

POLIMERIZACIÓN DE ÉTERES VINÍLICOS EMPLEANDO DIFERENTES RELACIONES MOLARES METILALUMINOXANO/CATALIZADOR METALOCENO.

M. Pérez Álvarez¹, G. Cadenas-Pliego^{*2}, Isidro Palos P.², E. Jiménez-Regalado², A. Alvarez-Castillo¹, E. De Casas Ortiz², M. García Zamora².

¹ Instituto Tecnológico de Zatepec, División de Posgrado e Investigación y Departamento de Ing. Química y Bioquímica,, Calzada Instituto Tecnológico 27, C.P 62780; Apartado Postal 45, Zacatepec, Morelos, México.

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd.. Enrique Reyna # 140, C.P. 25253, Saltillo, Coahuila, México. Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo, Coah. México. gpliego@ciqua.mx.

Resumen

La polimerización del monómero IBVE con el sistema catalítico IndTiCl₃/MAO fue estudiada empleando diferente relación molar [MAO]/[Ti] en los disolventes tolueno y CH₂Cl₂, el mejor resultado se logró con la relación molar de 10, relaciones molares mayores conducen a PIBVE con Mn bajos y PD amplia. La polimerización realizada en ausencia de MAO indicó que el catalizador IndTiCl₃ puede actuar como un iniciador y realizar la polimerización de IBVE con bajo rendimiento.

Introducción

La polimerización de éteres vinílicos (EV) generalmente se realiza por vía catiónica a temperaturas inferiores a 0°C, la propagación del carbocatión es inestable de tal manera que la polimerización viviente de EV es difícil de lograr debido a que las reacciones de transferencias de cadenas y terminación son favorecidas, sin embargo el interés por obtener un proceso viviente para monómeros catiónicamente polimerizables dio como resultado el descubrimiento de sistemas binarios, que consiste en un protón ácido (HB) y un ácido de Lewis débil (MXn),¹ algunos ejemplos típicos de los sistemas HB/MXn son (HI/I₂,² HI/ZnX₂ [X= I, Cl y Br],³⁻⁴ RCO₂H/ZnCl₂,⁵ etc. El empleo de estos sistemas binarios permite obtener polímeros monodispersos, en la figura 1 se ilustra el esquema de polimerización.

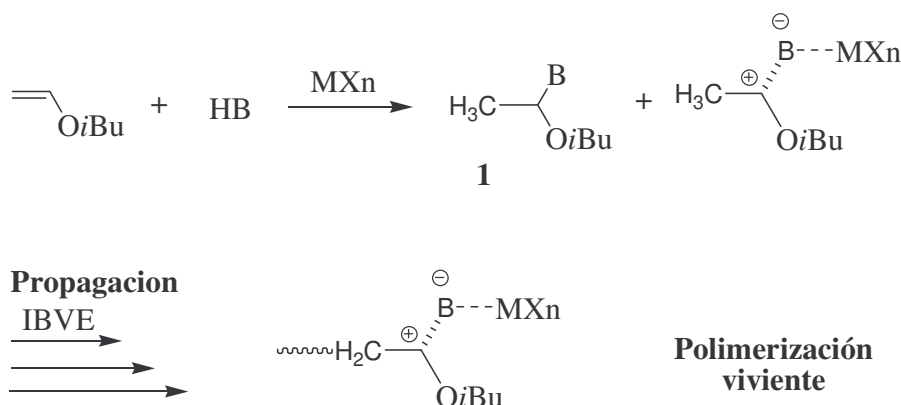


Figura 1.- Esquema de Polimerización viviente de Isobutil viníl éter.

El aducto **1** es formado a partir del monómero y HB antes de la polimerización, el enlace C-B es activado por MXn para iniciar la propagación viviente, para lograr la polimerización viviente se requieren condiciones especiales, el anión (B⁻) debe tener moderada nucleofilicidad y MXn moderada actividad, aunado a lo anterior la formación del aducto es complicada y tediosa lo que hace al método de polimerización que sea poco práctico.

En nuestro grupo de investigación estamos interesados en estudiar la polimerización de EV empleando nuevos sistemas catalíticos que permitan obtener poli(éteres-vinílicos) con diferentes propiedades y establecer una ruta de síntesis diferente a las conocidas. En reportes anteriores publicamos la polimerización de isobutil vinil éter (IBVE) en tolueno, empleando el sistema catalítico tricloruro de indenil titanio activado con Metilaluminoxano (IndTiCl₃/MAO) y con una relación molar [MAO]/[Ti] de 10, la interacción del catalizador y el activador en principio formara especies activas catiónicas que son capaces de polimerizar el IBVE, la relación molar [MAO]/[Ti] podría ser un factor importante para favorecer la formación de alguna especie activa, en la figura 2 se presenta el esquema de polimerización donde se ilustra la especie catiónica de titanio más factible de formarse en estas condiciones de reacción.

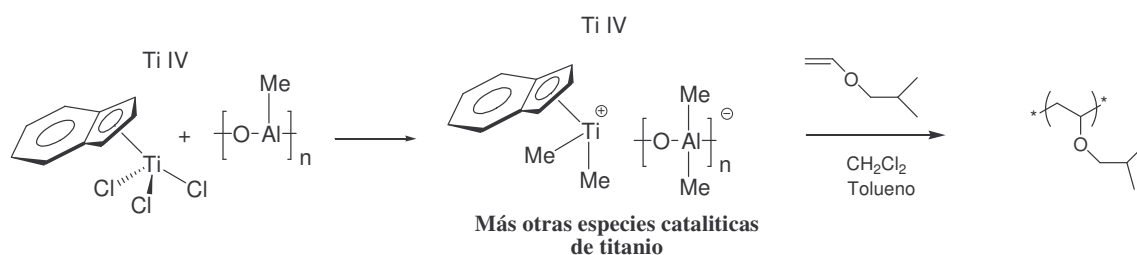


Figura 2.-Esquematzación de la polimerización del isobutil vinil éter

En el presente trabajo presentamos los resultados de la polimerización de IBVE en tolueno y CH₂Cl₂ empleando diferentes relaciones molares [MAO]/[Ti], en principio el empleo de catalizadores metallocenos podría conducir a un método de polimerización menos complicado en comparación a los sistemas binarios HB/MXn y a obtener PVE con diferente estereoregularidad que la obtenida por vía catiónica, sin embargo la polimerización de IBVE con catalizadores metallocenos es muy complicada debido a que las especies activas pueden ser desactivadas por monómeros que contienen en su estructura heteroátomos.

Sección Experimental

La polimerización de isobutil vinil éter se realizó empleando diferentes relaciones molares de [MAO]/[Catalizador], la relación molar [monómero]/[catalizador] fue de 400. A continuación se describe el método general de polimerización empleando la relación molar de 10.

En un matraz schlenck de 100 mL se preparó el sistema catalítico añadiendo 0.060 mg del catalizador (IndTiCl₃) en 20 ml de disolvente, se dejó agitar durante 30 min, y se activó con 2 ml de cocatalizador MAO, variando el tiempos de activación, inmediatamente se adicionó gota a gota a otro matraz schlenck que contiene 11.6 mL del monómero IBVE, la mezcla de

reacción se mantuvo a la temperatura deseada, después de 24 horas de polimerización, se procedió a desactivar el sistema con una solución de HCl/metanol al 0.1%, la mezcla de polimerización se precipitó en metanol limpio. El polímero obtenido se secó y peso para determinar la conversión y después se caracterizó por RMN y GPC. Las polimerizaciones realizadas empleando relaciones molares de [MAO]/[Catalizador] mayores de 10 se efectuaron con una variación al procedimiento, el monómero IBVE se adicionó gota a gota al sistema catalítico preparado previamente en un matraz schlenck con 20 mL de disolvente.

Resultados y discusión

La polimerización de IBVE con el sistema catalítico $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ empleando una relación molar [MAO]/[Ti] de 10 funciona muy bien, se obtiene PIBVE con 95% de conversión y PD de 2.8 relativamente estrecha; sin embargo cuando esta relación se aumenta la conversión disminuye drásticamente, relaciones molares de 200, 500 y 1000 conducen en el mejor de los casos a trazas de poli (isobutil vinil-éter) (PIBVE), cuando se emplea tolueno y CH_2Cl_2 como disolvente.

Estudiando la polimerización a relaciones molares 0, 10, 50 y 100 se logró establecer con mayor claridad el comportamiento de este sistema catalítico, los datos de las polimerizaciones realizadas en tolueno y CH_2Cl_2 se presentan en las tablas 1 y 2.

Tabla 1.- Polimerización de IBVE en CH_2Cl_2 y Tolueno empleando diferentes relaciones molares de [MAO]/[Ti].

Relación [MAO]/[Ti]	Conversión (%)	Conversión (%)
	CH_2Cl_2	Tolueno
0	21	20
5	-	85
10	95	96
50	3.1	7
100	1.0	1.3

Tabla 2.- Datos de GPC de PIBVE obtenidos a diferentes relaciones molares [MAO]/[Ti].

Relación [MAO]/[Ti]	Peso Molecular	Polidispersidad
	Mn	PD
0	8002	2.6
5	26365	4.63
10	45100	2.8
50	2433	3.2
100	2152	3.0

Cuando se empleó la relación molar $[\text{MAO}]/[\text{Ti}] = 10$, se logró obtener la mayor conversión mientras que con la relación molar de 100 únicamente se obtuvo el 1%, el comportamiento fue similar en ambos disolventes, se observaron diferencias importantes cuando se empleó la relación de 50; en tolueno se obtuvo el 7% mientras que en CH_2Cl_2 fue de 3%, sorprendentemente en ausencia de MAO se logró obtener el 20% de conversión en ambos disolventes, este resultado explica adecuadamente porque no se ha logrado obtener PIBVE con una PD estrecha y sugiere que para lograrlo es necesario realizar una activación adecuada del catalizador IndTiCl_3 con MAO.

Los PIBVE obtenidos en tolueno fueron analizados por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para determinar el peso molecular (M_n) y la polidispersidad (PD), cuando se emplearon relaciones molares $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$ de 0, 5 y 10, el M_n se incrementa a medida que aumenta la relación molar (Tabla 2), mientras que la PD no presenta una tendencia definida, los valores encontrados fueron 2.6, 4.6 y 2.8 respectivamente. Con relaciones molares de 50 y 100, el M_n se reduce drásticamente alrededor de 2000 gr/mol y la polidispersidad aumenta hasta 3.2.

El análisis detallado de los datos señalados en las tablas 1 y 2 sugieren que el mejor resultado de la polimerización se obtuvo empleando la relación molar de 10, debido a que se logró obtener la mayor conversión y una PD relativamente estrecha, con la relación molar de 0 se obtuvo la menor PD (2.6), sin embargo la conversión fue muy baja, cuando se empleó la relación de 5 se obtuvo PIBVE con 85% de conversión pero con una PD muy amplia (4.5), debido a que tanto el catalizador IndTiCl_3 como las especies activas generadas por su activación con MAO están participando en la formación de cadenas poliméricas, con la relación molar $[\text{MAO}]/[\text{Ti}] = 10$ la formación de especies activas es más homogénea, al aumentar la relación molar $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$ a 50 y 100 los PIBVE obtenidos presentan una PD amplia, con estas relaciones es muy poco probable que exista catalizador IndTiCl_3 sin ser activado y el crecimiento diferente de las cadenas poliméricas se debe principalmente a que se pueden generar otras especies activas con átomos de titanio en diferente estado de oxidación, resultados preliminares de nuestro grupo de investigación sobre este hecho, han demostrado que especies catiónicas y neutras de Ti en estado de oxidación III son capaces de polimerizar el monómero IBVE.

A la relación molar $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$ de 50 y 100 se obtuvieron los M_n más bajos debido a que el MAO puede actuar como un agente de transferencia impidiendo el crecimiento de las cadenas.⁶

El tiempo de activación del catalizador IndTiCl_3 con MAO juega un papel importante para obtener buena conversión, con 5 minutos se logra el 95% en ambos disolventes, mientras que con 10 minutos la conversión disminuye a 80% en tolueno y 25% CH_2Cl_2 .

Conclusiones

La polimerización de IBVE con el sistema catalítico $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ conduce a PIBVE con conversión alta y PD relativamente estrecha, la obtención de PIBVE polidisperso empleando catalizadores del tipo metalocenos se contempla hasta el momento como un proceso muy difícil de realizar debido a que el catalizador y otras especies activas pueden participar en el proceso de polimerización.

Agradecimientos

Se agradece al CIQA y ITZ por el apoyo económico recibido para realizar el presente trabajo de investigación mediante el proyecto interno F706-19 (CIQA) e ITZ-01-2005. Además el primer autor desea agradecer el apoyo brindado por el COSNET en la beca otorgada para estudios de Doctorado en Ciencias en Polímeros en el ITZ, con clave No. Beneficiario 402003133. A L.C.Q. Claudia V. Reyes Castañeda y Palo Acuña Vazquez, por el apoyo técnico realizado en el análisis de los polímeros.

Referencias

1. T..Higashimura; S. Aoshima; M. Sawamoto *Makromol. Chem., Macromol Symp.*, 13/14,1998, 457.
2. M. Miyamoto; M. Sawamoto; T. Higashimura *Macromolecules*. 1984,17,265, 2228.
3. M.Sawamoto; C.Okamoto; T. Higashimura *Macromolecules*. 1987, 20, 2693.
4. K.Kojima; M.Sawamoto; T.Higashimura, *Macromolecules*. 1989, 22, 1552.
5. M.Kamigaito; M. Sawamoto; T. Higashimura, *Macromolecules*. 1991, 24, 3988.
6. L.Resconi;S. Bossi; L. Abis. *Macromolecules*. 1990, 23, 4489.