

## Estudio de la polimerización estereoespecífica de éteres vinílicos empleando el catalizador medio sandwich tricloruro de indenil titanio.

Isidro Palos Pizarro\*,

Gregorio. Cadenas Pliego, Victor. H. Ponce Ibarra, E. G De Casas.

\*[palospi@posgrado.ciqqa.mx](mailto:palospi@posgrado.ciqqa.mx)

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna No 140  
Saltillo, Coahuila México 25100, Tel. (844) 438-98-30.

### Introducción

La síntesis de poli éteres vinílicos (PEV) es importante desde perspectivas científicas y tecnológicas debido a sus propiedades de gran interés. La polimerización de éteres vinílicos (EV) es iniciada por un sistema binario que consiste en un protón ácido (HB) y un ácido de Lewis (MXn), en la figura 1 se representa el mecanismo de iniciación. En la última década las investigaciones encaminadas a controlar la estereoregularidad de PVE se han incrementado y se ha investigado el efecto de los catalizadores o contraniones, monómeros con diferentes sustituyentes, polaridad del disolvente y la temperatura, sin embargo aún no se ha logrado obtener PEV con tacticidad alta [1].

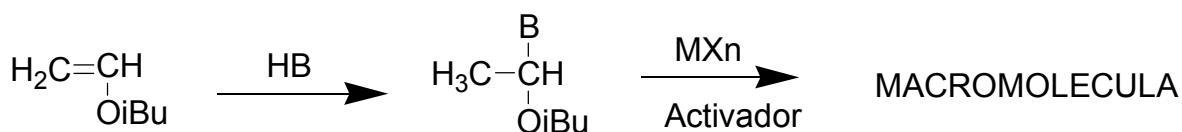


Figura 1. Mecanismo de iniciación de éteres vinílicos iniciada por un sistema binario.

Un ejemplo de estas investigaciones fué realizada por Hiroyuki Oghi y Toshiaki Sato, al estudiar la polimerización de *ter*-butilviniléter (*t*-BVE) y bencilviniléter en medio heterogéneo con catalizadores de tipo Ziegler modificados así como complejos de sulfato de metal - ácido sulfúrico tales como  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  ó  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ , los polímeros obtenidos presentaron peso molecular alto e isotacticidad de 58% en términos de diadas [2]. En recientes trabajos Baird y col. reportaron la polimerización de éteres vinílicos empleando el sistema catalítico formado por el catalizador  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentametil ciclopentadienil}$ ) y el cocatalizador  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . La polimerización de isobutil vinil-éter (IBVE), realizada a temperatura ambiente en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es muy rápida y conduce a polímero con 44% isotacticidad y 56% de sindiotacticidad en términos de diadas. El mecanismo de polimerización es de tipo catiónico y fué determinado por la presencia de grupos aldehídos al final de la cadena polimérica [3].

En nuestro grupo de investigación estamos interesados en estudiar la polimerización de éteres vinílicos con catalizadores medio sandwich de titanio, debido a que los polímeros obtenidos pueden tener diferente estructura a los sintetizados por otros métodos. En el presente trabajo reportamos nuevos resultados obtenidos en la polimerización de IBVE empleando el catalizador tricloruro de indenil titanio ( $\text{IndTiCl}_3$ ).

### Parte experimental

El isobutilviniléter fué adquirido de Aldrich, fué purificado mediante  $\text{CaH}_2$  con agitación magnética durante 3 horas y después destilado. El catalizador tricloruro de indenil titanio fué sintetizado en el laboratorio siguiendo el procedimiento reportado en la literatura [4].

El cloruro de metileno fue purificado de acuerdo a métodos estandarizados, todos estos procedimientos fueron realizados bajo atmósfera de argón. En un matraz Schlenk se colocaron 35mL de cloruro de metileno y 8.91g de isobutilviniléter, la mezcla se mantuvo a la temperatura de reacción determinada. En otro matraz se preparó el sistema catalítico añadiendo 60mg del catalizador  $\text{IndTiCl}_3$  disuelto en 4mL de cloruro de metileno y activándolo con 2mL de MAO (1.23 M), el sistema preparado se agregó al matraz de polimerización el cual contenía el monómero y el disolvente. Las temperaturas de polimerización fueron de  $-78$ ,  $0$  y  $25^\circ\text{C}$ , terminado el tiempo de reacción se procedió a desactivar el sistema con 2mL de una solución de HCl / metanol al 0.1%, después la solución se precipitó en metanol, el polímero obtenido se secó y se peso para determinar la conversión y después se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , así como por GPC.

### Resultados y discusión

La polimerización de IBVE con el sistema catalítico  $\text{IndTiCl}_3$  / MAO en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fué estudiada a las temperaturas de  $-78$ ,  $0$  y  $25^\circ\text{C}$  empleando una relación molar [monómero]/[catalizador] de 400 y MAO/catalizador de 10, las curvas conversión-tiempo se presentan en la figura 2. Las polimerizaciones de IBVE a  $0$  y  $25^\circ\text{C}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , son muy rápidas y alcanzan conversiones mayores al 90% en los primeros 5 minutos de polimerización, después de este tiempo la polimerización es más lenta [5]. La polimerización a  $-78^\circ\text{C}$  tiene un comportamiento diferente, en los primeros minutos de reacción se alcanzan conversiones del 25% después de este tiempo hay un crecimiento lento a medida que transcurre el tiempo de polimerización y después de 24 horas de reacción se logra obtener conversiones similares a las obtenidas a las temperaturas de  $0$  y  $25^\circ\text{C}$  (Figura 2).

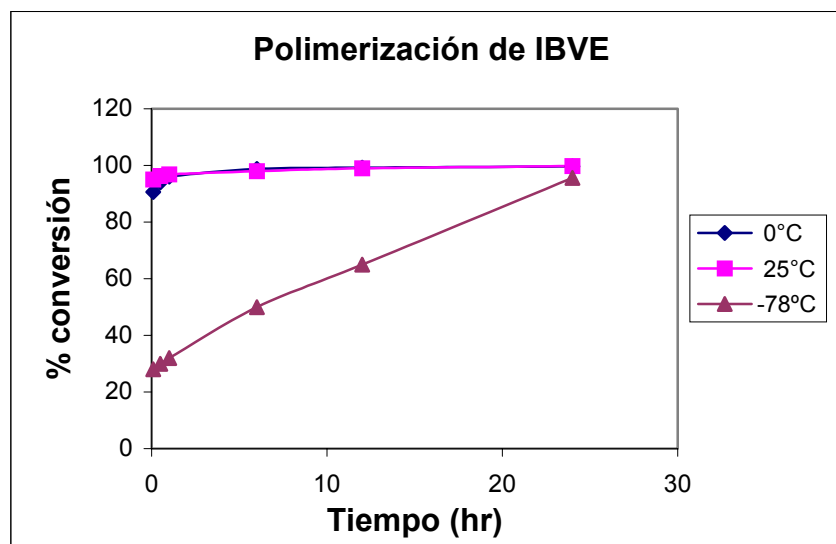


Figura 2. Polimerización de IBVE a diferentes temperaturas

En los primeros estudio sobre la polimerización de IBVE a  $0$  y  $25^\circ\text{C}$  observamos que presenta un comportamiento exotérmico al inicio de la reacción, probablemente ocasionado por una velocidad de adición rápida del sistema catalítico, otra posible explicación es que la concentración del catalizador empleada sea muy alta y que la relación molar empleada de

[monómero]/[catalizador] también sea alta. Las tres variables señaladas pueden provocar que la velocidad de polimerización sea rápida y que no exista un control de la polimerización, en consecuencia a una hora de reacción se obtienen pesos moleculares ( $M_n$ ) mayores que los obtenidos a tiempos de reacción superiores.

Con la finalidad de obtener un control sobre los  $M_n$  de los polímeros, se procedió a realizar las polimerización a 25°C controlando la velocidad de adición del sistema catalítico con este cambio en las condiciones de reacción se logró un buen control de la polimerización, los resultados se presentan en la figura 3. En esta grafica se puede apreciar que se obtiene un crecimiento paulatino de los  $M_n$  a medida que transcurre el tiempo de polimerización.

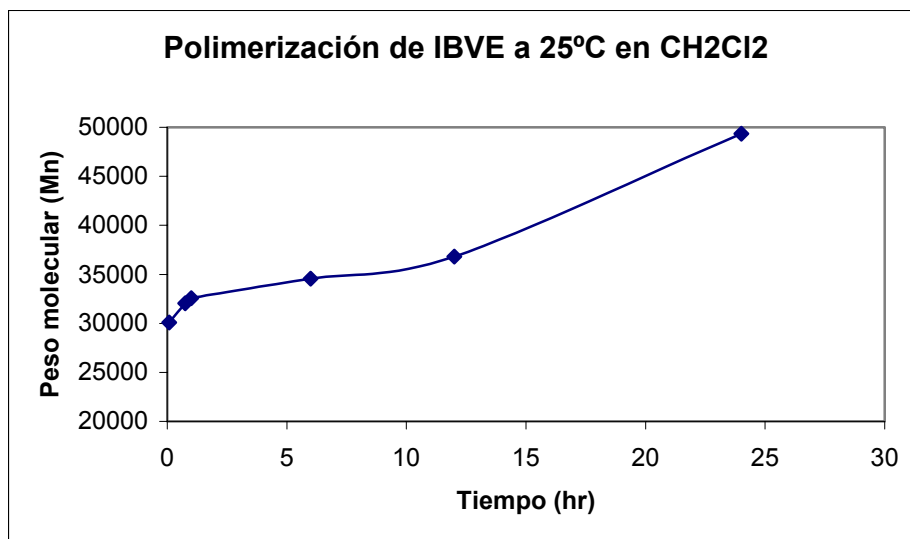


Figura 3. Peso molecular vs tiempo de polimerización de IBVE a 25°C.

En otros experimentos de polimerización, manteniendo la relación molar MAO/[catalizador] de 10, se disminuyó la cantidad del catalizador de 60 mg a 30 y 15 mg y la cantidad de IBVE se mantuvo en 3.84 gr, en consecuencia la polimerización se realizó con diferentes relaciones molares de [monómero]/[catalizador] (Tabla 1) las reacciones de polimerización resultaron ser menos exotérmicas.

| IBVE (gr) | Catalizador (mg) | [IBVE]/[Catalizador] | Conversión (%) | Mn Exp. g/mol | Mn Cal g/mol |
|-----------|------------------|----------------------|----------------|---------------|--------------|
| 3.84      | 15 mg            | 692                  | 94             | 47318         | 65048        |
| 3.84      | 30 mg            | 345                  | 98             | 22978         | 33879        |
| 3.84      | 60mg             | 173                  | 96             | 16407         | 16608        |

Tabla 1. Polimerización de IBVE con diferentes relaciones molares [Monómero]/[Catalizador]

Es importante señalar que en los experimentos donde se disminuyó la cantidad del catalizador se lograron conversiones mayores al 94% en 30 minutos de reacción, es decir conversiones muy similares que cuando se usan cantidades altas de catalizador (60 mg y 96%). Esto sugiere que el sistema catalítico no se desactiva en presencia del monómero polar, sin embargo al comparar los  $M_n$  experimentales con los calculados en la tabla 1 se

puede observar que a medida que se disminuye la cantidad de catalizador los Mn experimentales presentan mayor variación respecto a los Mn calculados. Con estos experimentos se determinó que se puede realizar un buen control del Mn empleando concentraciones altas del catalizador junto con una relación molar [monómero]/[catalizador] baja (173).

En general son pocos los sistemas de polimerización para IBVE que funcionan a temperaturas mayores de 0°C, como se mencionó anteriormente el sistema catalítico investigado en el presente trabajo funciona en el rango de temperaturas -78°C a 25°C, a medida que la temperatura empleada es baja el peso molecular aumenta y es posible sintetizar PIBVE con pesos moleculares altos e índices de polidispersidad (PD) estrechos (Tabla 2).

| Sistema Catalítico   | Mn (g/mol) | PD  |
|--|------------|-----|
| IndTiCl <sub>3</sub> / MAO   | 125580     | 1.7 |
| Cp*Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>         | 41000      | 2.4 |
| HCl/TiCl <sub>2</sub> [OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> i-Pr <sub>2</sub> (2,6-)] <sub>2</sub> | 38300      | 3.5 |

Tabla 2. Resultados de la polimerización de IBVE a -78°C.

Al comparar los resultados del presente trabajo con los reportados (Tabla 2), podemos observar que los sistemas catalíticos de la literatura presentan índices de polidispersidad más amplios respecto al sistema catalítico IndTiCl<sub>3</sub>/MAO, además no son capaces de obtener pesos moleculares altos como el sistema estudiado. La tacticidad de los polímeros obtenidos se determinó por RMN de <sup>13</sup>C, las fracciones isotácticas son ligeramente favorecidas sobre las sindiotácticas a medida que la temperatura de polimerización disminuye.

## Conclusiones

El sistema catalítico IndTiCl<sub>3</sub>/MAO resultó ser muy activo en la polimerización de IBVE, a temperaturas de -78, 0 y 25°C se lograron obtener polímeros con conversiones altas. El peso molecular del polímero obtenido a -78°C es de los más altos que se han reportado para este monómero y el PD es relativamente estrecho. Una ventaja más que ofrece este sistema catalítico es que emplea una relación molar de [MAO]/[catalizador] baja lo que significa una disminución en el costo de producción.

## Referencias bibliográficas

1. Makoto Ouchi, Masama Kamigaito and Mitsuo Sawamoto, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6407-6411.
2. Hiroyuki Oghi and Toshiaki Sato, *Polymer*, **2002**, 43, 3829-3836.
3. Qinyan Wang and Michael C. Baird, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8021-8027.
4. Thomas E. Ready, James C. W. Chien and Marvin D. Raush, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, 583, 11-27.
5. Isidro Palos P, Victor H. Ponce, Sergei Kniajanski, Gregorio Cadenas P. Trabajo presentado en COMAT, Mérida, Yucatán, México (2003).