordenamiento de la cadena.

Basagni y Liquori¹⁶ realizan una serie de polimerizaciones con óxi

do de propileno, entre otros, con óxidos de metales de transición como catalizadores: Ni-MoO, Mn-MoO, probando que existe alta actividad catalítica y estereoespecífica. Además observan que, al producirse un aumento de temperatura disminuye la cristalinidad; que se favorecerá la formación de polímero isotáctico si la concentración del monómero es baja o la concentración del catalizador es alta; también aumentará la isotacticidad si la acidez protónica del catalizador es baja.

Ultimamente se ha estudiado la actividad catalítica que presentan los diferentes compuestos órganozinc frente a las polimerizaciones de epóxidos, especialmente las síntesis de polímeros ópticamente activos.

Tsuruta y Yoshida¹⁷ efectúan la copolimerización de óxido de propileno D y L en presencia del sistema Et_2Zn / metanol, bajo atmósfera de nitrógeno y en benceno como solvente. Se obtienen altos rendimientos. De acuerdo con los resultados encontrados presumen que existe una distribución simétrica de los sitios activos.

Inoue y Tsuruta¹⁸ luego de polimerizar óxido de propileno con Et_2Zn / ^{14}C -metanol y con Et_2Zn / metanol- ^3H , proponen mecanismos que explican tanto la iniciación como la transferencia de cadena. Además por estudios de espectros infrarrojos se comprobó que en experiencias hechas con el sistema Et_2Zn / alcohol las especies activas como catalizador del óxido de propileno son dialcóxidos de Zn, $\text{Zn}(\text{OR})_2$. También se pudo observar que al polimerizar óxido de propileno con Et_2Zn / D-borneol había una preferencia a polimerizar la antípoda L del monómero.

Tsuruta e Ishimori¹⁹ preparan poli(óxido de propileno) ópticamente activo con un catalizador del tipo Et_2Zn / alcohol y atribuyen al alcoholato formado actividad catalítica, debido a la existencia de orbital

hibridizado sp o sp^2 alrededor del átomo central de zinc al cual se coordinaría el grupo epóxido.

Tsuruta, Inoue, Furukawa y Yoshida^{20 y 21} realizan polimerizaciones de óxido de propileno usando el mismo tipo de catalizador que se citó anteriormente, pero esta vez con distintos alcoholes ópticamente activos. Entre ellos: d-borneol; l-isoborneol; l-mentol; d-neomentol; etc. Se logran grados de conversión de 10% a 25% pero un polímero altamente estereoespecífico. Se considera de gran importancia, junto con la estructura asimétrica del catalizador, la contribución del carbono asimétrico final de la cadena del polímero en crecimiento.

También se han efectuado otras experiencias en lo que se refiere a polimerizaciones estereoespecíficas de epóxidos tales como las llevadas a cabo por Burgess y Colclough²² usando como catalizador el sistema Et_2Zn/H_2O y como monómero óxido de propileno. Se plantea gracias a los resultados obtenidos la posibilidad que el alcóxido de zinc se encuentre asociado formando un complejo de varias unidades.

C A P I T U L O 2

EXPERIMENTAL

PARTE I. PURIFICACION DE MATERIALES Y REACTIVOS. TECNICAS USADAS.

(i) Purificación de Materiales y Reactivos.

Todo material usado se lavó y secó con mucha precaución con el fin de evitar interferencias en la reacción debido a la presencia de impurezas. Las vasijas preparadas se dejaron por espacio de horas (2 horas) en línea de vacío y se flameó con mechero para eliminar la humedad.

Los reactivos se purificaron cuidadosamente de la siguiente manera.

Oxido de propileno (Matheson and Coleman). Fue purificado por destilación fraccionada. Punto de ebullición: 33°C . Secado sobre hidróxido de sodio.

Isoborneol (Matheson and Coleman). Recristalizado en éter. Punto de fusión: 209°C - 210°C

Benceno (Matheson). Purificado por destilación fraccionada. Punto de ebullición: 78.5°C - 79°C . Secado sobre óxido de calcio.

Metanol (Hänel). Fue purificado por destilación fraccionada. Punto de ebullición: 64.5°C - 65°C .

Difenilzinc. Preparado en el Laboratorio según el método de Wittig, Meyer y Lange²³ a partir de fenil-litio. Purificado por destilación fraccionada al vacío. Conservado en tubos sellados al vacío. Se usó sin ulterior purificación.

Nitrógeno (Indara). Se pasó a través de columnas para purificarlo y secar-

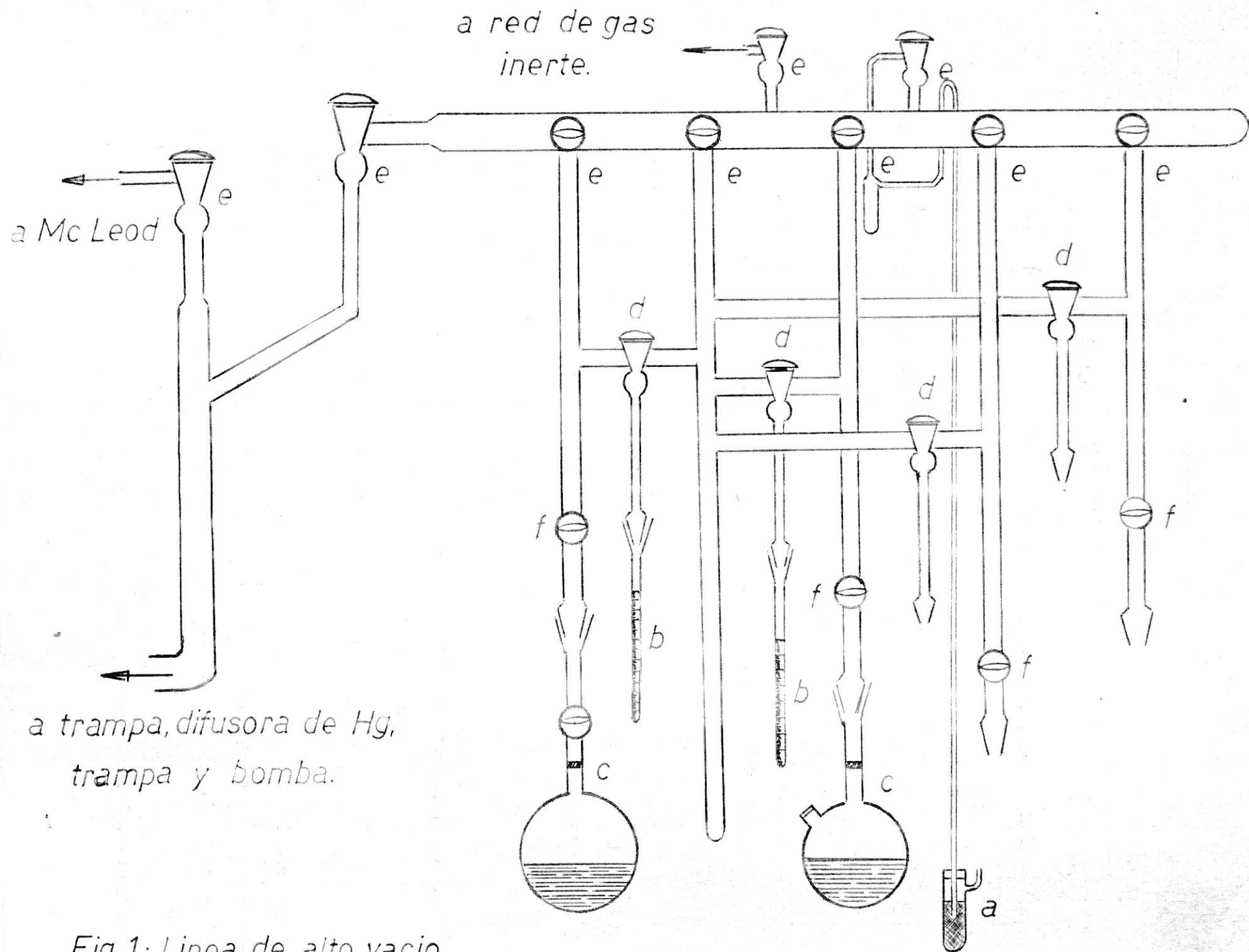


Fig 1: Linea de alto vacio.

10. Ver Fig. 2 Pag. 10.

(ii) Línea de Alto Vacío.

La mayor parte del trabajo experimental se realizó en línea de alto vacío (del orden de 10^{-5} mm. de Hg), para evitar toda posible contaminación en los reactivos usados. La línea está construída en vidrio Pyrex de acuerdo al esquema de la Fig. 1 Pag. 8 en que las letras indican:

a = manómetro de mercurio
b = tubos de medida
c = vasijas de almacenamiento

d = llave de vacío en T
e = llave de vacío en L
f = llave de vacío recta

Los reactivos se guardaron en balones conectados a través de llaves a la línea de alto vacío. El benceno se almacenó sobre óxido de calcio y el óxido de propileno sobre hidróxido de sodio. Cada vez que se realizaron experiencias se desgasificaron el benceno y el óxido de propileno mediante el método de bombeo, previa solidificación de ambos con nitrógeno líquido. Los reactivos se encontraban a temperatura ambiente y bajo su propia tensión de vapor.

(iii) Red de Gas Inerte. Purificación de Nitrógeno.

Tanto en el análisis del contenido de zinc del difenilzinc como en la carga de los reactores de polimerización con el difenilzinc se debió emplear una atmósfera inerte para evitar la descomposición del mismo. Esto hacía necesario la purificación del nitrógeno. Con este fin, el nitrógeno que se hallaba en un cilindro se le pasaba por las siguientes columnas que contienen (ver Fig. 2 Pag. 10): sílica gel para eliminar humedad; cobre a

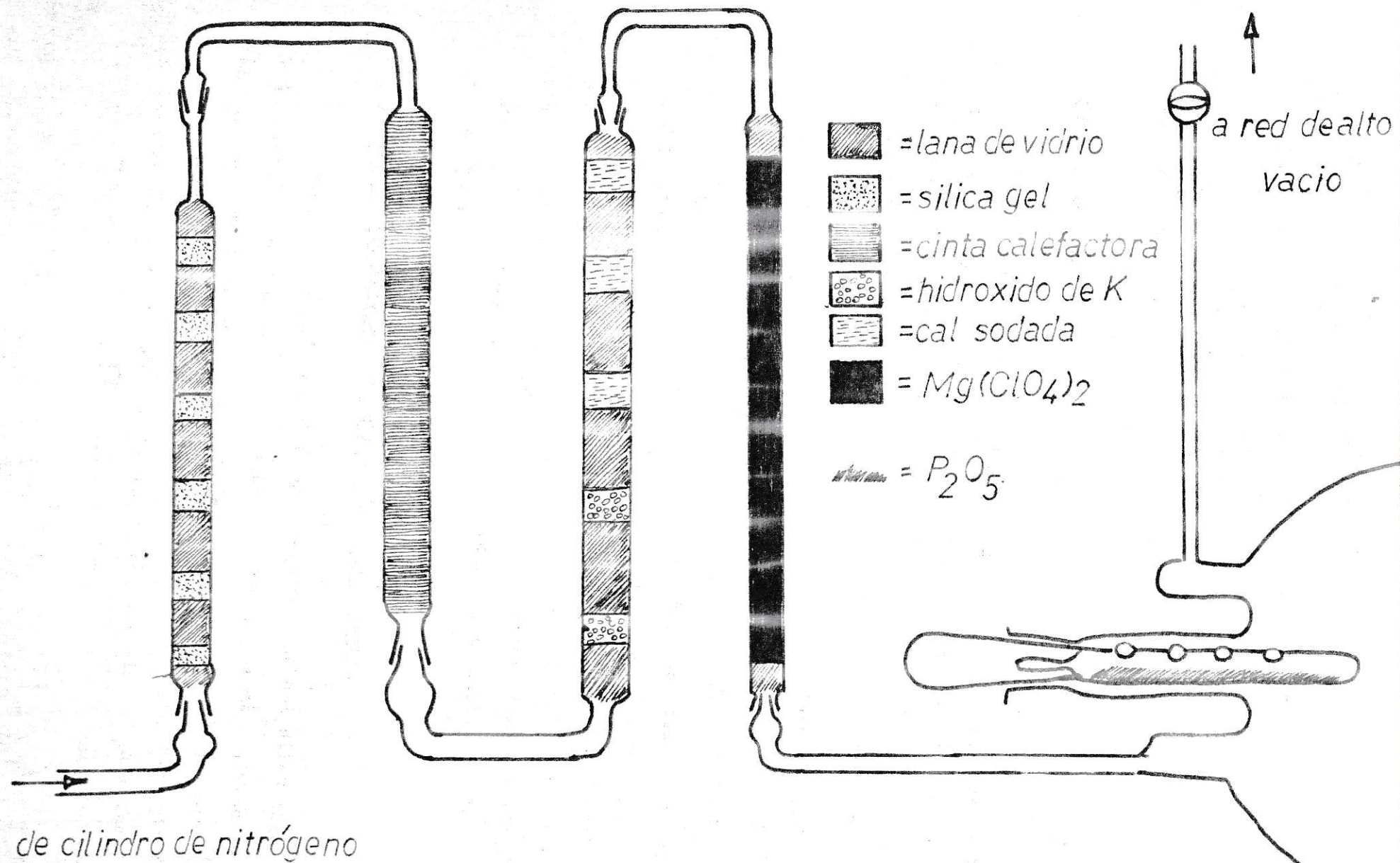


Fig 2: Línea de purificación de Nitrógeno

300°C para absorber el oxígeno; hidróxido de potasio para absorber el monóxido o el dióxido de carbono; perclorato de magnesio y cal sodada para absorber toda humedad que hubiera quedado. El nitrógeno ya purificado se almacena en un balón de cinco litros que contiene pentóxido de fósforo. El proceso de purificación termina al cabo de alrededor de dos horas. Completado este proceso se hace pasar el nitrógeno a la línea lo que permite tener la solución de difenilzinc a presión atmosférica y así poder extraer con facilidad la misma.



(i) Análisis del Difenilzinc. Determinación del Zinc.

Para valorar el difenilzinc se procede a tomar una muestra de la vasija que lo contiene, ver Fig. 3 Pag. 13, la cual se halla conectada a la red de alto vacío. La muestra se saca con jeringa previamente calibrada y limpia. Esta extracción se hace en ambiente de nitrógeno. La jeringa después de usada se lava con ácido nítrico y agua destilada y se guarda en estufa a 40°C.

Para la determinación del zinc se sacan con jeringa 0.5 ml. de muestra la que se lleva a un matraz aforado de 50 ml. que contiene agua destilada y 1 ml. de HCl 12 N. Del matraz aforado se toma una alícuota de 10 ml. o una de 20 ml. la que se coloca en un erlenmayer de 250 ml. al que se le agregan: agua destilada, 1 ml. de amoníaco concentrado y una tableta indicadora Merck. La solución se titula con EDTA de concentración conocida (0.01 M) hasta cambio de color.

(ii) Preparación de Mezcla a Polimerizar.

Se preparan los reactores de polimerización, ver Fig. 4 Pag. 15, los que se conectan a la línea de vacío. Una vez que se obtiene buen vacío (10^{-5} mm. Hg) se cierra la llave del cabezal y se abre la llave que comunica con la línea de vacío. Al estar la solución de difenilzinc y los reactores de polimerización en atmósfera de nitrógeno se los procede a cargar. Con jeringa se saca la cantidad necesaria de difenilzinc y de isoborneol, ver Fig. 5 Pag. 17, y se agregan al reactor de polimerización.

Una vez que los reactores están cargados, se ponen bajo nitrógeno líquido para solidificar la solución difenilzinc-isoborneol y se conecta a red de vacío para sacar el nitrógeno. Luego, se cierra la llave que

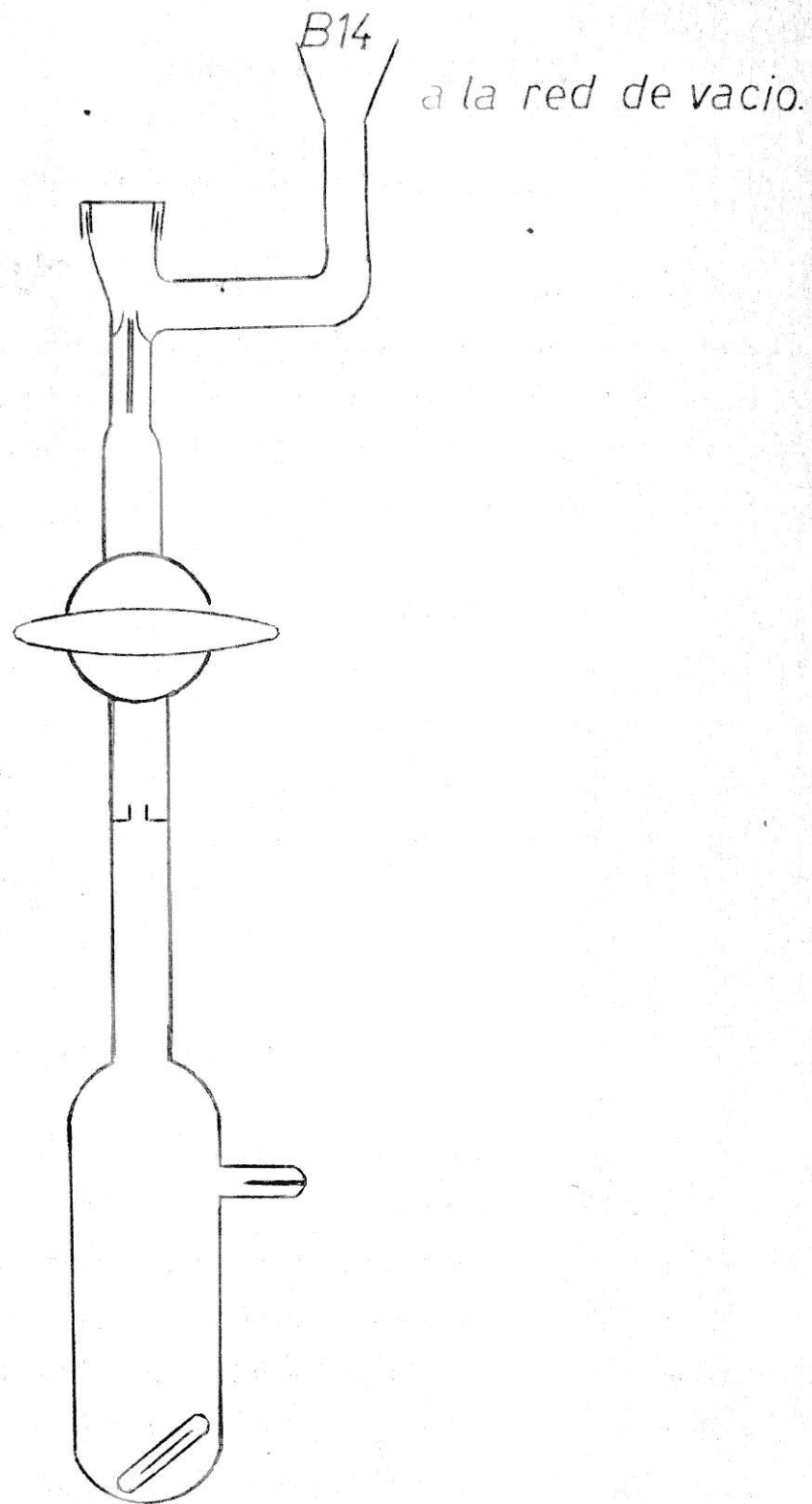


Fig 3: Vasija de almacenamiento de $(C_6H_5)_2Zn$.

conecta al reactor, la solución se licúa y se la deja reaccionar el tiempo adecuado a la experiencia. Transcurrido dicho tiempo se procede a extraer el solvente por destilación, el cual se recibe en un balón que está bajo nitrógeno líquido. Extraído el solvente se conecta a red de alto vacío hasta obtener buen vacío (10^{-5} mm. Hg).

La forma de hacer llegar el óxido de propileno al reactor es la siguiente: se procede a destilar el óxido de propileno que se encuentra en línea de vacío secado sobre hidróxido de sodio, ver Fig. 6 Pag. 15, y al lado se conecta un tubo de medida para recibir y medir el óxido de propileno destilado, el que se recibe bajo nitrógeno líquido. Después de pasar la cantidad requerida se desgasifica, y se destila al reactor de polimerización que está bajo nitrógeno líquido; después de pasar todo el óxido de propileno al reactor se desgasifica cerrando la llave que une al cabezal y dejando expandir a temperatura ambiente el reactor de polimerización. Después se vuelve a solidificar colocando el reactor bajo nitrógeno líquido. Al estar completamente solidificado se conecta a red de alto vacío hasta obtener vacío de 10^{-5} mm. de Hg y, luego se sella el reactor y se coloca en baño termostático a 70°C ($\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)

En el caso de la polimerización con solvente se le hace llegar nuevamente el solvente, benceno en este caso, de la siguiente manera: se procede a destilar el benceno que se encuentra en línea de vacío secado sobre óxido de calcio, ver Fig. 1 Pag. 8, y al lado se conecta un tubo de medida para recibir y medir el benceno destilado, el que se recibe bajo nitrógeno líquido. Después de pasar la cantidad requerida se desgasifica, y se destila al reactor de polimerización que está bajo nitrógeno líquido; después de pasar todo el benceno al reactor se desgasifica, se deja licuar, se vuelve a solidificar se conecta a red de alto vacío hasta obtener buen vacío de 10^{-5} mm. de Hg

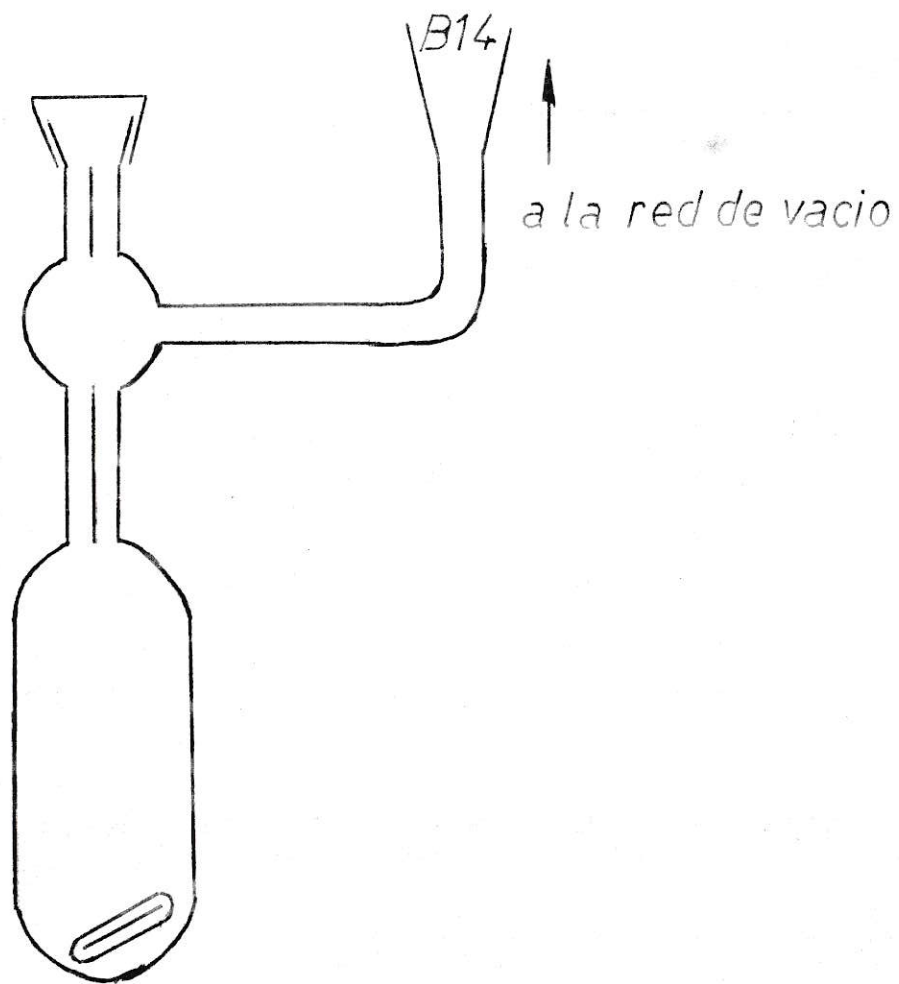


Fig 4 : Reactor de polimerización.

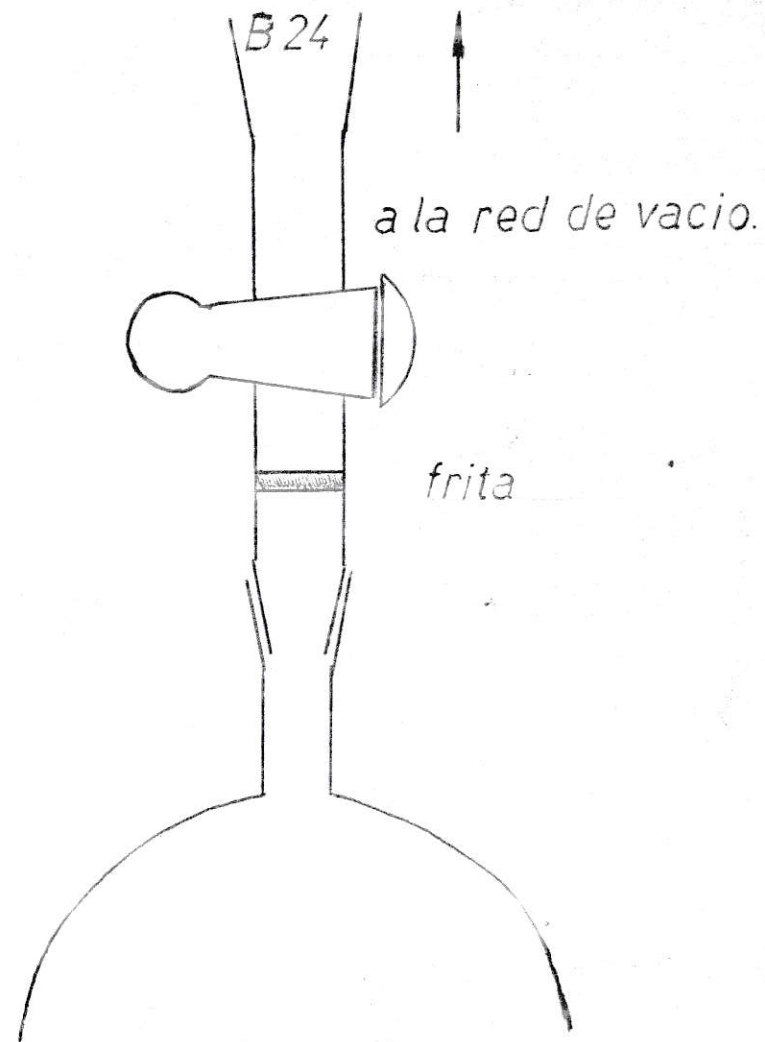


Fig 6 : Sistema de almacenamiento de óxido de propileno.

y se le hace llegar el monómero de la forma ya descrita.

(iii) Polimerización

Después de haber sellado el reactor, se lo coloca en el baño termostático, que se encuentra a una temperatura de $70^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, el que por lo menos debe estar funcionando 24 horas antes. Se deja el reactor el tiempo adecuado a la experiencia. Completado dicho tiempo de reacción se lo enfría y solidifica, procediéndose a romper el reactor y colocar su contenido en un erlenmayer. A éste erlenmayer se le agrega benceno, metanol y anti-oxidante; el benceno para disolver el polímero y el metanol para precipitar el catalizador. Luego, se deja en la estufa a 40°C .

Una vez disuelta la masa de polímero, se filtra la solución al vacío, con embudo de porosidad 2, se centrifuga y la solución trasparente de polímero en benceno se coloca en un balón de peso conocido.

(iv) Aislación del poli(óxido de propileno). Secado en frío.

Consiste en la separación del polímero del solvente mediante vacío (10^{-1} mm Hg) recogiendo éste último en trampas que se encuentran en un baño de etanol-hielo seco que alcanza una temperatura de -70°C

Para conectar los balones a la red se procede a solidificar su contenido. Durante el proceso de secado se les recubre de papel negro para evitar degradaciones por la luz. El producto obtenido es una película de color blanco y el proceso termina al obtenerse un peso constante de los balones.

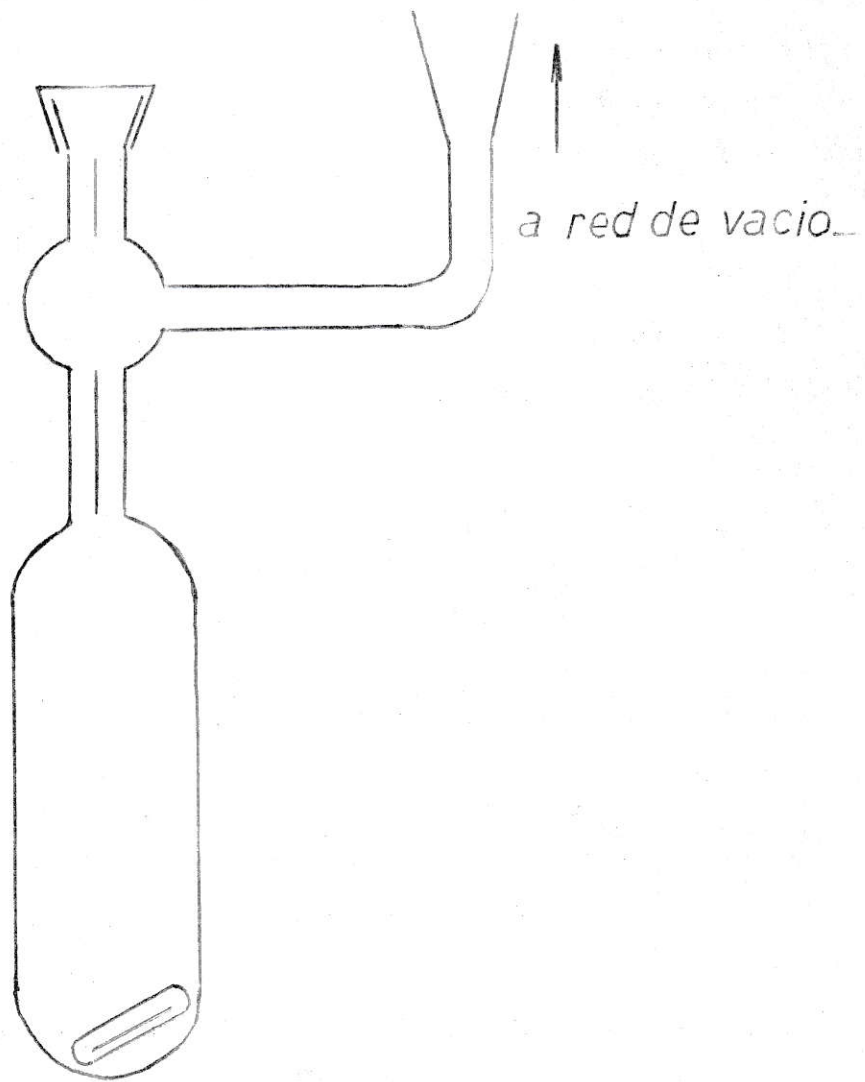


Fig 5 : Vasija de almacenamiento de isoborneol.

(v) Determinación del Peso Molecular.

Con el polímero ya seco se calculaba su conversión y se tomaba una parte de él para determinar su viscosidad y, con este dato, calcular su peso molecular. Para esto, se pesan entre 0.02 y 0.04 gramos de polímero los que se colocan en un matraz aforado de 25 ml., se agregan unos 10 ml. de benceno con 0.1% de antioxidante, se recubre el matraz con papel negro y se le deja en la estufa, disolviéndose el polímero a 40°C. Una vez que todo el polímero se ha disuelto se enrasa el matraz y se determina la viscosidad intrínseca $[\eta]$ mediante el empleo del viscosímetro de Desreux - Bischoff. Las medidas se hacen a 25°C. Aplicando la relación de Mark - Houwink:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^{\alpha}$$

donde K y α son constantes específicas para cada polímero se obtiene el peso molecular.

Para el poli(óxido de propileno) $K = 1.12 \times 10^{-4}$ y $\alpha = 0.77$ ²⁴
por lo tanto: $[\eta] = 1.12 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.77}$
en que: $[\eta]$ = viscosidad intrínseca
 \bar{M}_v = peso molecular medio.

La determinación práctica de la viscosidad intrínseca se hace filtrando la solución de polímero que se encuentra en el matraz aforado, se toma una alícuota de 10 o 5 ml. se la coloca en el viscosímetro y se la deja ambientar durante 10 minutos. Ambientada la solución se toman dos o tres medidas de tiempo con una diferencia no mayor de 0.2 segundos y, luego se diluye tres veces con benceno con 0.1% de antioxidante. Lo anterior da cuatro concentraciones diferentes de solución de polímero. También se toma el tiempo de flujo de benceno con 0.1% de antioxidante solo. Los valores anteriores permiten determinar: los tiempo de flujo medios y las viscosida-

des relativas y específicas lo que permite calcular la viscosidad intrínseca a concentración cero, al graficar viscosidad relativa y específica versus concentración. Determinado $[\eta]$ se calcula el peso molecular medio del polímero.

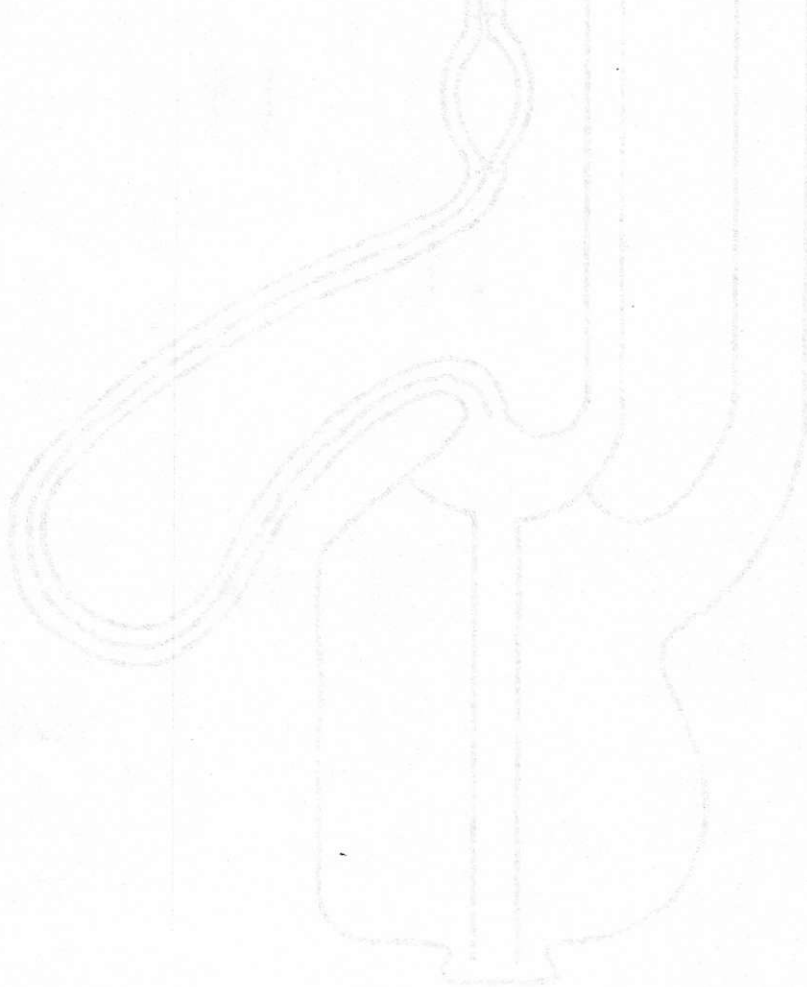


Fig. 7. Viscosímetro de LESREUX-
BISCHOFF.

C A P I T U L O 3

RESULTADOS Y DISCUSION

Inicialmente se hicieron cinco experiencias de polimerización de óxido de propileno mediante difenilzinc-isoborneol, tres de las cuales fueron hechas en ausencia de solvente y dos de ellas en presencia de solvente. La temperatura de polimerización fue de 70°C y el tiempo de polimerización fue de 167 horas y 160 horas. Las horas de reacción del catalizador-cocatalizador fueron 24 horas y 72 horas.

Los resultados generales de este primer grupo de experiencias se encuentran tabulados en la Tabla 3.1

TABLA 3.1

Polimerización de óxido de propileno mediante difenilzinc-isoborneol a 70°C

Exper. N ^o	Monom. Solv.	Catal. Cocat.	Mo Co	Tiempo Horas	Conversión %	$[\eta]$ dl x g ⁻¹	$M_v \times 10^{-6}$
(a)	(b)	(c)	(d)				
I	Masa	1:1	720	167	72.12	6.07	1.4
II	1/2.75	1:1	200	167	0.00	—	—
III	1/4.63	1:2	200	160	32.32	0.44	0.046
IV	Masa	1:2	720	160	0.62	0.81	0.103
V	Masa	1:2	720	160	15.38	5.57	1.25

(a) En las experiencias I, II y V se dejó en contacto por 72 horas la mezcla catalizador-cocatalizador, mientras que las restantes sólo se dejó por 24 horas. (b) Relación volumen-volumen. (c) Relación mol a mol.

(d) Relación molécula gramo-molécula gramo.

En vista de los resultados anteriores, se decidió realizar un segundo grupo de ocho experiencias. Las características generales de éste segundo grupo, como también sus resultados, se encuentran en la siguiente Tabla.

TABLA 3.2

Polimerización de óxido de propileno mediante difenilzinc-isoborneol a 70°C

Exper. N ^o (a)	Monom. Solv. (b)	Catal. Cocat. (c)	Mo Co (d)	Tiempo Horas	Conversión %	$[\eta]$ dl x g ⁻¹	$M_v \times 10^{-6}$
VI	1:4	1:1	200	160	11.10	0.99	0.134
VII	1:4	1:1	200	160	20.77	2.12	0.358
VIII	Masa	1:1	720	160	67.20	5.38	1.20
IX	Masa	1:1	720	160	60.62	6.80	1.62
X	1:4	1:2	200	160	39.30	n.d.	n.d.
XI	1:4	1:2	200	160	0.33	n.d.	n.d.
XII	Masa	1:2	720	160	41.70	4.12	0.0314
XIII	Masa	1:2	720	160	2.20	2.54	0.453

(a) En las experiencias VI, VIII, X y XII se dejó en contacto por 24 horas la mezcla catalizador-cocatalizador. En las restantes se dejó 72 horas. En cada experiencia se emplearon 3.00 ml. de óxido de propileno.

(b) Relación volumen-volumen.

(c) Relación mol-mol.

(d) Relación molécula gramo-molécula gramo.

De ambos grupos de experiencias se pueden sacar las siguientes conclusiones:

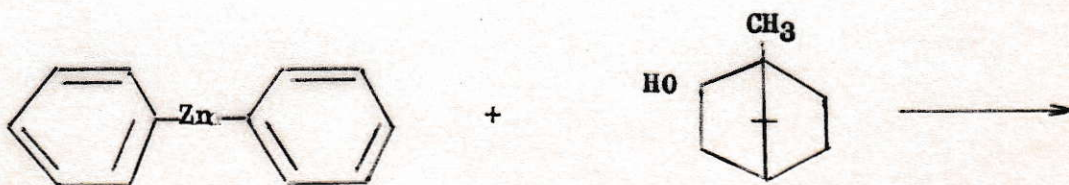
1.- La no influencia en la polimerización, en lo que dice relación con el grado de conversión y peso molecular, del tiempo de reacción del catalizador-cocatalizador. Así, por ejemplo, en el caso de las experiencias VIII y IX el rendimiento es del orden del 60% y el peso molecular del orden de 10^6 ; en las experiencias XII y XIII el rendimiento es 41.70% y 2.20% respectivamente y el peso molecular 3.14×10^4 en un caso y 4.53×10^5 en el otro. Un tercer par de experiencias que confirma esta apreciación son las experiencias VI y VII en que las conversiones son 11.10% y 20.77% y los pesos moleculares 1.34×10^5 y 3.58×10^5 . Esto permite postular la formación "in situ" del catalizador.

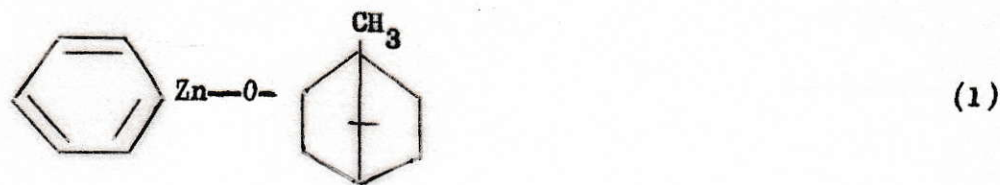
2.- La superioridad de los resultados, en cuanto a conversión y peso molecular, al existir la razón 1:1 sobre la razón 1:2, en igualdad de condiciones experimentales.

3.- El mecanismo propuesto para la polimerización de óxido de propileno mediante difenilzinc-isoborneol se basa en lo postulado por Inoue, Tsuruta y Yoshida¹⁸ para la polimerización de óxido de propileno usando el sistema catalizador dialquilzinc-alcohol, y es el siguiente.

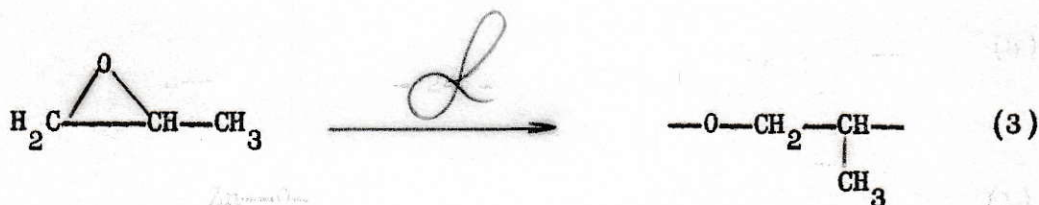
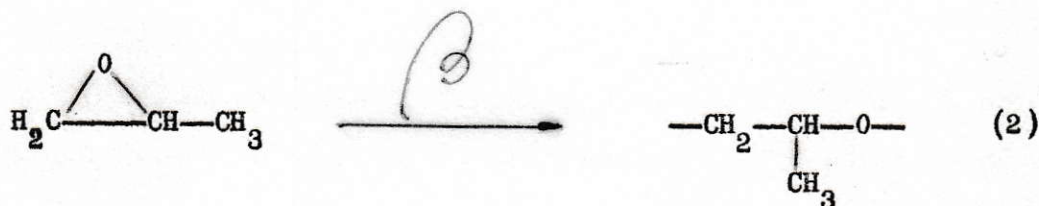
A.- Para la razón catalizador-cocatalizador = 1:1

Se ha demostrado¹⁸ que la especie activa del sistema catalizador órganozinc-alcohol es el zinc-alcoholato formado. De acuerdo a esto, para el sistema difenilzinc-isoborneol se tendría

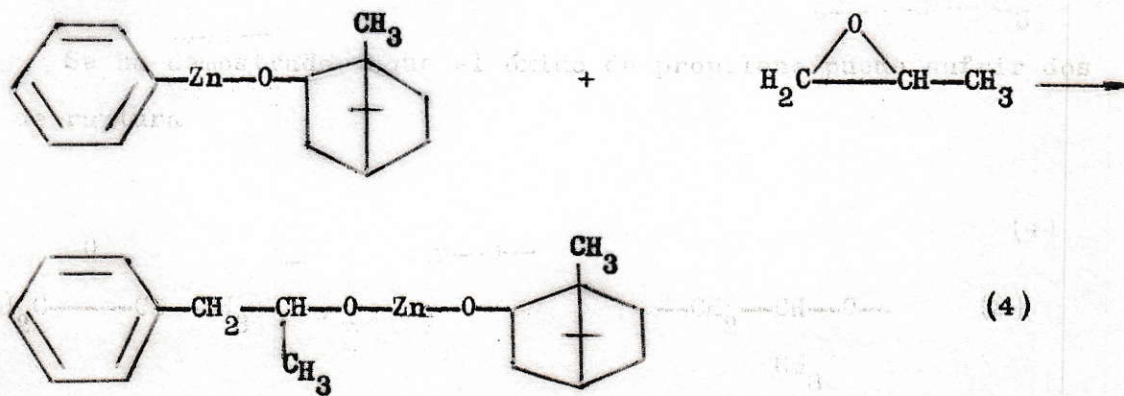




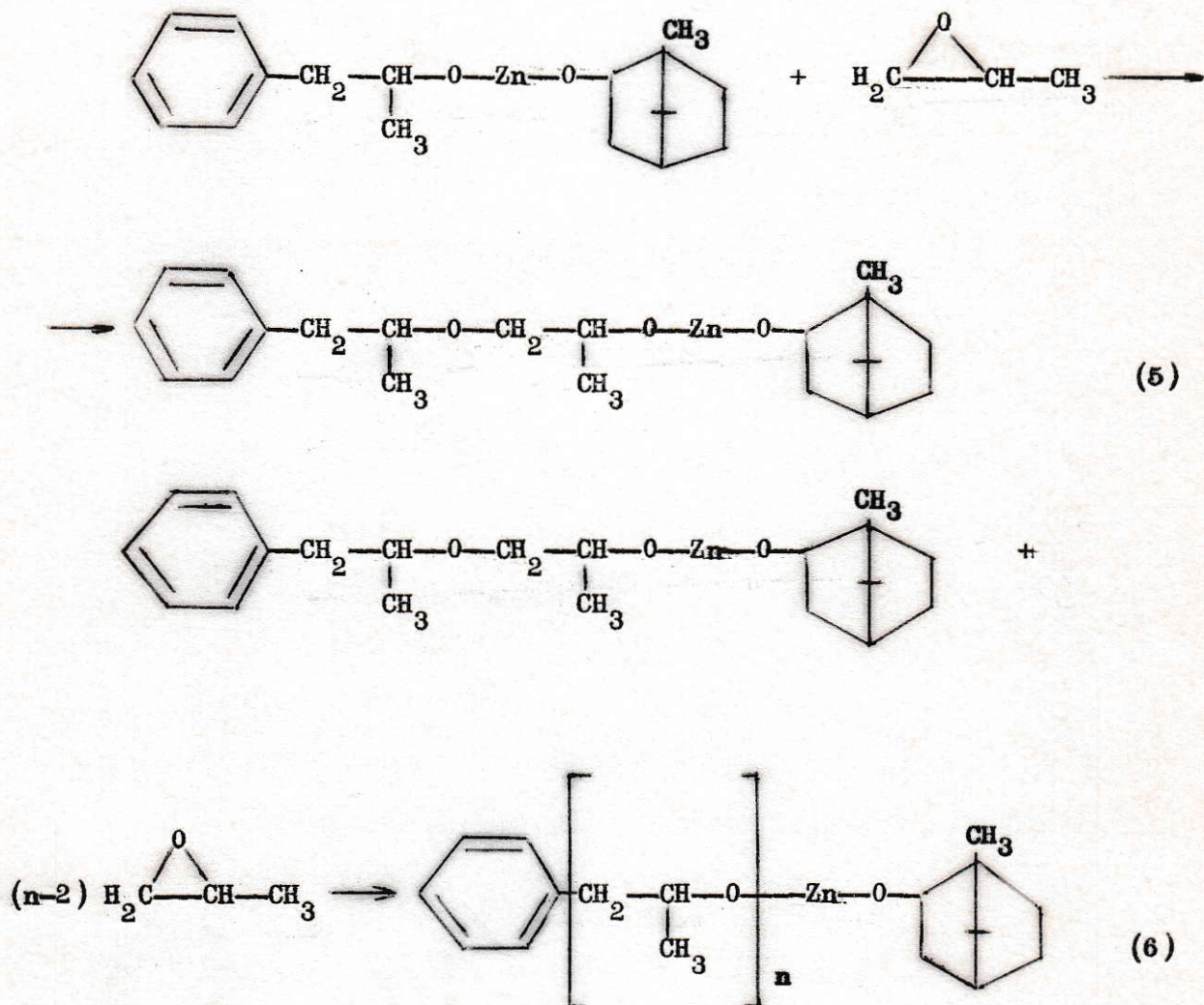
Se ha demostrado²⁰ que el óxido de propileno puede sufrir dos tipos de ruptura



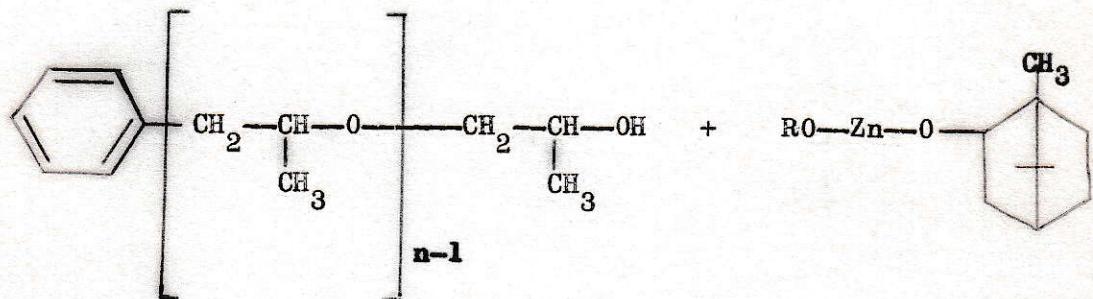
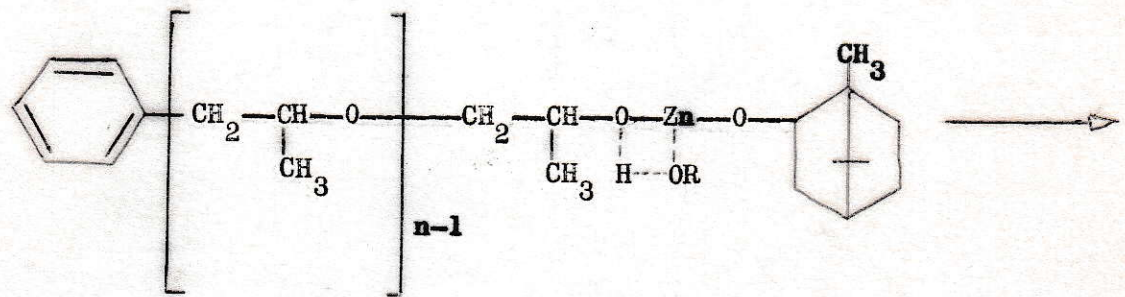
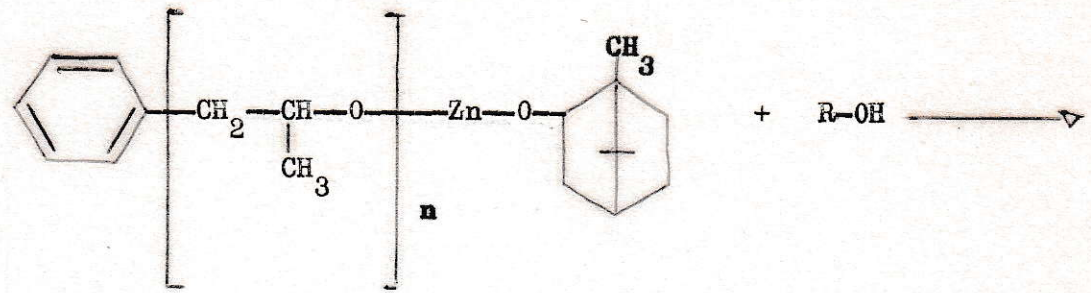
De éstos dos tipos de ruptura predomina la β . En base a lo anterior, la reacción entre el zinc-alcoholato y el monómero sería del tipo

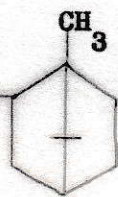


La adición de otra unidad monomérica a la especie (4) produciría como resultado el crecimiento de cadena según el esquema siguiente en donde se muestran adiciones sucesivas de monómero



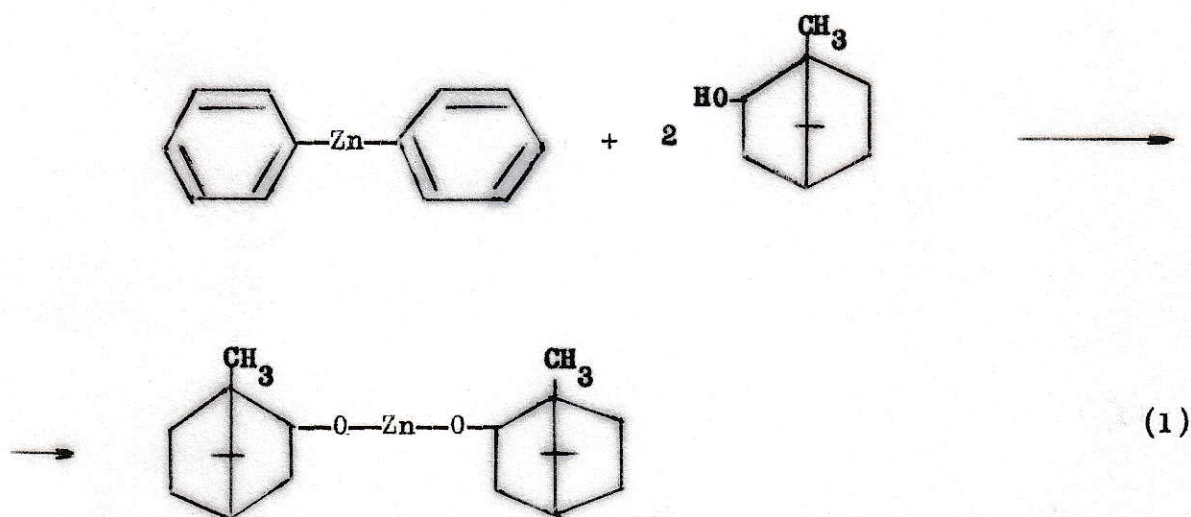
La terminación se produciría debido a reacciones de transferencia de cadena en la polimerización, debidas a alcohol del sistema catalizador-cocatalizador que no reacciona o bien al metanol agregado



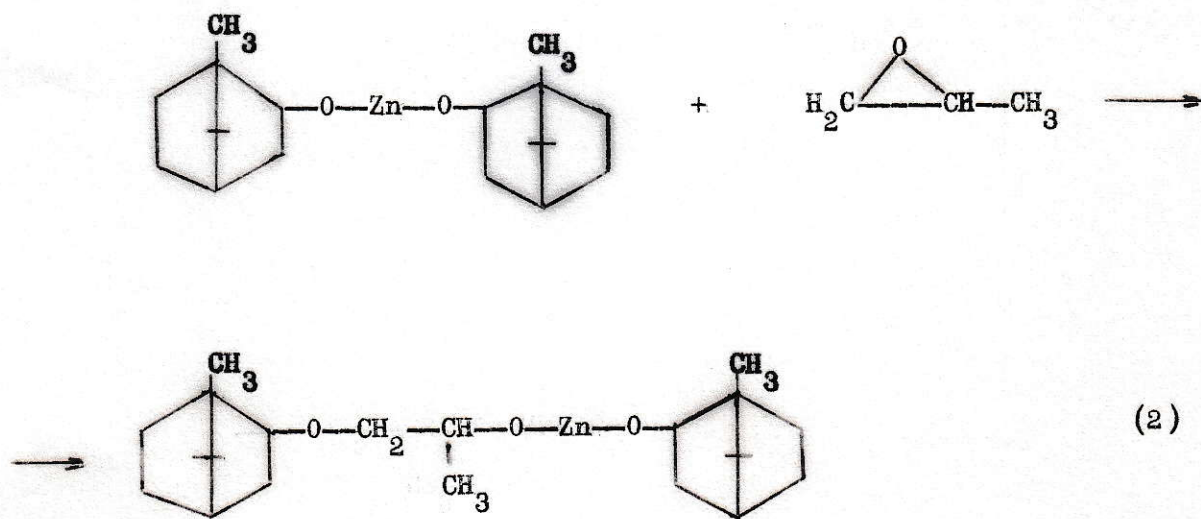
en que R es igual a CH_3 o 

B.- Para la razón catalizador-cocatalizador = 1:2

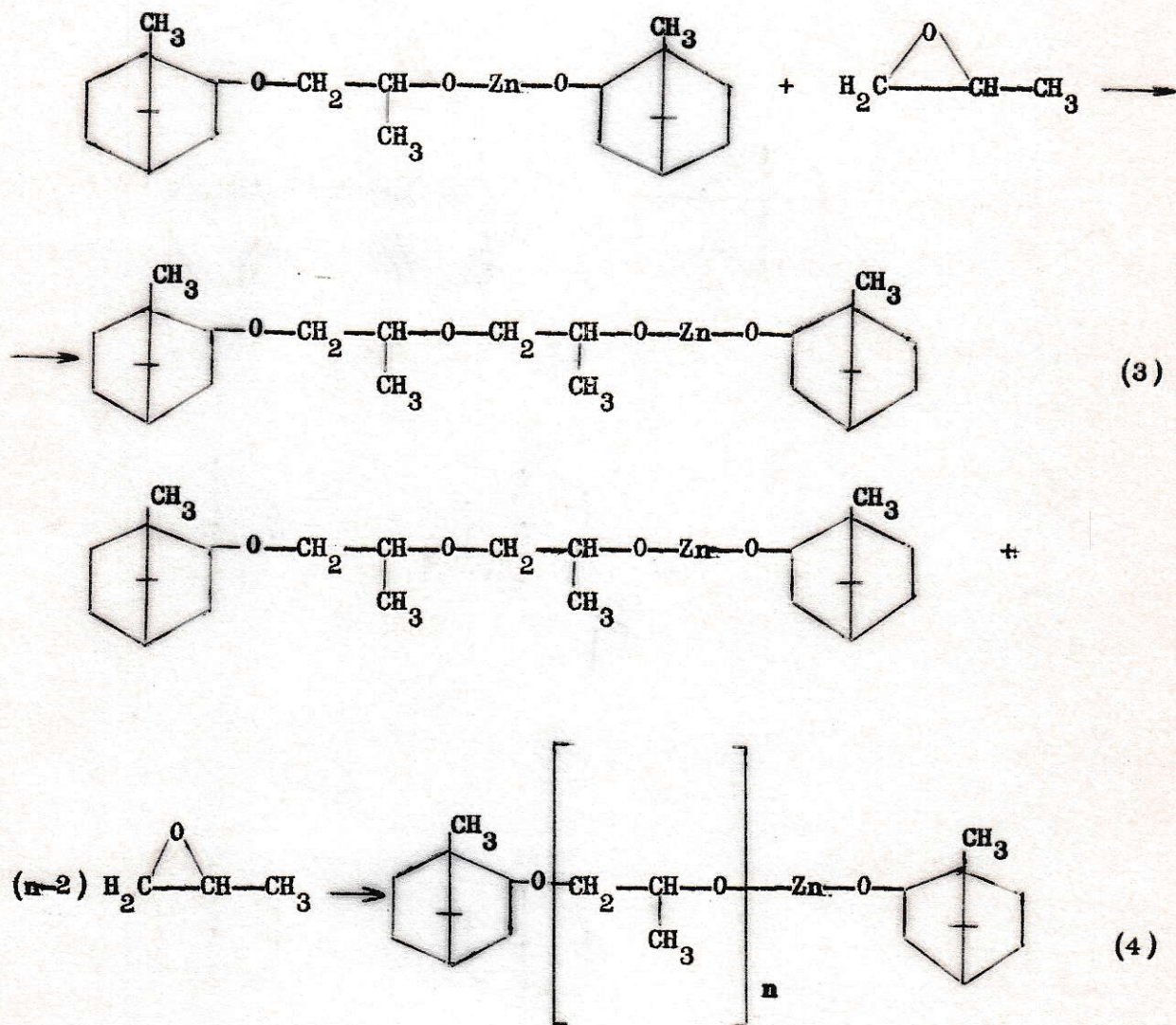
Nuevamente se tiene que la especie activa del sistema catalizador difenilzinc-isoborneol, en la polimerización de óxido de propileno, sería el zinc-alcoholato formado al reaccionar ambos



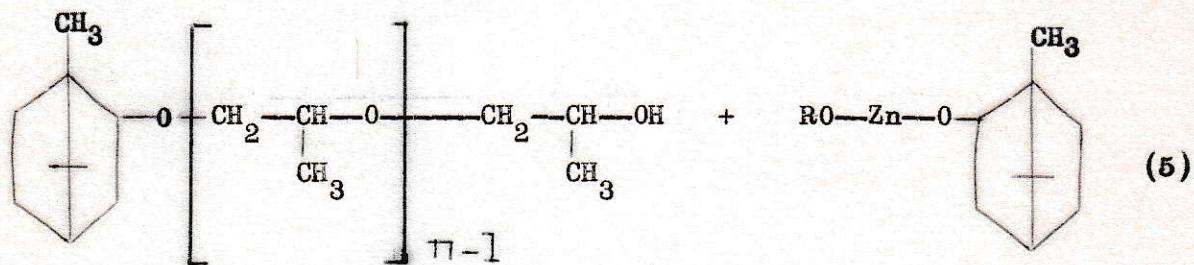
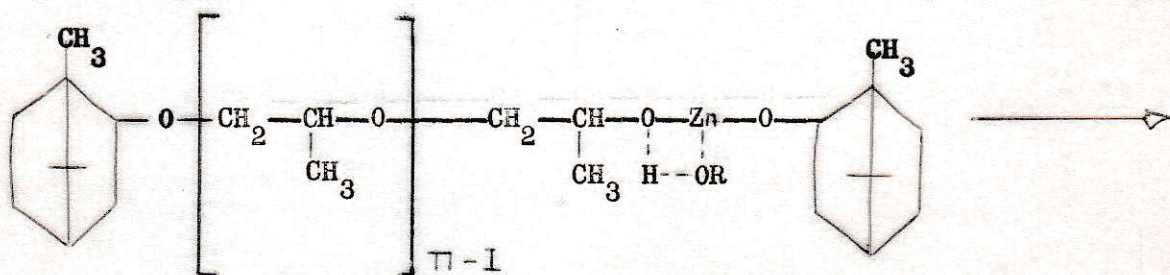
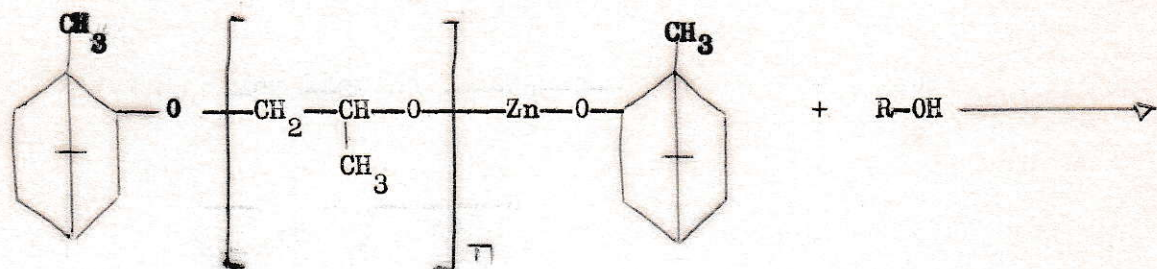
Al predominar la ruptura β la reacción entre el zinc-alcoholato y el monómero sería de la forma

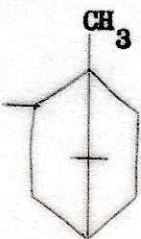


La adición de otra unidad monomérica a la especie (2) produciría como resultado el crecimiento de cadena según el esquema siguiente en donde se muestran adiciones sucesivas de monómero



La terminación se produciría debido a reacciones de transferencia de cadena en la polimerización, debidas a alcohol del sistema catalizador-cocatalizador que no reacciona o bien al metanol agregado



en que R es igual a CH_3 o 

Considerando los resultados tenidos, en cuanto a rendimiento y peso molecular de las polimerizaciones en masa 1:1, se realizó un tercer grupo de experiencias que permitiera tener la curva de conversión para dichas condiciones. Para esto, se realizaron experiencias que dieran valores de conversión a 24, 48, 72, 120, 144 y 160 horas de polimerización.

Las características generales y los resultados de esas experiencias están contenidas en la Tabla 3.3

TABLA 3.3

Polimerización en Masa de óxido de propileno mediante difenilzinc-isobornol a 70°C

Exper. N ^o	$\frac{M_o}{C_o}$	Tiempo Horas	Conversión %	$[\eta]_{-1}$ dl x g ⁻¹	$M_v \times 10^{-6}$
(a)	(b)				
XIV	720	24	12.50	2.28	0.398
XV	720	48	6.012	2.03	0.316
XVI	720	72	13.9	4.82	1.00
XVII	720	120	32.9	5.21	1.15
XVIII	720	144	54.02	4.06	1.05
VI	720	160	67.20	5.38	1.2

(a) En estas experiencias se emplearon 3.00 ml. de óxido de propileno en cada una; el tiempo de reacción del catalizador-cocatalizador fue de 24 horas y su razón 1:1 (relación mol a mol).

(b) Relación molécula gramo-molécula gramo.

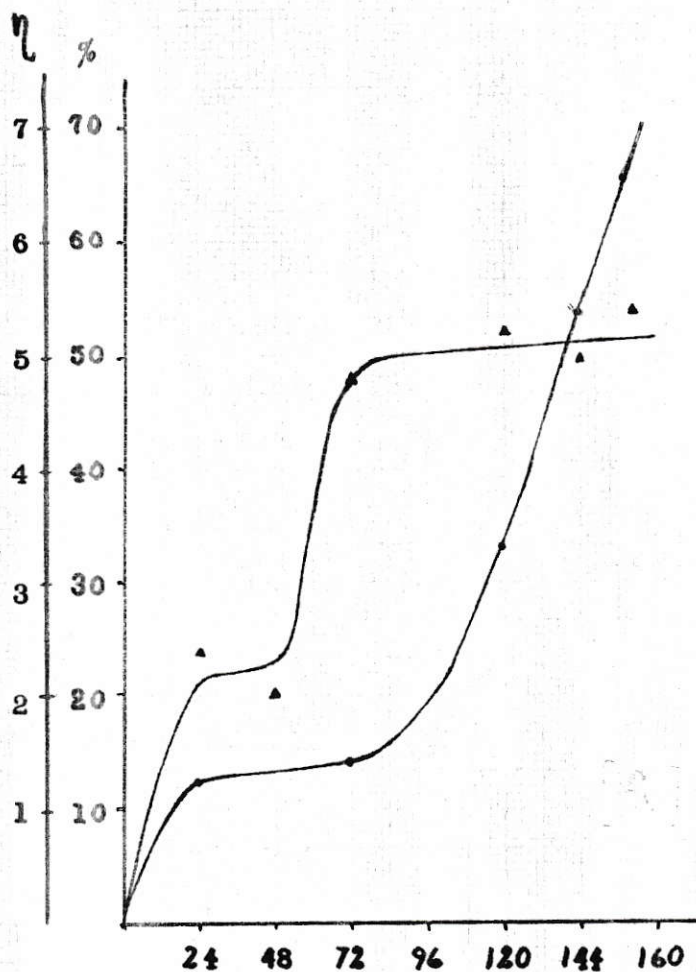


Figura 3.1 ● Conversión versus tiempo.
▲ $[\eta]$ versus tiempo.

En la figura 3.1 se pueden distinguir tres zonas bien definidas: una primera zona de baja conversión y bajo peso molecular; una segunda zona, de inducción, caracterizada por rendimiento y $[\eta]$ casi constantes y, una tercera zona que presenta altos rendimientos y pesos moleculares.

Los resultados muestran además, una relación directa entre conversión y peso molecular.

Inoue, Tsuruta y Yoshida,¹⁸ en la polimerización de óxido de propileno usando como sistema catalizador-cocatalizador dietilzinc-D-borneol obtuvieron los siguientes valores de conversión:

TABLA 3.4

Polimerización de óxido de propileno mediante dietilzinc-D-borneol a 70°C

Exper. N ^o (a)	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo horas	24	48	72	96	120	264	360	360
Conversión %	2.39	4.19	4.48	4.44	5.48	3.35	23.4	9.19

(a) En estas experiencias se emplearon 14.6 ml. de óxido de propileno; 14.6 ml. de benceno; 1.0 ml. de dietilzinc; 2.96 ml. de D-borneol en cada una. Los pesos moleculares fueron del orden de 10^4 .

Comparando los valores de conversión del sistema dietilzinc-D-borneol y del sistema difenilzinc-isoborneol, resulta evidente la superioridad de éste último. Si bien, ambos grupos de experiencias no son comparables en su totalidad (diferencias en cuanto a razón monómero/solvente; razón catalizador/cocatalizador), a nuestro juicio, la razón básica de la superioridad del sistema aquí en estudio radicaría en la diferente electropositividad presentada por el átomo de zinc central en ambos compuestos. Esta sería mucho mayor en el caso del difenilzinc que en el del dietilzinc, lo que facilitaría la formación del zinc-alcoholato que, como se ha postulado, sería la especie iniciadora de la polimerización.

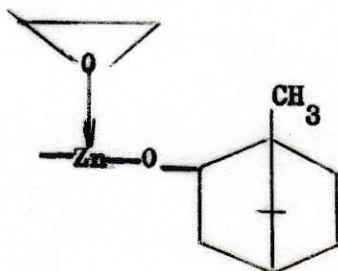
Otro elemento que también influiría son factores de tipo estérico que dificultarían la reacción del monómero con el zinc-alcoholato, impedimentos que se manifestarían especialmente al existir la razón cataliza-

dor-cocatalizador = 1:2. En nuestra tesis, esto se vería confirmado por la inferioridad de las conversiones obtenidas al existir la razón difenilzinc-isoborneol = 1:2 frente a igualdad de condiciones experimentales.

C A P I T U L O 4

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

Los resultados obtenidos muestran que el sistema difenilzinc-isoborneol es capaz de inducir la polimerización del óxido de propileno. En base al mecanismo que se ha postulado y que regiría la polimerización se puede decir que se trataría de una cadena que crece desde el átomo de zinc vecino al oxígeno del isoborneol, situación que se mantiene en todo el curso de la reacción.



Lo anterior nos permite considerar como posible la existencia de una posición preferencial de "entrada" del monómero a la cadena lo que daría como resultado un polímero estereoregular.

Este planteamiento nos hace sugerir como trabajo a futuro el estudio de la tacticidad del polímero, el uso de isoborneol ópticamente activo, el empleo, por separado, de los dos enantiómeros del óxido de propileno como también la polimerización del monómero racemo. Los resultados que se obtengan contribuirán a interpretar el mecanismo de la polimerización del óxido de propileno.

Desde el punto de vista del aspecto estereoregular del polímero se deberá ahondar, como trabajo a futuro, en lo referente a caracterización del polímero obtenido, principalmente en aspectos relacionados con cristalinidad, tacticidad y actividad óptica.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Wurtz, Ann.Chim. et Phys., 1863,69,330.
2. R.A. Miller and C.C. Price, J.Polymer Sci., 1959,34,161
3. N.S. Chu and C.C. Price, J.Polymer Sci.,Pt. A 1,1105-13(1963); Chem. Abs., 1963,59,1761h
4. E.T. Borrow and D.G. Stewart, Brit.,1957,785.053; Chem.Abs.,1958,52,4241c
5. E.T. Borrow and D.G. Stewart, Brit.,1957,785.229
6. M. Okamura, J.Chem.Soc.Japan, 1952,55,335-7
7. V. Krylov and S. Livshits, Neftekhimiya, 1965,5(1),40-3
8. J.M. Bruce and S.J. Hurst, Polymer Lond.,1966,7,1; Chem.Abs.1966,64,815e
9. A. Borkovic, U.S.,1958,2.844.545
10. J.M. Bruce and D.W. Farren, Polymer,1965,6(9),509-12; Chem.Abs.,1966,64,815e
11. J.M. Bruce and F.M. Rabagliati,Polymer, 1967,8(7),361-7
12. E.J. Vandenberg, J.Polymer Sci.,1960,47,486-9; Chem.Abs.,1961,55,13899g
13. C.C. Price and M. Osgan, J.Am.Chem.Soc.,1956,78,4787-92; Chem.Abs., 1957,51,1894e
14. C.C. Price and M.Osgan, J.Polymer Sci., 1959,34,153-6; Chem.Abs.,1959,53,23050i
15. P.E. Ebert and C.C, Price, J.PolymerSci.,1959,34,157-60; Chem.Abs., 1959,53,23050i
16. D. Basagni and A.M. Liquori, J.Polymer Sci.,Pt. B 2(2),241-6,1964; Chem.Abs.,1962,56,10380i
17. T. Tsuruta and N. Yoshida, Makromol.Chem., 1965,81,191-7;Chem.Abs., 1962,62,13245c
18. S. Inoue and T. Tsuruta, Makromol.Chem.,1964,79,34
19. T. Tsuruta and M. Ishimori, J.Polymer Sci.,1964,C4,267-79; Chem.Abs.,

19. 1962,60,6932e
20. T. Tsuruta,S. Inoue and J. Furukawa, Makromol.Chem.,1962,53,215
21. S. Inoue,Y. Yokota,N. Yoshida and T. Tsuruta, Makromol.Chem.,1966,
90,131-8
22. Burgess and Colclough, Monograph No. 20; Chem.Abs.,1966,65,5539h
23. Annaben,1951,571,167
24. Allen,G. Booth and Jones Mx., Polymer Lond.,1964,5,195
25. R. Quijada,Memoria, 1969

