

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Polimerización de olefinas con sistemas catalíticos  
microheterogéneos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Luis Garzón Cardenete**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

---

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS

---



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322354923

POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON SISTEMAS  
CATALITICOS MICROHETEROGENEOS

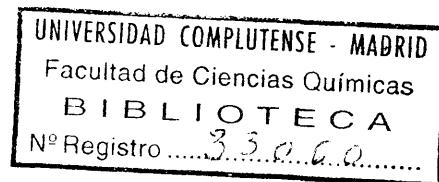
---

MEMORIA

que para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

JOSE LUIS GARZON CARDENETE



Madrid, Mayo de 1968

A Modestina

A Jorge

Si eres hombre decidido, precisa  
de un molino que trabaje con las nubes,  
sin depender de los arroyos

Ibn Mucana

Testimonio mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Angel Alberola por el espíritu con que ha llevado a cabo la dirección de este trabajo, así como a todos los componentes del Departamento de Química Orgánica por la constante colaboración encontrada.

También deseo hacer extensivo mi reconocimiento al Instituto de Química "Alonso Barba", del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y a la Comisaría de Protección Escolar por la ayuda económica prestada.

## INDICE

	<u>págs.</u>
INTRODUCCION .....	1
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS:	
Mecanismos de polimerización estereoespecífica - con sistemas catalíticos heterogéneos .....	12
Mecanismos de polimerización estereoespecífica - con sistemas catalíticos microheterogéneos .....	37
Polimerización estereoespecífica de estireno ...	41
Polimerización estereoespecífica de 4-vinilpiri- dina .....	44
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	45
RESULTADOS EXPERIMENTALES:	
A. Síntesis de catalizadores .....	51
B. Experiencias de polimerización .....	52
C. Polimerización de 4-vinilpiridina .....	80
D. Introducción al estudio de la cinética de po- limerización de 4-vinilpiridina con el siste- ma tetra-butóxido de titanio/trietilaluminio.	102
E. Caracterización de los polímeros:	
1. Análisis térmico .....	106
2. Análisis viscosimétrico .....	107
3. Difracción de rayos X. ....	110
DISCUSION DE RESULTADOS .....	114
TECNICA EXPERIMENTAL:	
I. Purificación de productos .....	121
II. Síntesis de catalizadores .....	126

	<u>págs.</u>
III. Experiencias de polimerización .....	129
IV. Cinética de polimerización .....	
V. Caracterización de polímeros:	
a) Análisis térmico .....	140
b) Análisis viscosimétrico .....	150
c) Difracción de rayos X .....	155
CONCLUSIONES .....	160
BIBLIOGRAFIA .....	165

## INTRODUCCION

Aunque la utilización por el hombre de polímeros naturales (almidón, proteínas, celulosa, caucho) data de varios siglos, es a principios del actual cuando se comienza a develar la seguridad que ha venido envolviendo a éste extenso capítulo de la Química y a sospechar sus grandes posibilidades en el aspecto científico—fundamental y en el técnico. Si los meritorios trabajos de E. Fischer y R. Willstätter sobre síntesis y análisis de polímeros naturales —llevados a cabo a finales de la pasada centuria y principios— de la actual— permiten considerar a éstos autores como precursores de la química de las macromoléculas, la carencia de una sistemática rigurosamente científica en sus investigaciones —a causa del desconocimiento existente en la época respecto a la estructura y el comportamiento de las sustancias integradas por grandes moléculas— no permitió la creación de un verdadero cuerpo de doctrina a éste respecto. Habría de transcurrir todavía casi un cuarto de siglo hasta que H. Staudinger (1) introdujese el concepto actual de macromolécula y reconociese la estructura lineal de numerosos polímeros —naturales y de síntesis—, así como la influencia decisiva que la longitud de las cadenas ejerce en las propiedades de los materiales poliméricos. Con base en éstos sólidos principios, la extensa labor de numerosos

investigadores, entre los que cabría destacar al propio Staudinger, Mark, Svedberg, Meyer, Marvel, Flory, etc., ha situado la química - de las macromoléculas en el notable estado de desarrollo que posee en la actualidad.

La obtención por K.Ziegler, en 1954, de altos polímeros lineales altamente cristalinos por tratamiento del etileno con iniciadores organometálicos a presión ordinaria (2), marca un importante hito en este área de la química y ejerce un fuerte impacto en el mundo de la técnica. Si bien era ya conocido que los metaloquiles derivados de elementos muy electropositivos -litio, sodio, aluminio, etc.- se comportan como catalizadores eficaces en la polimerización de etileno y de otras olefinas, los materiales obtenidos por éste método poseían pesos moleculares medios moderadamente bajos. Sin embargo, Ziegler, asociando dichos organometálicos a compuestos de metales de transición (por ejemplo, tetracloruro de titanio) conseguía la formación de polietileno con masas moleculares próximas al millón sin que fueran necesarias, por otra parte, las elevadas presiones - que exige la polimerización del referido monómero a través de radicales libres.

La nueva técnica de polimerización, sin embargo, no habría de representar únicamente un incremento en la capacidad de obtener sustancias macromoleculares a partir de algunos mas o menos inertes en condiciones poco energéticas. El análisis del polietileno así formado por espectrofotometría de infrarrojo y difracción de rayos X reveló su escabrosa regularidad estructural: la naturaleza - fundamentalmente lineal de las macromoléculas que lo integran, con

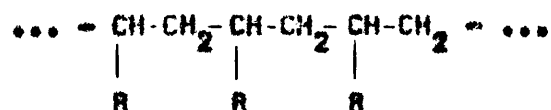
muy escasas ramificaciones, ponía de manifiesto que las reacciones de transferencia de cadena -habituales en los métodos convencionales de polimerización- están reducidas a un mínimo cuando se utilizan sistemas catalíticos del tipo Ziegler. La relativa especificidad olefina/catalizador característica de estos sistemas comenzó a apreciarse al extender el procedimiento a los homólogos superiores del etileno; en efecto, la mayoría de los iniciadores que se muestran eficaces en la producción de polietileno no polimerizan de ordinario el propileno o conducen únicamente a dímeros de éste (3).

Las investigaciones iniciadas en 1954 por el grupo de G.Natta en el Politécnico de Milán han permitido comprender la generalidad y el interés de éste nuevo método de polimerización de alquenos (4) con perspectivas en el orden químico-fundamental y posibilidades técnicas especialmente amplias.

En lo que se refiere a producción de nuevos materiales poliméricos, Natta y col. (4) han estudiado numerosos sistemas catalíticos -en los que varía el compuesto metálico de transición - (catalizador) y la naturaleza de los grupos orgánicos de trialkilaluminio (co-catalizador)- demostrando que es posible polimerizar  $\alpha$ -olefinas y diolefinas o co-polimerizarlas con etileno para obtener sustancias de masas moleculares medias elevadas o muy elevadas, cristalinas o amorfas -según la naturaleza química del alqueno y el sistema catalítico o el estado físico de éste último- que, de acuerdo con su estructura y composición, encuentran aplicaciones en los más importantes dominios industriales de la química macromolecular tales como la producción de materiales termoplásticos cris-

talinos con elevada temperatura de fusión, fibras textiles, films, elastómeros sintéticos, etc. El interés de éstos productos no deriva únicamente de sus propiedades físicas, químicas y tecnológicas sino también del hecho que las materias primas utilizadas de ordinario en su obtención son olefinas ligeras que resultan como subproductos del craqueo del petróleo crudo y de sus distintas fracciones o están contenidas abundantemente en el gas natural.

La regularidad estructural -linealidad- observada en el polietileno Ziegler se acentúa notablemente en los polímeros -obtenidos a partir de homólogos superiores. La estereo-selectividad de los llamados ya "catalizadores Ziegler-Natta" ha permitido establecer nuevos tipos de isomería en sistemas macromoleculares. Refiriéndonos en primer lugar al caso de las  $\alpha$ -olefinas ( $RCH=CH_2$ ) se observa que en las cadenas poliméricas existe un muy fuerte predominio de la ordenación cabeza-cola:



En una macromolécula de éste tipo, cada trazo de la misma correspondiente a una unidad monomérica posee un átomo de carbono terciario formalmente asimétrico por cuanto se halla unido a dos fragmentos de cadena de distinta longitud y, en general, de disposición estérica asimismo diferente. Sus posibles tipos de configuración global son fácilmente representables si se atribuye a la cadena principal una estructura plana dispuesta en zig-zag y se atiende a las diferencias en la posición del sustituyente R respecto al plano de la unidad estructural básica.

Cuando las unidades monoméricas se suceden regularmente a lo largo de la cadena y, por consiguiente, los distintos carbonos asimétricos poseen la misma configuración (fig.1, A) se tiene un polímero isotáctico (+); la alternancia regular en las configuraciones de dichos carbonos (fig.1, B) es propia de los polímeros sindiotácticos. Por último, en los polímeros atácticos se da una distribución irregular o muy poco regular de dichas configuraciones, por lo que la macromolécula resulta fundamentalmente desordenada (fig.1, C).

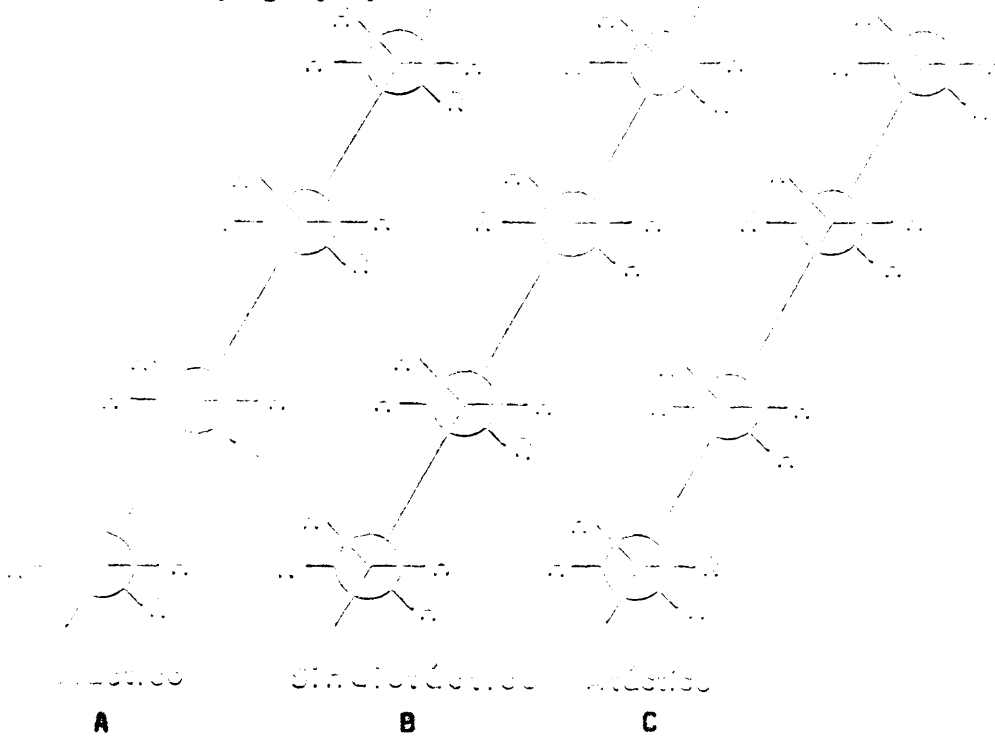
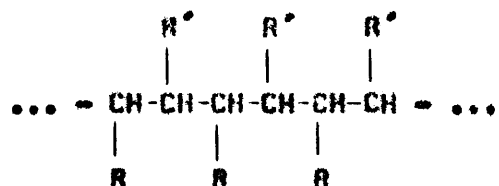


Figura 1.

(+) En la denominación de los diferentes tipos de polímeros estereorregulares se sigue la nomenclatura introducida por Natta y col. (5), universalmente aceptada.

Entre los casos límites ahora mencionados se da una amplia gama de situaciones intermedias en las que se suceden tramos isotácticos e sindiotácticos y desordenados; éstos polímeros -denominados "estereobloques"- poseen propiedades físicas y químicas intermedias entre los estereorregulares puros y los atácticos.

La obtención de altos polímeros estereoespecíficos a partir de etilenos 1,2-disustituídos (6)  $-RCH=CHR'-$  ha exigido introducir nuevos términos capaces de expresar los tipos de ordenación que derivan de la repetición de dos átomos de carbono asimétricos diferentes a lo largo de la macromolécula:



Cuando todos los eslabones asimétricos del mismo tipo poseen idéntica configuración -la macromolécula es isotáctica respecto a ambos- se habla de polímeros diisotácticos, eritre- o tree- según la posición relativa de los ligandos R y R' unidos a los carbonos de distinta naturaleza; por el contrario, el polímero es disindiotáctico cuando en los carbonos comparables se da la alternancia de configuraciones ya comentada a propósito de las poli( $\alpha$ -olefinas).

La regularidad estructural de los polímeros obtenidos con sistemas catalíticos estereoespecíficos motiva que dichos ma-

teriales macromoleculares posean estructura cristalina a temperatura ambiente sin estiramiento previo y propiedades mecánicas, eléctricas, químicas, etc., notablemente distintas de los resultados de una polimerización de tipo radical, de ordinario amorfos. - Si las poliolefinas lineales poseen una disposición estérica idéntica a las parafinas sólidas de magnitud molecular inferior, la simetría de la unidad monomérica  $-\text{CH}_2\text{CHR}-$  de las poli( $\alpha$ -olefinas) iso

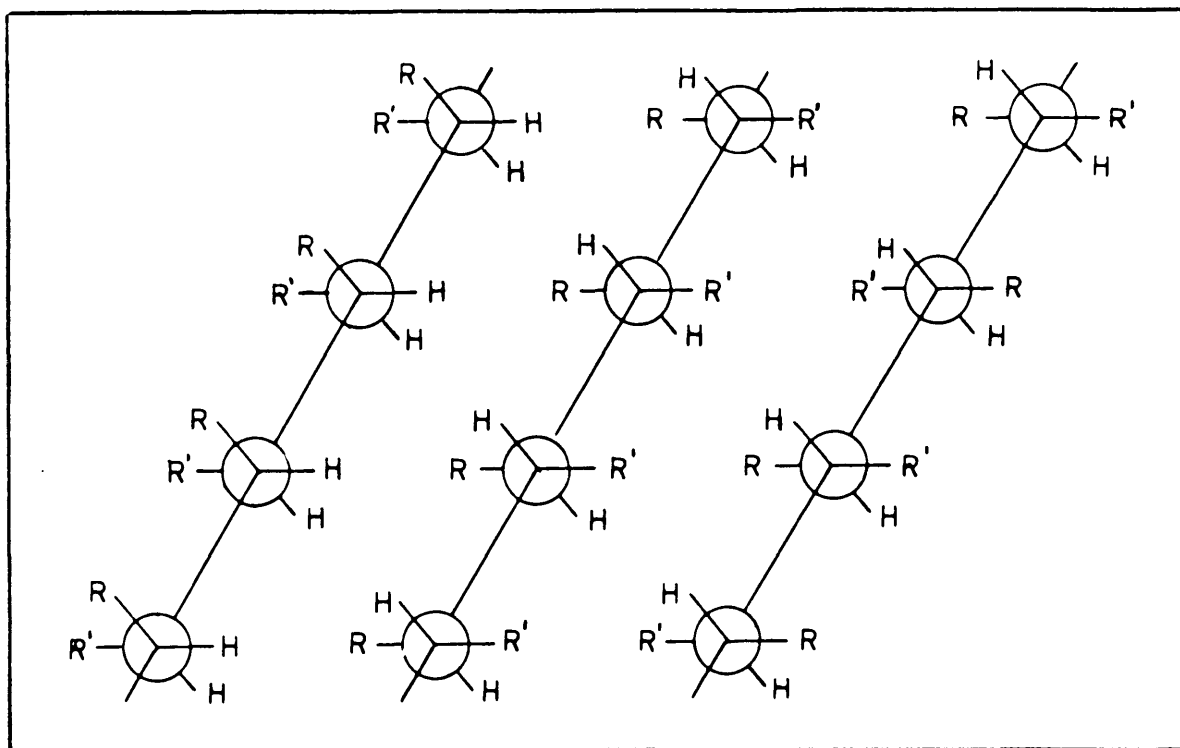


Fig. 2

tácticas solo permite la formación de cristales con características de simetría si la cadena adopta una configuración helicoidal (fig. 3) que les hace estructuralmente equivalentes. Desde 1954, poco después del descubrimiento del primer polipropileno cristalino, se conoce —

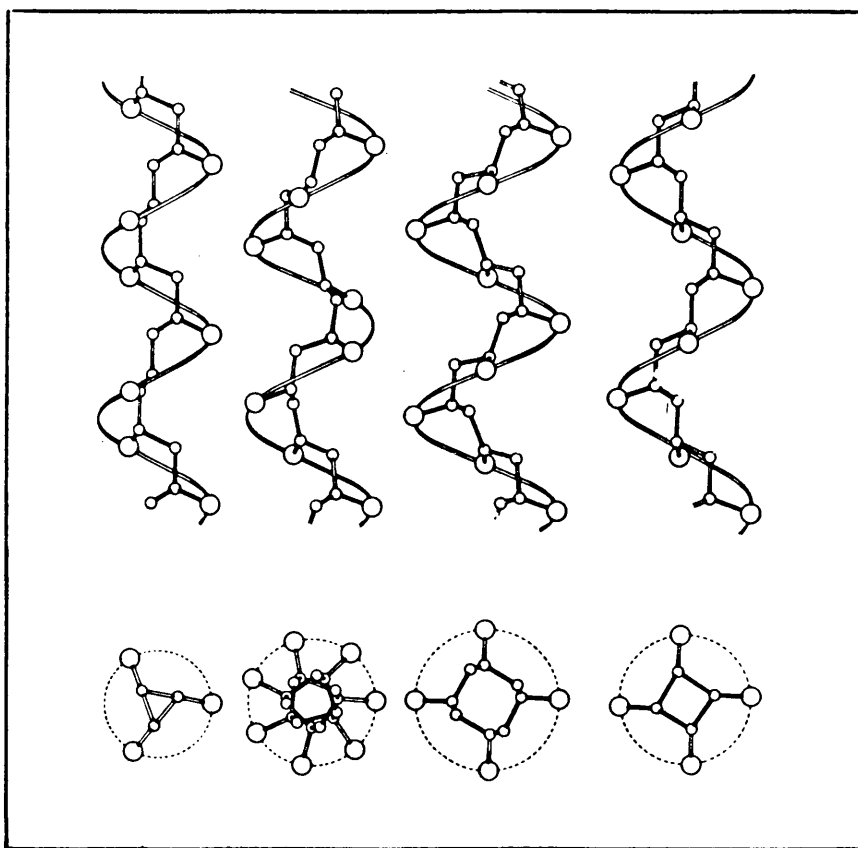


Fig. 3

que la configuración de las cadenas poliméricas isotácticas corresponde a una hélice ternaria (7), cuyas características dependen del sustituyente en el carbono olefínico.

Los sistemas catalíticos que gobiernan la transformación de olefinas en polímeros estereorregulares se ha dicho en páginas precedentes que están integrados por un compuesto metálico de transición perteneciente a los grupos IV al VI de la tabla periódica y un alquilmetal de los grupos I al III. La reacción entre el catalizador y el metalalquilo —un complejo proceso redox cuyo alcance y naturaleza no han sido todavía establecidos— origina una "especie catalítica" (homogénea o heterogénea) responsable de la polimerización. Si el número de co-catalizadores ensayados hasta el presente es muy reducido —con independencia de los trialquilaluminios o halogenuros de alquilaluminio, los más utilizados, solo —

los organoalcalinos y los alquilberilios han sido objeto de alguna consideración-, en la literatura de patentes (8) abundan los ejemplos de utilización de numerosos compuestos metálicos que se diferencian entre sí tanto en la naturaleza del metal de transición como en la estructura de sus ligandos. Entre ellos cabe destacar los halógenuros o complejos orgánicos de los metales pertenecientes a los grupos IV A y V A del sistema periódico.

Razonando en términos muy generales, la actividad del catalizador depende de la propia naturaleza del metal, de los átomos o grupos unidos a él y de sus características cristalinas. La dispersión conceptual del material bibliográfico que existe a éste respecto no permite establecer ningún tipo de relación causal directa entre la estructura de un alqueno y su comportamiento frente a un determinado sistema catalítico (+).

Refiriéndonos ahora a los co-catalizadores, de algunas indicaciones ocasionales (9) puede deducirse que su eficacia varía en razón inversa al volumen atómico del metal que los integra. Pese a lo anterior, la elevada toxicidad de algunos que podrían considerarse muy convenientes -por ejemplo, los dialquilberilios- motiva que los trialkilaluminios sean los más frecuentemente utilizados.

Al notable desarrollo técnico de los polímeros estereoespecíficos de  $\alpha$ -olefinas y a las investigaciones orientadas

---

(+) En el capítulo IV de ésta memoria se utiliza dicha relación como base de razonamiento para interpretar las causas que determinan la polimerización estereoespecífica y el mecanismo de la misma.

hacia la preparación de nuevos materiales macromoleculares que penetren en dominios de aplicación aún inaccesibles a éstas sustancias, no ha seguido un estudio fundamental de amplios objetivos - dirigido a establecer el alcance y los principios básicos de los procesos que los originan. El conocimiento de las causas que determinan la integración ordenada de las sucesivas unidades monoméricas en la cadena en crecimiento, del curso de dicha integración, de los requisitos estructurales que han de satisfacer los catalizadores para polimerizar determinados tipos de monómeros, etc., ofrecería evidentes ventajas en orden a actuar sobre las variables fundamentales de la reacción y dirigir ésta en el sentido más conveniente.

Con tal objetivo, y como parte de una amplia dirección de trabajo relativa al estudio de la polimerización de olefinas desde el punto de vista fundamental, nos propusimos investigar la polimerización de dos monoolefinas comparables desde el punto de vista geométrico -el estireno y la 4-vinilpiridina- y de una diolefinas -el isopreno- con sistemas catalíticos microheterogéneos, según las directrices recogidas en otro lugar de ésta memoria (capítulo II) bajo el epígrafe PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La mejor sistematización de las cuestiones objeto de estudio aconseja su exposición en los siguientes cinco capítulos,

- I. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.
- II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.
- III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.
- IV. DISCUSION DE RESULTADOS.
- V. TECNICA EXPERIMENTAL.

a los que sigue, en forma de CONCLUSIONES, un resumen de los resultados obtenidos y un último apartado que recoge la BIBLIOGRAFIA utilizada.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Los estudios relativos a la polimerización estereoespecífica de alquenos desde el punto de vista fundamental, esto es, las investigaciones acerca de las causas y el mecanismo de dicho proceso, se inician en 1956, dos años después que Ziegler y Natta, independientemente, realizaran las primeras observaciones básicas en éste campo. El abundante material experimental acumulado en éste periodo ha introducido variaciones sustanciales en los puntos de vista que han venido presidiendo la interpretación de tales fenómenos; aunque el mecanismo de polimerización estereorregular de olefinas no está todavía establecido, muchas hipótesis a éste respecto se contemplan ya como conceptos de interés histórico desprovistos de vigencia actual.

Es interesante destacar que las dificultades técnicas inherentes a éstos estudios -inestabilidad de reactivos e intermedios, naturaleza heterogénea de los procesos, posible acción no uniforme de los distintos sistemas catalíticos que los gobiernan, etc.- no han permitido establecer ni siquiera un punto de partida generalmente aceptado. Las discrepancias aparecen ya en la propia base, de tal modo que si algunos autores consideran el proceso de polimerización como una reacción de radicales libres (10), para otros es

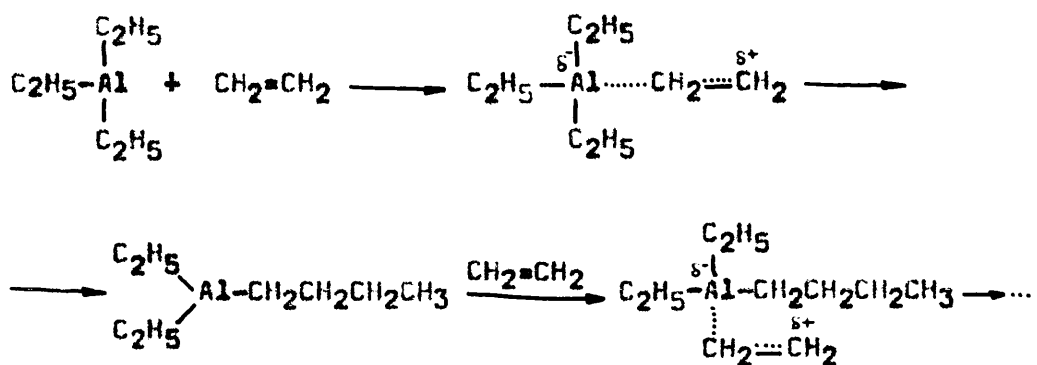
de tipo aniónico (11) o molecular (12).

En las páginas que siguen nos proponemos realizar un estudio crítico de los diferentes esquemas propuestos para interpretar el mecanismo de la polimerización de alquenos con catalizadores Ziegler-Natta. La heterogeneidad de los mismos no hace aconsejable su exposición cronológica; el criterio adoptado para agruparlos está basado en la naturaleza de la especie catalítica a la que se atribuya en cada caso el gobierno de la reacción.

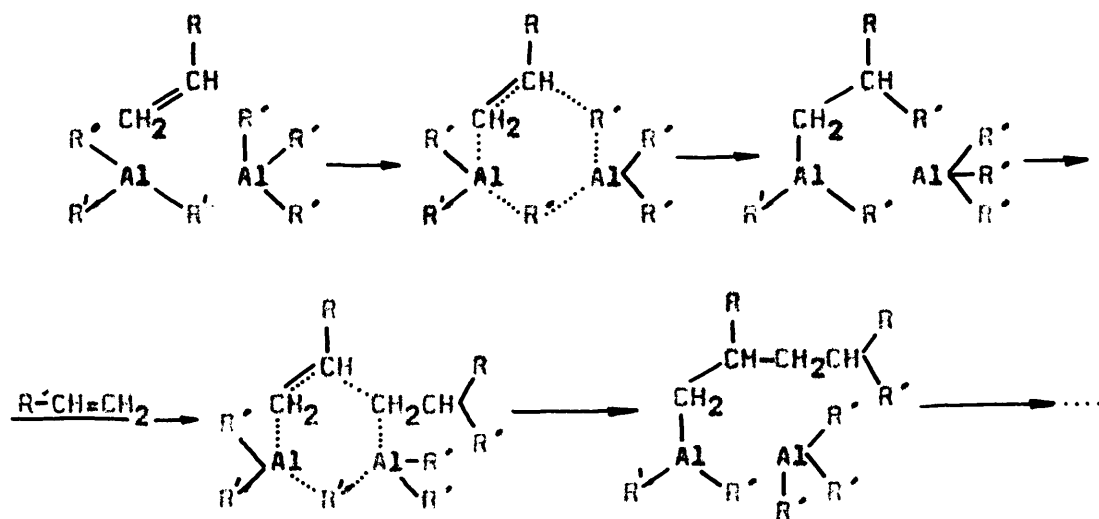
Aunque desde las primeras investigaciones en este campo es bien conocido que el verdadero agente catalítico de polimerización estereoselectiva de alquenos deriva de un compuesto metálico de transición -al que se denomina catalizador- y de un alquilaluminio -cocatalizador-, y se ha probado que ambos componentes aislados no poseen acción alguna, el grado de intervención de estas sustancias en la especie activa varía con los distintos autores.

Considerando la formación de estos polímeros como un paso al límite de la síntesis de olefinas según Ziegler, Robinson (13) adscribe al trialquilaluminio el papel de exclusivo catalizador y admite que la polimerización transcurre por ataque de una molécula de alqueno al metal del compuesto organoaluminico y migración posterior de un grupo alquilo.

Según el siguiente esquema, la misión del compuesto metálico de transición sería suministrar una gran concentración de moléculas de olefina especialmente activadas y, por consiguiente, fácilmente captadas por el catalizador.



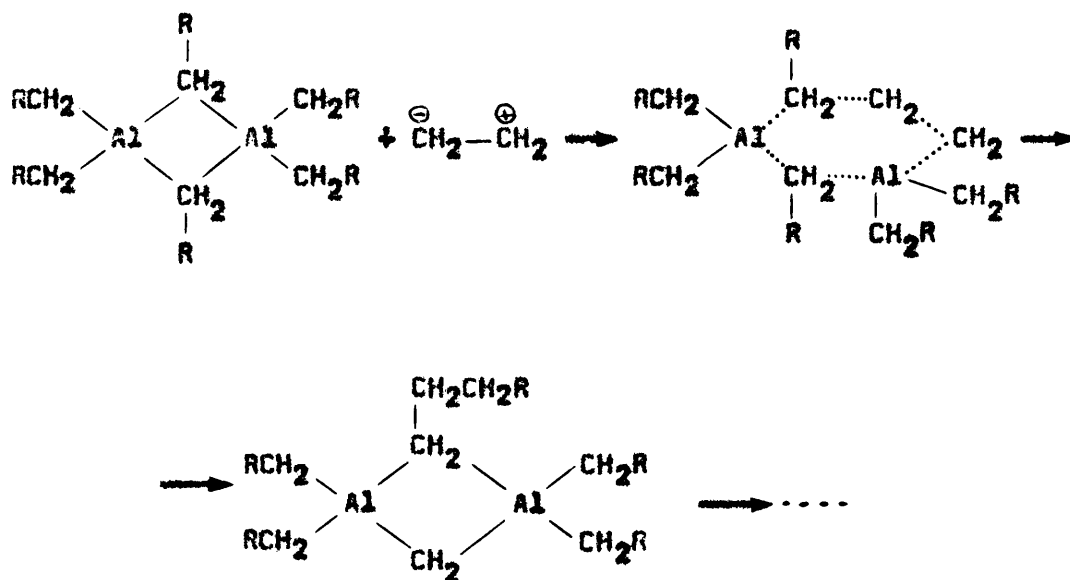
En una línea semejante a la anterior, Julia (12) atribuye al triálquilaluminio una intervención asimismo fundamental. Según este autor, la molécula de olefina se incorporaría a la macromolécula a través de un intermedio cíclico de geometría plana, integrado por el monómero y el catalizador en relación 1:2, adsorbido en el sólido resultante de la reacción entre ambos integrantes del sistema catalítico.



Como en el caso precedente, también este mecanismo nace

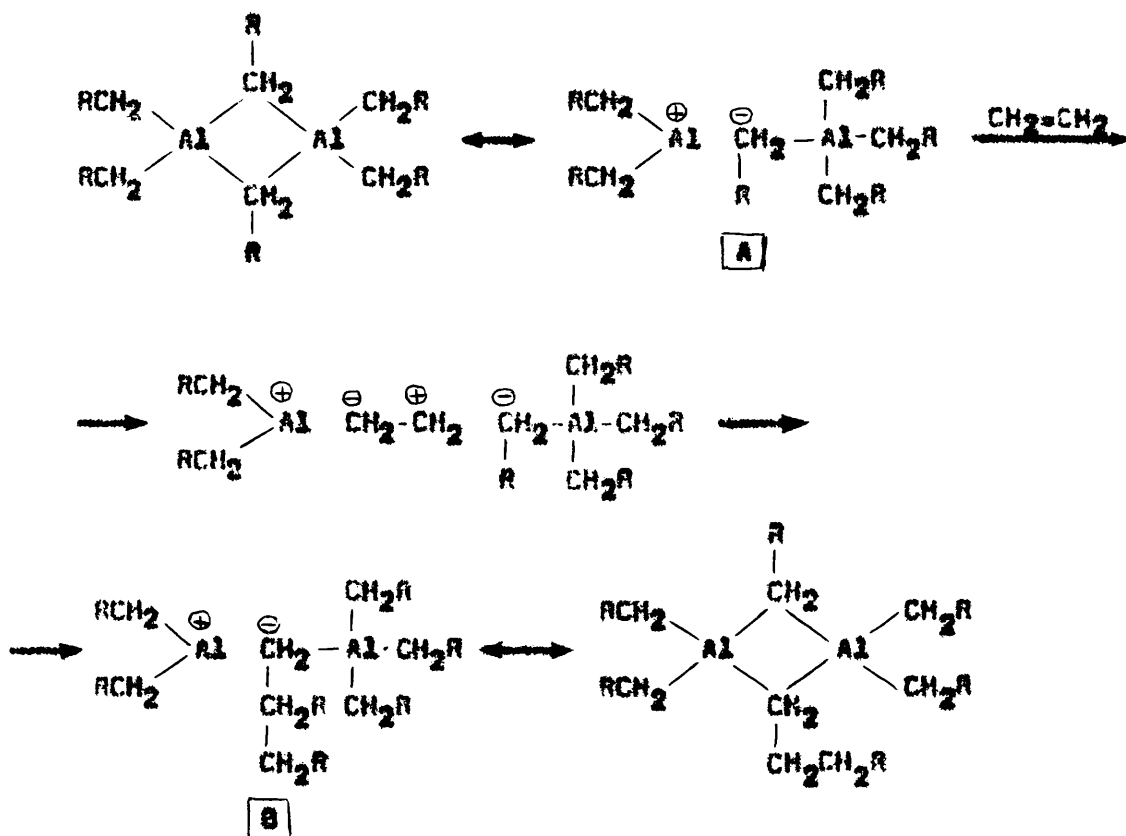
con una vinculación estrecha a otras reacciones de compuestos organometálicos; el desplazamiento circular de electrones responsable del proceso y la estructura básica del intermediario son propios de las transformaciones en las que intervienen compuestos de Grignard.

La idea fundamental de un estado de transición cíclico preside asimismo los dos mecanismos de polimerización propuestos por Natta (14) en 1957. La reacción se produciría mediante penetración de una molécula de olefina fuertemente activada en el campo de acción coordinante del trialkilaluminio dímico, deficitario en electrones. La entrada de carbanión iría acompañada de disociación simultánea de un enlace metal-alkilo y seguida de una sustitución:



Como otra posible alternativa, Natta propone asimismo la representada en el esquema siguiente, que implique un estado de

transición no cíclica:



En lo que se refiere a éste último, es evidente que las formas resonantes A y B de los intermedios respectivos son muy poco consistentes con los datos que hoy se poseen sobre la estructura de los alquilaluminios. Las formas resonantes iónicas que cabe utilizar para describir la verdadera estructura de éstos compuestos poseen la carga negativa en un átomo de aluminio -fórmulas C y D-, - por lo que no cabe admitir la inserción directa de una molécula de olefina entre el ion aluminio positivo y el carbanión correspondiente (fórmulas en la página siguiente).



De la imposibilidad de aislar el cloruro de alquilo respectivo, Friedlander y Oita (15) deducen que el cloruro de monoalquilaluminio no es convertible en la sal divalente de acuerdo con el proceso,



Las diferencias de criterio y, por tanto, la gran variedad de mecanismos de reacción propuestos, surgen en relación con la naturaleza del compuesto que actúa, con su grado de asociación al trialquilaluminio remanente y con su modo de acción.

Badin (10) supone que la polimerización transcurre a través de radicales libres, iniciándose por el alquilo que se libera al descomponerse homolíticamente el tricloruro de alquilaluminio:



La sal metálica -con electrones impares- actuaría activando las moléculas de alqueno en una etapa previa a la polimerización. El estudio profundo del sistema tetracloruro de titanio - fenililito como catalizador en la producción de polietileno ha revelado que éste contiene grupos fenilo en proporción creciente con la concentración de titanio en el sistema. Ello parece confirmar el carácter de iniciador del radical orgánico, que se formaría de acuerdo con



Friedlander y Oita (15, 16) admiten asimismo un mecanismo radical en el que el iniciador se produce por fisión del compues

to organometálico,



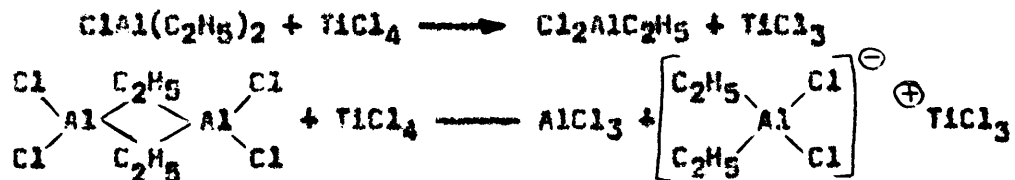
o por captación de una molécula de monómero por el metal:



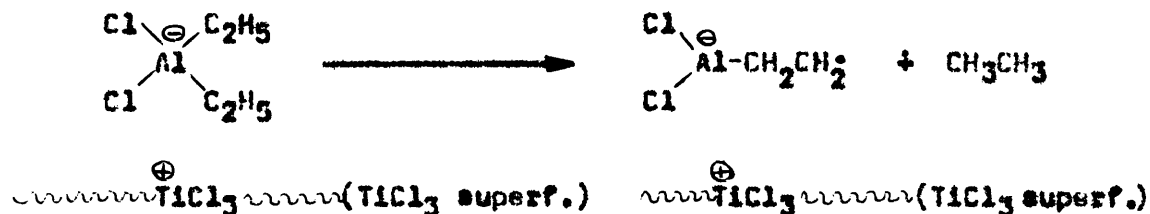
La última reacción es posible por cuanto los elementos de transición que integran los catalizadores poseen un electrón célibatario en el estado de valencia en que se utilizan. Estos electrones  $g$  impares permiten la formación del ion-radical que actúa como intermediario en el proceso.

Es interesante destacar la presencia en estos autores de una idea que ha alcanzado posteriormente un desarrollo notable: la molécula de olefina que se incorpora a la cadena en crecimiento lo hace desde la superficie del catalizador en la que se ha adsorbido previamente. La activación del monómero por quimisorción en el sistema catalítico constituye el centro de numerosos esquemas de reacción que consideraremos en páginas siguientes.

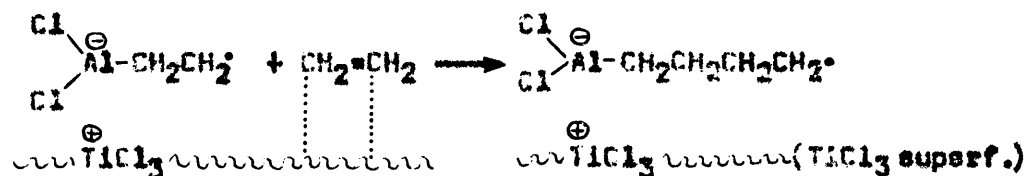
Como resultado del estudio de la polimerización de etileno con el sistema tetracloruro de titanio - cloruro de dietilaluminio, Duck (17) establece que los centros activos se originan mediante el siguiente proceso: a) formación de un complejo iónico cuyo anión contiene aluminio,



b) adsorción del mismo en la superficie del tricloruro de titanio, en la que elimina etano

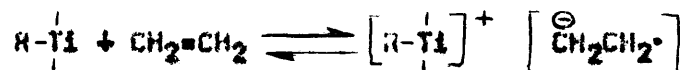


La polimerización se iniciaría en el centro activo por ataque de su carbono radicalico a una molécula de monómero activada por adsorción:

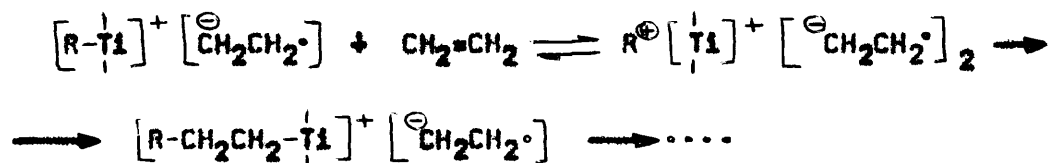


De éste esquema interesa destacar la formación de un aluminio eniónico por captación de iones cloruro por parte del halogenuro de alquilaluminio, deficitario de electrones. Numerosas reacciones de éste tipo han sido evidenciadas por Alberola y col. (18) y constituyen uno de los puntos de apoyo de sus estudios en éste campo.

En el mismo orden de ideas pero según un mecanismo más simple, McGowan y Ford (19) postulaban un esquema de reacción en el cual la polimerización se inicia por formación de un complejo olefina/especie catalítica mediante transferencia de un electrón del alquititanio trivalente al etileno,

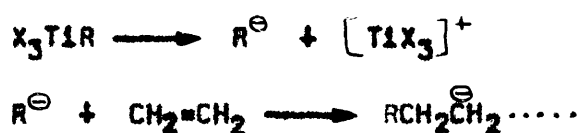


para continuar después de acuerdo con

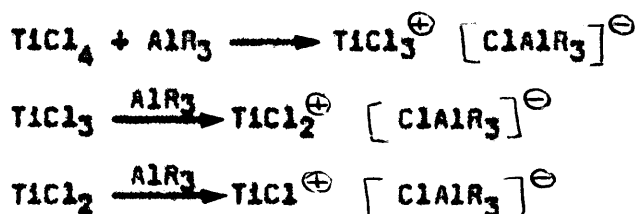


Ludlum, Anderson y Ashby (20) proponen asimismo un mecanismo de polimerización de naturaleza radicalica en el que la especie catalítica es un compuesto de titanio en su estado de valencia más bajo —preferentemente dos— que resultaría en la descomposición homolítica de un halogenuro de alquiltitanio.

Con base en la reducción y alquilación del compuesto de titanio para originar el catalizador de polimerización se han sugerido asimismo numerosos mecanismos de tipo aniónico o molecular. Ya en 1956, Welch y col. (11) concluyen que los halogenuros de alquiltitanio son las especies activas cuya acción se ejerce a través de sus aniones.



Con posterioridad, UELZMANN (21) admite que los iniciadores son aniones complejos originados por cesión de un ion cloruro al alquilaluminio:

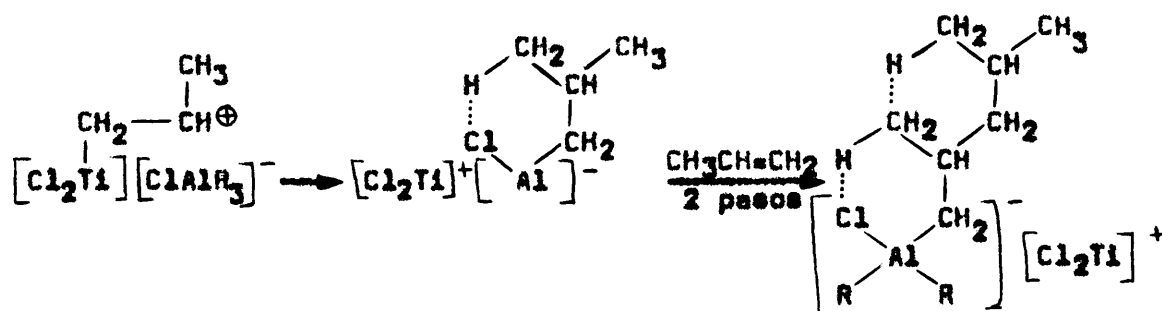


La naturaleza de los cationes formados —  $TiCl_3$ ,  $TiCl_2$  y



Así pues, de los dos metales necesarios para que la polimerización tenga lugar, el de transición inicia el proceso activando el monómero y el aluminio negativo es el eslabón en que se apoya el crecimiento de la cadena.

El interés del esquema de reacción propuesto por Uelzmann no radica únicamente en su capacidad para interpretar la iniciación y el curso del proceso; las características peculiares del complejo olefina/sistema catalítico permiten establecer asimismo las causas de su estereoselectividad. En el caso de propileno, el sustituyente de éste sería repelido por la superficie del catalizador cuando el catión carbonio se orienta hacia el ion complejo negativo y ésta disposición se consolidaría al establecerse un enlace de hidrógeno entre dicho ligando y un átomo de cloro del complejo:

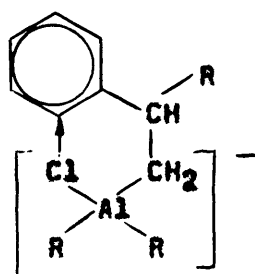


La incorporación a la cadena de la siguiente unidad monomérica supone la unión al cloro de su grupo metilo que pasa así a reemplazar al anterior.

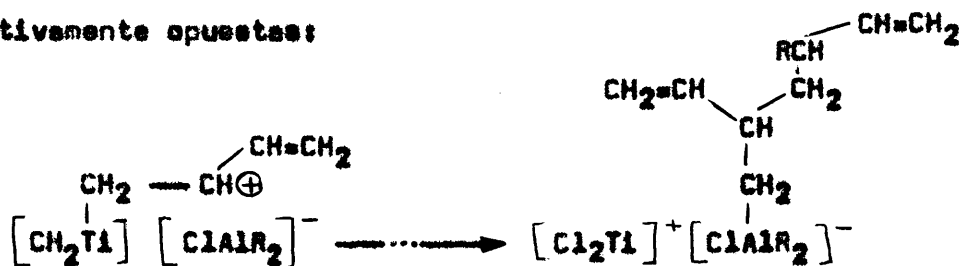
Este punto de vista lleva implícitas dos importantes consecuencias: a) los sistemas catalíticos con más de un átomo de halógeno no pueden ser estereoespecíficos por cuanto hacen posible

la formación de enlaces de hidrógeno alternantes o al azar entre dichos átomos y los grupos metilo;

b) la naturaleza de la  $\alpha$ -olefina -la estructura de su sustituyente- puede generar nuevas interacciones que constituyan motivos de estereoespecificidad. Por ejemplo, en el caso de derivados de estireno cabe atribuir la estereoespecificidad a la formación de un ciclo entre el átomo de cloro y una de las posiciones orto del núcleo aromático,

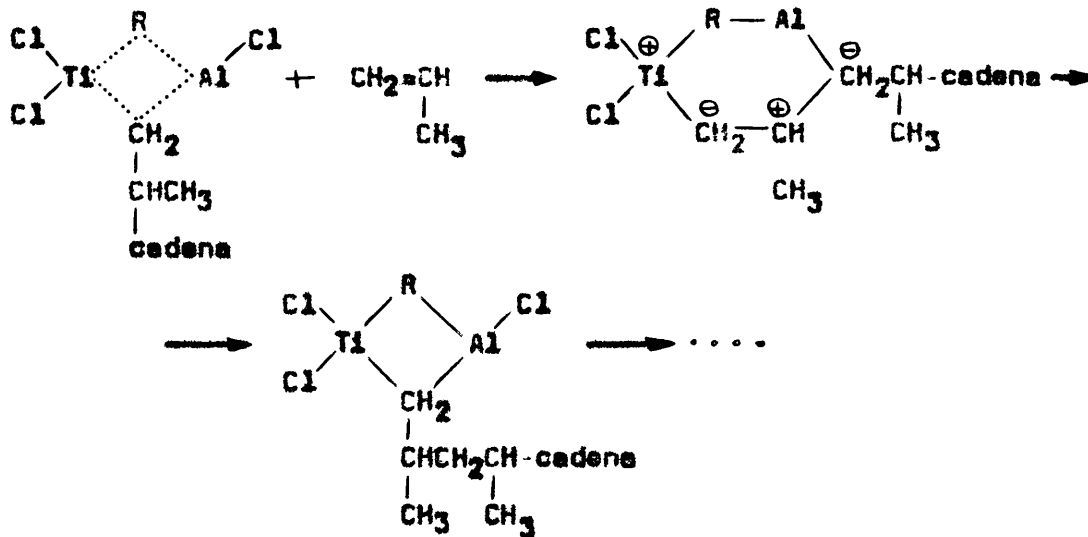


y en el butadieno -cuando origina el polímero 1,2-sindiotáctico- e la fuerte repulsión entre la carga negativa del anión y la nube electrónica del grupo vinilo que ha de situarse en posiciones alternativamente opuestas:



Las investigaciones de Bier (22) sobre polimerización de etileno responden al mismo planteamiento general y permiten deducir la existencia de especies catalíticas similares.

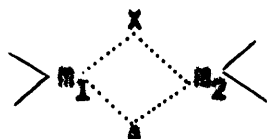
La idea central de un intermedio cíclico -responsable de la estereoselectividad del proceso de polimerización- y de la incorporación sucesiva de unidades monoméricas mediante un mecanismo aniónico más o menos neta se halla también reflejada por Nagata y col. (23) en una publicación concerniente a la polimerización de propileno. Según estos autores, la especie catalítica es un complejo que contiene enlaces organometálicos y más de un átomo de metal. La incorporación del alqueno a la cadena en crecimiento tendría lugar de acuerdo con el siguiente esquema:



El paso fundamental es un desplazamiento de carbaniones; el de la cadena en crecimiento cede su lugar al originado en la nueva molécula de monómero, estableciéndose un enlace  $\sigma$  entre el eslabón cargado negativamente y el carbono olefínico positivo.

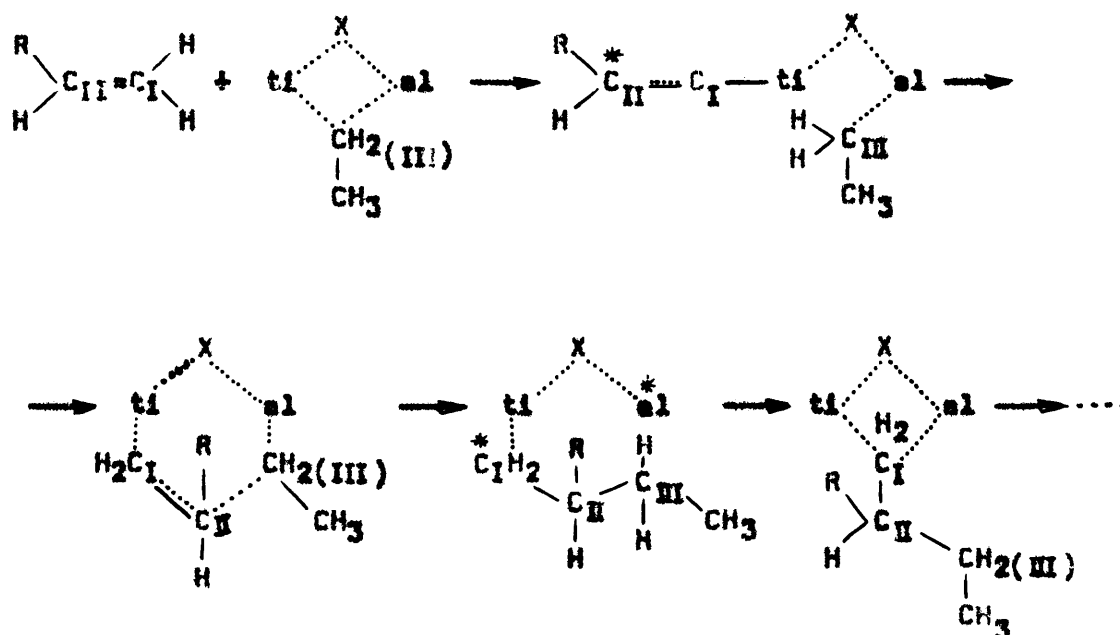
El mecanismo propuesto por Patat y Sinn (24) difiere sustancialmente del anterior aunque se admite también la existencia de un intermedio cíclico de cuatro eslabones. Desde un punto de vista -

muy general, éstos autores concluyen que la actividad de los catalizadores Ziegler-Natta va asociada a estructuras electrónicamente deficientes del tipo,



en las que X representa un halógeno, alcoxilo o arilo, A un grupo alquilo o arilo y  $M_1$  y  $M_2$  dos metales iguales o distintos capaces de generar enlace deficientes de carga eléctrica negativa.

El esquema de acción de dichos sistemas sería el siguiente (ti =  $1/3$  Ti, al =  $1/3$  Al):

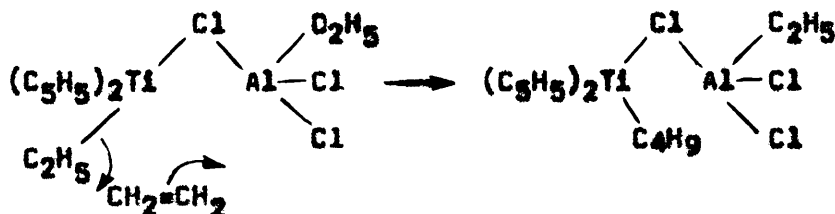


Durante la ruptura del enlace  $ti \cdots C_{II}$  los electrones de la  $\alpha$ -olefina llegan a asociarse con los  $3d$  del titanio y forman un nuevo enlace deficientes  $ti \cdots C_I$ . Como resultado de este reajuste

te electrónico  $C_{II}$  y  $C_{III}$  adquieren pequeñas valencias residuales - (representadas mediante un asterisco) y se restringe la rotación libre en torno a los enlaces C-C y  $C_I-Ti$ ; cuando el sistema  $Ti \cdots C_I \cdots C_{II}^* \cdots C_{III}$  gira libremente el titanio oscila en el complejo por el puente con el halógeno. El átomo de carbono  $C_{III}$  es atacado por el  $C_{II}$  -ambos en disposición opuesta y con valencias residuales- siguiendo los respectivos electrones 2p; éste recubrimiento origina un enlace normal con ganancia considerable de energía al tiempo que se escinden el deficiente  $Ti \cdots C_{III}$  y el ya debilitado  $C_I-C_{II}^*$ . Surgen de este modo nuevas valencias parciales en el átomo de aluminio y en  $C_I$  y, formándose un nuevo enlace deficitario, se alcanzan unas condiciones que corresponden a las iniciales: la adición de olefina puede comenzar de nuevo. La polimerización se interrumpe por formación de un doble enlace terminal en el polímero, con liberación de un hidruro metálico, o por escisión homolítica de la unión titanio/carbono.

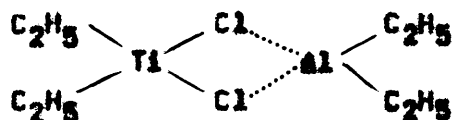
Las investigaciones de Breslow y Newburg (25) relativas a catalizadores solubles, de las que se tuvo un avance ya en 1958 (26), han permitido elucidar la estructura de la especie activa originada en la reacción del cloruro de bis(ciclopentadienil) titanio y cloruro de dietilaluminio. Con base en medidas de susceptibilidad magnética -que ponen de manifiesto la existencia de un electrón impar-, en la presencia de iones  $Ti^{3+}$  en la solución acuosa resultante de su hidrólisis y en la formación de un sólido cristalino  $(C_5H_5)_2TiCl$  por tratamiento con éter, se asignan una fórmula semiestructural  $(C_5H_5)_2Ti \cdot C_2H_5Cl \cdot C_2H_5AlCl_2$ . El mecanismo de polimerización propuesto es el siguiente: a) Inserción de una molé-

cula de monómero entre el grupo alquile y el titanio a través de un  $\pi$ -complejo,



b) Transferencia del grupo etilo -en general, alquilo- de un polímero en crecimiento al etileno y formación de un enlace -titanio/carbono. La polimerización, según esto, ocurre sobre el metal de transición y no en el aluminio como proponen Natta y col.(23); la función del organoaluminico se reduce a alquilar el titanio y la olefina, situar una carga positiva en ésta e incrementar su capacidad de complejamiento.

La estructura de la especie activa según Breslow y Newburg no parece ser definitiva por cuanto Natta, Pino, Mazzanti y Giannini (27) asignan una constitución cíclica al producto resultante de la reacción entre el mismo  $\pi$ -complejo de titanio y trietilaluminio,

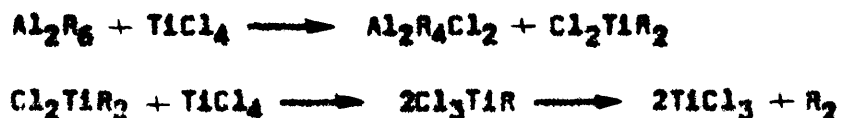


que ha sido confirmado posteriormente por difracción de rayos X (28).

En la mayor parte de los mecanismos de polimerización considerados en páginas precedentes la especie activa resulta de interacciones catalizador/cocatalizador consistentes en (a) fenómenos de reducción y alquilación extendidos a toda la masa de los mismos, o (b) formación de complejos deficitarios de electrones. Las investigacio-

nes mas recientes en este campo se han orientado en el sentido de considerar que la actividad catalítica de los sistemas estereoespecíficos reside en la superficie del compuesto metálico de transición, modificada en mayor o menor grado por la acción del trialkilaluminio.

Como adelantados de esta nueva tendencia, Eirich y Mark (29) admiten que la reacción del cocatalizador con tetracloruro de titanio origina cloruro de dialquilaluminio y cloruro de alquiltitanio; la descomposición de éste último no produciría radicales libre, como se venía admitiendo, sino tricloruro de titanio, oscuro e insoluble, y productos de copulación de los grupos alquilo:



El tricloruro de titanio resultante posee estructura cristalina de ioduro de cadmio, con los iones titanio situados en planos de empaquetamiento hexagonal y rodeados de seis iones cloruro, tres por encima y tres por debajo del plano. Los iones metálicos —emparedados entre dos capas de los aniones correspondientes— no se hallan en la superficie del cristal salvo que existan defectos; no obstante su localización en el interior pueden actuar como donadores de electrones. Sobre dicho tricloruro de titanio se adsorben las moléculas de cloruro de alquilaluminio, cloruro de alquiltitanio y algunos iones para constituir los centros activos por los que la olefina se une a la especie catalítica.

El compuesto activo es, por consiguiente, una sal metálica muy dispersa con propiedades superficiales básicas y puntos -



Según Mark, si actúan únicamente iones titanio aislados se obtiene poli( $\alpha$ -olefinas) isotácticas y poli(cis-1,4-dienes); por el contrario, si cooperan dos iones contiguos resultan polímeros sin diotácticos y poli(1,4-dielquenos)-todo trans en el caso de utilizar se 1,4-diolefinas.

La idea de una superficie catalítica con defectos que - Eirich y Mark esbozan en 1956 constituye el aspecto más destacable de las teorías actuales sobre el mecanismo de la polimerización estereoespecífica de alquenos. En esta línea, Gilchrist (31) propone el siguiente esquema de polimerización de etileno con un sistema catalítico integrado por tetracloruro de titanio y dibutilcinc: (a) - Reacción entre ambos componentes con precipitación de tricloruro de titanio finamente dividido en el que, por su estructura cristalina, los iones cloruro se hallan en la superficie, (b) Adsorción superficial de dibutilcinc y de etileno, en equilibrio con los mismos compuestos en solución, los defectos reticulares de la superficie juegan un papel decisivo en este proceso. (c) Iniciación del proceso de polimerización por adición al monómero del grupo alquilo presente en el organometálico; al tener lugar una separación de cargas eléctricas, la positiva se localiza en la superficie sólida y la negativa en el radical orgánico. (d) Propagación de la reacción mediante un mecanismo análogo al descrito en (c) en el que la carga positiva se corre la superficie catalítica bajo la acción de la negativa que se halla sobre la cadena en crecimiento.

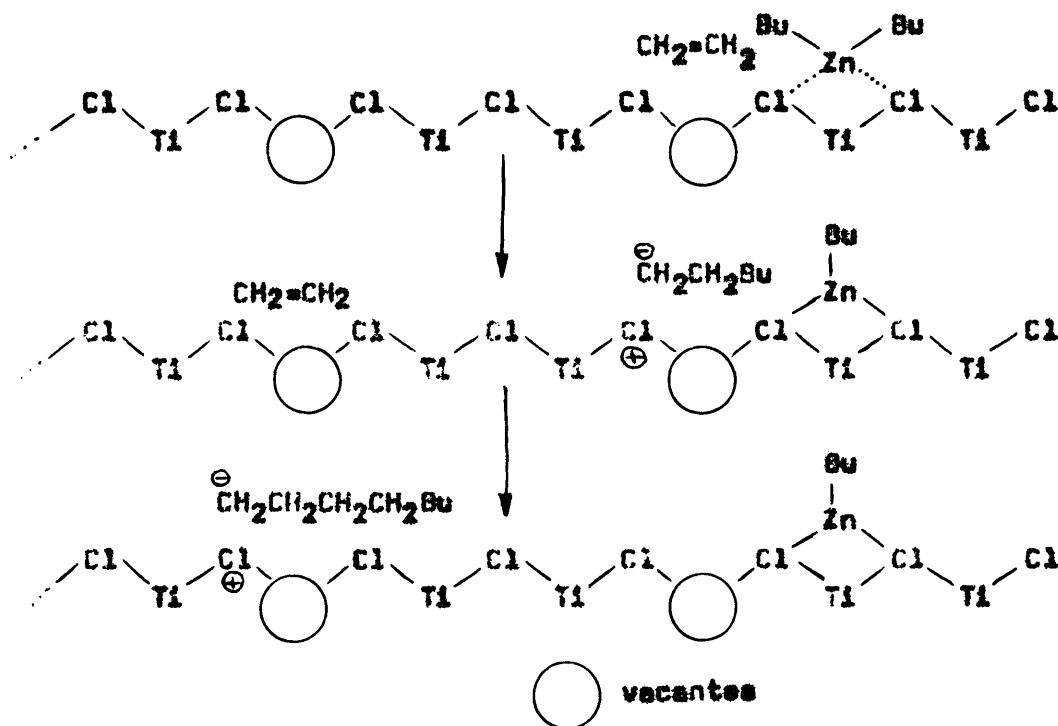
Este mecanismo supone, por consiguiente, que el curso de la polimerización tiene lugar en toda la superficie del sólido y

Según Mark, si actúan únicamente iones titanio aislados se obtiene poli( $\alpha$ -olefinas) isotácticas y poli(cis-1,4-dienes); por el contrario, si cooperan dos iones contiguos resultan polímeros sin diotácticos y poli(1,4-dialquenos)-todo trans en el caso de utilizarse 1,4-diolefinas.

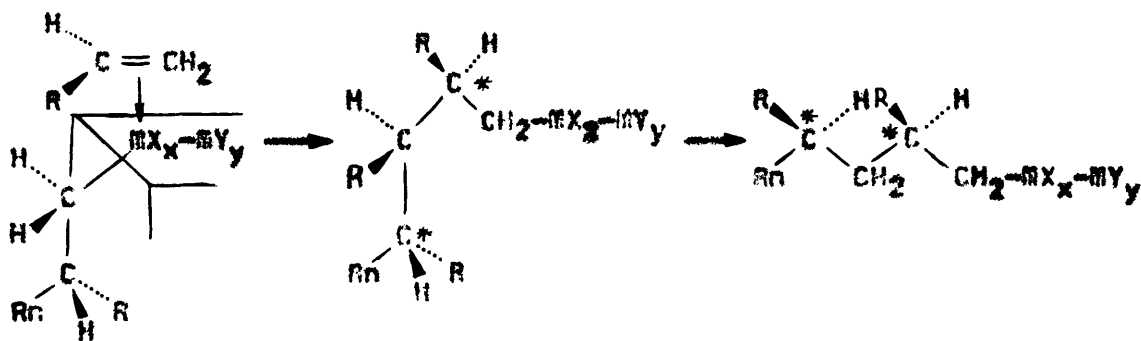
La idea de una superficie catalítica con defectos que - Eirich y Mark esbozan en 1956 constituye el aspecto más destacable de las teorías actuales sobre el mecanismo de la polimerización estereoespecífica de alquenos. En esta línea, Gilchrist (31) propone el siguiente esquema de polimerización de etileno con un sistema ca talítico integrado por tetracloruro de titanio y dibutilcinc: (a) - Reacción entre ambos componentes con precipitación de tricloruro de titanio finemente dividido en el que, por su estructura cristalina, los iones cloruro se hallan en la superficie, (b) Adsorción superfi cial de dibutilcinc y de etileno, en equilibrio con los mismos compuestos en solución, los defectos reticulares de la superficie juegan un papel decisivo en este proceso. (c) Iniciación del proceso de polimerización por adición al monómero del grupo alquilo presente en el organometálico; al tener lugar una separación de cargas eléctricas, la positiva se localiza en la superficie sólida y la negativa en el radical orgánico. (d) Propagación de la reacción mediante un mecanismo análogo al descrito en (c) en el que la carga positiva re corre la superficie catalítica bajo la acción de la negativa que se halla sobre la cadena en crecimiento.

Este mecanismo supone, por consiguiente, que el curso - de la polimerización tiene lugar en toda la superficie del sólido y

no en puntos aislados de la misma como se admite en otras hipótesis.



Como un esquema de reacción insuficiente pero fácilmente superponible a otras hipótesis, Crum y Kopecky (32) interpretan la polimerización estereoespecífica de olefinas con base en una repulsión estérica entre el sustituyente del alqueno y el que existe en la penúltima unidad monomérica incorporada a la macromolécula.



La característica fundamental del citado mecanismo resi-

de en que la cadena de polímero en crecimiento quede fuera de la superficie del catalizador; esta noción general parece estar de acuerdo con las recientes observaciones al microscopio electrónico de un cristal de tricloruro de titanio activo durante la polimerización de etileno (33) y, en cierto modo, ha sido propuesta asimismo por Furukawa y Tsuruta (34).

Por último, vamos a considerar el esquema de reacción -propuesto por Cosse (35) en 1960, que incorpore gran número de las ideas fundamentales contenidas en otros mecanismos. Según este autor, la polimerización tiene lugar sobre un ion titanio de la superficie del cristal del tricloruro -o acaso también del dicloruro- en el cual un átomo de cloro adyacente ha sido reemplazado por un grupo alqui-

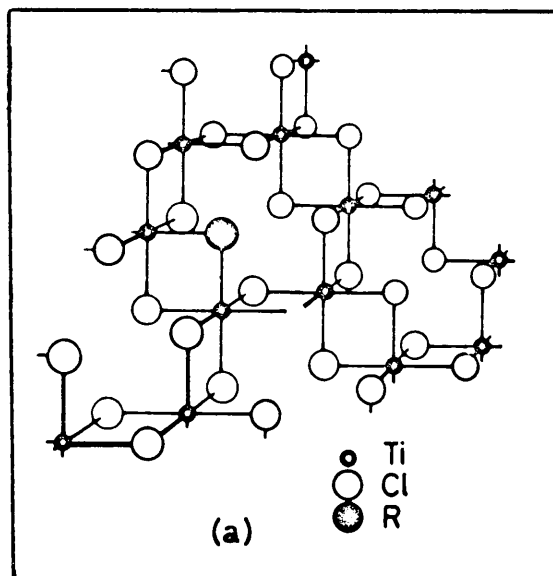
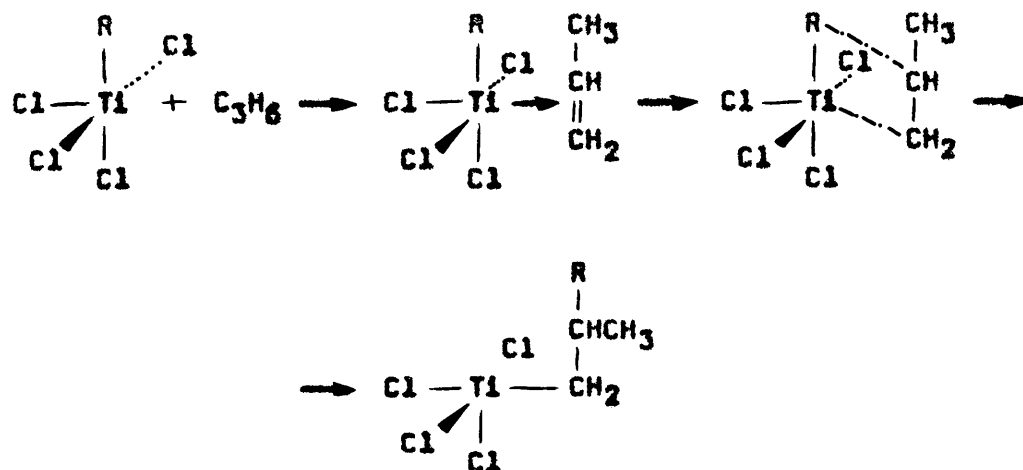


Fig. 4

lo procedente del co-catalizador y otro eliminado asimismo por la acción del trialkilaluminio; la molécula es monómero que inicia el proceso se aloja en el hueco correspondiente y en él es atacado por el grupo alquilo de modo semejante al sugerido por Ludlum, Anderson

y Ashby (20):



Después de esta etapa, el centro activo retiene un enlace alquiltitanio y una posición vacante que han permutado sus posiciones. Durante la polimerización el trietilaluminio parece actuar como agente de transferencia de cadena, reestablecedor de centros activos perdidos y captador de impurezas adventicias pero no es esencial en la propagación.

Este mecanismo posee un mérito considerable ya que permite interpretar adecuadamente numerosas observaciones experimentales importantes, entre las que cabe destacar la fuerza que impulsa la reacción. El intermedio de la misma aparece como un  $\pi$ -complejo metal-olefina (b) análogo a los descritos por Chatt y Duncanson (36) en el caso del platino: los electrones  $\pi$  del alqueno solapan con el orbital  $dx^2y^2$  vacante del titanio y forman un enlace  $\pi$  transitorio. Simultáneamente, el orbital  $dxy$  del metal puede recubrirse con los orbitales antisimétricos desocupados del monómero con lo que

disminuye la distancia entre el orbital enlazante más lleno y los orbitales  $d$  de tipo  $2g$  que se hallan vacíos (o casi vacíos). Chatt y Shaw (37) han demostrado que tal disposición conduce a una debilitación del enlace carbono-metal, que facilita la emisión del grupo alquilo a uno de los extremos del alqueno en trance de incorporarse a la macromolécula en crecimiento. La acción catalítica solo es posible si el tamaño de los orbitales  $d$  vacantes en el metal permite un sol-

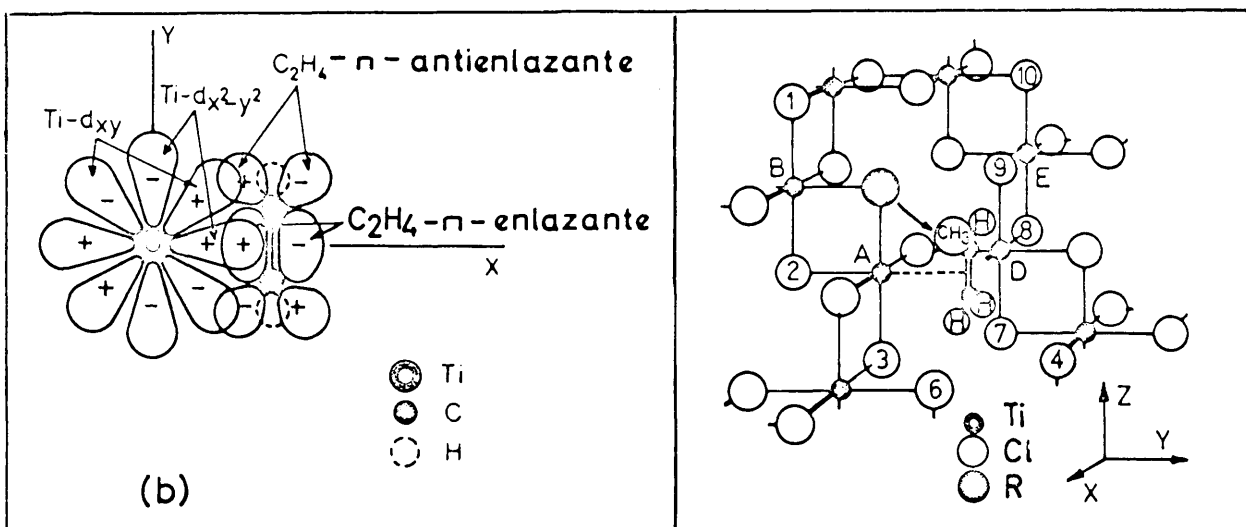


Fig. 5

amiento suficiente con los antienlazantes de la olefina. Por consiguiente, solo serán buenos catalizadores los iones con una carga nuclear efectiva relativamente baja.

La estereoselectividad de estos sistemas se debe a un ajuste exacto del monómero en el hueco del anión eliminado; en el diagrama (fig. 5) se advierte que la única posibilidad de inserción del propileno es con el grupo  $=CH_2$  orientado hacia el interior del cristal.

En las páginas precedentes hemos considerado los aspectos más importantes de los mecanismos sugeridos para interpretar los procesos de polimerización estereoespecífica de olefinas. Probablemente se trata de aproximaciones sucesivas al conocimiento de tan interesante cuestión; la acusada individualidad de cada sistema catalizador/co-catalizador/olefina, la gran diversidad de reacciones implicadas y el carácter especial de los compuestos intermedios, permite suponer que el fenómeno es mucho más complejo de lo que aquí se ha indicado y que, con gran probabilidad, la formación de polímeros estereoselectivos puede tener lugar no de un modo unívoco sino a través de mecanismos diversos.

Las consideraciones realizadas en páginas precedentes se refieren en su totalidad a catalizadores heterogéneos de polimerización. No obstante, existen asimismo sistemas catalíticos microheterogéneos -solubles o dispersables coloidalmente en disolventes hidrocarbonados- a los que se ha prestado menor atención posiblemente por la escasa proyección técnica que han tenido hasta el momento los resultados obtenidos en esta área.

Uno de los grandes grupos que pueden considerarse en el tipo de catalizadores que ahora nos ocupa es el integrado por los sistemas tetracloróxidos de titanio - triisobutilaluminios. Según Herman y Nelson (39), las soluciones fuertemente coloreadas que resul-

tan de la reacción entre sus componentes contienen compuestos de titanio trivalente. Aunque este hecho evidencia la semejanza que existe entre alcóxidos y halogenuros de titanio en cuanto a su capacidad de reducción por los trialkilaluminios, los sistemas catalíticos resultantes en ambos casos son fundamentalmente distintos.

El integrado por tetraalcóxido de titanio - trietilaluminio -microheterogéneo- gobierna la conversión de etileno en 1-buteno (40), en especial para relaciones molares aluminio/titanio inferiores a 10 o para el sistema originado en presencia del propio monómero (41). Si la proporción molar es elevada (Al/Ti = 25) se obtiene polietileno de alto peso molecular (41) semejante al que resulta en todo caso cuando el catalizador de polimerización es el resultante de la reacción entre tetracloruro de titanio y el mismo co-catalizador (sistema heterogéneo típico).

Las diferencias entre ambos tipos de sistemas han de atribuirse al distinto estado físico en que se presentan: mientras la especie catalítica correspondiente al primero queda en solución -o dispersa coloidalmente-, la originada a partir del último resta como precipitado. Estos hechos encuentran confirmación en las medidas de conductividad de las soluciones catalíticas realizadas por Farina (42). La conductividad de una solución bencénica de trietilaluminio -notablemente superior a la obtenida cuando se adiciona tetracloruro de titanio al compuesto organometálico- aumenta hasta 4-6 veces de su valor inicial por adición a aquél de un alcóxido de titanio. Por cuanto los valores obtenidos con soluciones de monoalcóxidos de dietilaluminio ( $\text{ROAlEt}_2$ ), que podrían originarse por un simple intercambio de ligandos

$$(\text{RC})_4\text{Ti} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightleftharpoons \text{ROAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{RC})_3\text{TiC}_2\text{H}_5$$

Con marcadamente inferiores a los observados, es preciso admitir la existencia de un nuevo compuesto soluble más disociado que el trialquilaluminio.

Otra de las características peculiares de los sistemas catalíticos microheterogéneos es su comportamiento diferencial frente a mono- y diolefinas. Los alcóxidos -y los acetilacetonatos- de titanio, vanadio y cromo, originan con trialquilaluminios especies catalíticas que gobiernan la conversión de butadieno en poli-1,2-butadieno (43) y de isopreno en poli-3,4-isopreno (43) no cristalino pero con cierto grado de ordenación estructural y fuerte tensión estérica.

Los alcóxidos de titanio, por otra parte, constituyen un ejemplo de catalizadores de polimerización con "actividad atenuada" y son el extremo opuesto de los halogenuros del mismo metal en cuanto a acción catalítica se refiere. En la tabla siguiente se indican las variaciones de actividad de los catalizadores de titanio con la nucleofilia de los grupos unidos al metal; el co-catalizador y el monómero son, en todos los casos, trietilaluminio y propileno, respectivamente.

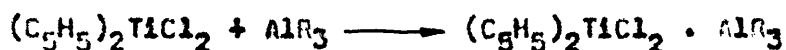
ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR Y NUCLEOFILIA DE SUSTITUYENTES

Catalizador	Polímero cristalino (%)
$TiCl_2$	80 - 90
$TiCl_3$	80 - 90
$TiCl_4$	40 - 50
$Cl_2Ti(OC_4H_9)_2$	35
$ClTi(OC_4H_9)_3$	10
$Ti(OC_4H_9)_4$	trazas
$Ti(OH)_4$	trazas

Co-catalizador:  $Al(C_2H_5)_3$ . Monómero:  $CH_3CH=CH_2$

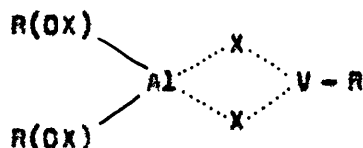
Las actividades catalíticas relacionadas aumentan notablemente por adición de compuestos que gelifican los sistemas (44): cloruro de cobalto, gel de sílice, etc.

Otro de los grupos de sistemas catalíticos microheterogéneos es el integrado por los derivados  $\pi$ -ciclopentadienílicos de titanio y trialquilaluminios (45). Las especies catalíticas son estables, solubles en hidrocarburos y parecen originarse según esquemas de reacción como el siguiente (46)



aunque Breslow y Long (47) han demostrado que contienen titanio trivalente y que su actividad aumenta en presencia de trazas de oxígeno: en estas condiciones parece originarse una sustancia del tipo -  $(C_5H_5)_2Ti(C_2H_5)Cl \cdot Cl_2AlC_2H_5$ .

Por último, el grupo de Carrick (48) ha iniciado el empleo de sistemas catalíticos -solubles en hidrocarburo- constituidos por un halogenuro de vanadio, bromuro de aluminio y un compuesto organometálico. Las especies activas, para las que se ha propuesto la estructura siguiente



se originarían por reducción del vanadio al estado divalente, alquilación ulterior a la forma activa  $R_2VX$  y estabilización de ésta en forma de complejo por coordinación de tribromuro de aluminio o del dibromuro de alquilaluminio formado como intermedio en el proceso de alquilación.

Las primeras referencias acerca de la existencia de poliestireno cristalino proceden de Staudinger (49), si bien posteriormente Natta y Danusso (50) demostraron que la configuración de dicha sustancia no corresponde a la del poliestireno isotáctico y atribuyeron su pretendida estereorregularidad a la presencia en él de bloques estéricamente ordenados o a cierto carácter sindiotáctico del mismo.

Además del poliestireno que se obtiene utilizando sistemas catalíticos estereoespecíficos, es posible preparar poliestireno con cierto grado de cristalinidad utilizando catalizadores alfínicos de Morton (51), aunque es necesario someter al polímero bruto obtenido a un tratamiento con hidrocarburos (52).

La preparación de poliestireno indudablemente isotáctico fué realizada en primer lugar por Danusso y Sianesi (53), utilizando el sistema catalítico tetracloruro de titanio-trietilaluminio; los rendimientos son del orden del 70-80% en un polímero con un grado de cristalinidad próximo al 40%. No obstante, en su comunicación inicial sobre polímeros estereoespecíficos, Natta y col. (54) habían suministrado abundante información sobre las propiedades róntgenográficas, dilatométricas, volumétricas y termodinámicas de dicho material.

La facilidad de polimerización que el estireno presenta con todo tipo de mecanismo, particularmente el catiónico, hace que junto al polímero isotáctico aparezcan siempre otras fracciones amor

fas que han de ser eliminadas mediante su solución en disolventes - adecuados. Dado que el máximo grado de cristalinidad conseguido es bastante inferior al obtenido con otras  $\alpha$ -olefinas que poseen menor capacidad de polimerización, hay que suponer que en las cadenas de poliestireno alternan tramos isotácticos con otros atácticos procedentes de un tipo de polimerización no estereoespecífica que coexiste con ésta.

Dado el carácter heterogéneo de la catálisis, la actividad del sistema catalítico depende, en gran parte, del método de preparación del mismo y del orden en que sus componentes y el monómero se incorporan a la masa de reacción. Pequeñas variaciones en el orden de edición de los reactivos pueden provocar variaciones de rendimiento entre el 0,4 y el 80 por ciento. Por otra parte, la conversión depende de la concentración del monómero, de la relación molar entre los componentes del sistema catalítico, de la temperatura y el tiempo de reacción.

El estudio de la cinética de polimerización de estireno, catalizada por el sistema tetracloruro de titanio-trietilaluminio, - ha sido realizado por Senuseo y col. (55) quienes ponen de manifiesto que el orden aparente de la reacción total, es elevado, y que ésta incluye tanto el proceso de polimerización propiamente dicho como otro simultáneo en el que decrece la actividad catalítica del sistema. La formación de poliestireno sigue una cinética de primer orden respecto a la cantidad de catalizador y a la concentración de monómero; la pérdida de la actividad catalítica depende únicamente del tiempo y, en las condiciones operativas de dichos autores, es de primer orden respecto al catalizador.

El estudio de la influencia de las proporciones relativas de  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  y  $\text{Et}_3\text{Al}$  en el curso de la polimerización, ha permitido establecer a Danusso y Sianesi (56) que el estireno se transforma en el correspondiente polímero a través de dos reacciones simultáneas: una de ellas, a la que se le atribuye un mecanismo eniónico coordinado, conduce a poliestireno isotáctico, mientras que la otra, de tipo cationico, produce a polímero amoffo. Por otra parte, como la temperatura de reacción afecta a ambos procesos de polimerización - como a la pérdida de actividad del catalizador, Danusso, Calcagno y Sianesi (57) determinan las condiciones óptimas para el proceso estereoespecífico, estableciendo a su vez la energía de activación del mismo.

Kern, Hurst y Richard (58), investigan el comportamiento del estireno frente a sistemas catalíticos formados por tetracloruro, tetrabromuro, tetraioduro, tetratóxido de titanio y trietilaluminio; el más favorable resulta ser el  $\text{Cl}_4\text{Ti} - \text{Et}_3\text{Al}$  y las experiencias cinéticas realizadas indican que el curso y la extensión del proceso, dependen de la temperatura, de la concentración y del orden de adición de los compuestos reaccionantes. La falta de coincidencia entre algunos resultados obtenidos por estos autores y los ya citados de Danusso y col., es fácilmente explicable considerando la naturaleza heterogénea de la reacción y la falta de tipificación en ambos casos de las especies catalíticas utilizadas.

Existen gran número de patentes (8) que tratan de la obtención de poliestireno isotáctico que utilizan como catalizador  $\text{Cl}_4\text{Ti}$  y  $\text{Cl}_4\text{V}$  principalmente y como cocatalizador el  $\text{Et}_3\text{Al}$ . Estos trabajos, desde un punto de vista mecanístico no aportan datos de inte

En lo que se refiere a polimerización estereoespecífica de 4-vinilpiridina, no se ha hallado más referencia que una publicación de Natta y col. (59), relativa a la preparación de poli(2-vinilpiridina) y poli(4-vinilpiridina) con sistemas catalíticos estereoespecíficos (compuestos metalorgánicos de magnesio, berilio o derivados amido metálicos de magnesio, berilio o aluminio); la polimerización tiene lugar a través de un mecanismo aniónico coordinado. En las mismas condiciones y operando con los mismos catalizadores se ha obtenido poli(2-vinilpiridina) con estructura isotáctica y poli(4-vinilpiridina) amorfa y no cristalizable.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se deduce de lo expuesto en el capítulo anterior, la polimerización estereoselectiva de alquenos es un proceso de gran complejidad mecanística muy poco conocido desde el punto de vista fundamental.

Las dificultades que encierra todo estudio de reacciones que transcurren a través de una catálisis heterogénea -en la que se hallen implicados factores de superficie específica del catalizador, del tamaño y distribución de sus poros, las múltiples interacciones electrónicas entre éste y el sustrato que pueden no estar homogéneamente distribuidas en toda su superficie, etc.- aumentan considerablemente en el caso de los sistemas catalíticos para polimerización estereoespecífica de olefinas por cuanto las sustancias que generan la especie activa -el catalizador y el compuesto organoaluminico- continúan en contacto y, por consiguiente, en posible reacción, mientras tiene lugar la formación del polímero. En éste sentido, las determinaciones cinéticas que se realicen pueden ser datos globales -y, en consecuencia, equívocos- relativos a dos reacciones superpuestas: la evolución de la especie catalítica y la de polimerización propiamente dicha. En otras palabras, puede tratarse de un proceso catalítico sobre un catalizador cuya naturaleza varía fundamentalmente con el tiempo. Las observaciones ya citadas de Denusso y col. (57) -

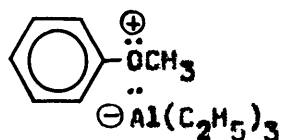
sobre pérdida de actividad con el tiempo del sistema tetracloruro de titanio-trietilaluminio y los trabajos de Alberola y col. (60) en relación con la cinética de polimerización de estireno con tricloruro de vanadio y el mismo co-catalizador, revelan de modo inequívoco que la especie activa cambia mucho con el tiempo y que dichas variaciones pueden no ser uniformes.

Con el objetivo de establecer una hipótesis de trabajo que pudiese llevar al conocimiento de las causas y del curso de la polimerización estereoselectiva de alquenos, se ha adoptado la hipótesis de Cosse (35) -probablemente la más satisfactoria de las - propuestas aunque su carácter parcial es indudable- como punto de partida de la misma. Se ha indicado ya que, para el citado autor, los centros activos del sistema catalítico se originan por la doble acción que el trietilaluminio ejerce sobre el compuesto metálico en la que (a) se elimina un determinado número de aniones de la superficie del cristal y (b) se sustituyen otros por grupos alquilo procedentes del compuesto organometálico. La acción catalítica estaría localizada, or consiguiente, en los iones metálicos unidos a grupos alquilo que, por otra parte, presentan huecos en alguno de los puntos adyacentes de la red. Por cuanto la estereorregularidad del polímero sería una consecuencia de la rígida orientación de la molécula de monómero en los huecos de la especie activa, la relación entre los tamaños del anión eliminado -esto es, del volumen del hueco- y de la olefina, así como las fuerzas de atracción o repulsión que - pueden ejercerse entre ésta y los aniones próximos al defecto reticular superficial, deben ser variables fundamentales del proceso.

Con objeto de aportar nuevos datos al conocimiento de la

-razones por las cuales la polimerización es estereoespecífica y el modo como transcurren estos procesos, y persiguiendo la eliminación de todos los factores que, derivados de la heterogeneidad de la especie catalítica, puedan afectar la polimerización, nuestra atención se ha centrado en los dos sistemas que resultan del empleo de tetra-*t*óxido y tetra-*n*-butóxido de titanio como catalizadores y trietilaluminio como co-catalizador. Así pues, en nuestros sistemas catalíticos son constantes: (a) la naturaleza del metal de transición, (b) el co-catalizador y (c) la cuasihomogeneidad del medio de polimerización, quedando como únicas variables intrínsecas: (a) el tamaño del grupo unido al metal -*t*óxido o *n*-butóxido- y (b) su nucleofilia - el factor determinante de la actividad global-, aunque el paralelismo electrónico de ambos ligandos permite suponerla prácticamente constante.

Por cuanto, según se ha indicado en párrafos precedentes, la reacción entre el tetra*t*óxido (o tetrabutóxido) de titanio y el trietilaluminio puede provocar cambios notables en la naturaleza de la especie catalítica mientras la polimerización tiene lugar, se ha considerado de interés asimismo el estudio de los procesos de formación de macromoléculas en presencia de una sustancia -el anisol- que, poseyendo dos pares electrónicos no compartidos, eliminaría el exceso de trietilaluminio por formación del complejo correspondiente,



e impediría la acción continuada del co-catalizador sobre el alcóxido metálico.

Es evidente que, con independencia de los objetivos primarios ahora expuestos, la utilización de catalizadores con actividad "atenuada" podría suministrar datos de interés en relación con la síntesis de  $\alpha$ -olefinas oligómeras lineales (en  $C_8-C_{16}$ ) de gran porvenir técnico, como intermedios en la preparación de detergentes biodegradables (61).

Como monómeros objeto de estudio, se han seleccionado el estireno y la 4-vinilpiridina, muy semejantes desde el punto de vista estérico -longitudes y ángulos de enlace son comparables- pero ca cadamente distintos desde el punto de vista electrónico por cuanto la segunda posee un par de electrones no compartido sobre el nitrógeno que puede motivar un comportamiento singular de esta sustancia. Por otra parte, ambos presentan sustituyentes del enlace olefínico -grupos fenilo y 4-piridilo, respectivamente- lo bastante voluminosos para poner de manifiesto las posibles relaciones existentes entre el tamaño del monómero y la magnitud del hueco del centro activo.

De la naturaleza y cantidad de polímero obtenido en ambos casos con los citados sistemas catalíticos cabría deducir si la estereorregularidad se debe a una rígida orientación de la molécula de monómero en los huecos disponibles de la superficie del catalizador. En efecto, cavidades de pequeño tamaño -las que podrían producirse en el caso del tetratóxido de titanio- que obligasen a la molécula de alqueno a situarse siempre del mismo modo, podrían motivar la obtención de polímeros estéricamente ordenados; por el contrario, huecos excesivamente grandes en relación con las dimensiones del monómero, -los resultantes de la salida de aniones tetrabutóxido- permitirían tan variadas orientaciones de su molécula en ellos que po-

dría originarse polímero atáctico aun a través de un mecanismo inicialmente estereoespecífico.

Entre las variables externas, capaces de ejercer asímismo una influencia decisiva en los procesos de polimerización, es preciso considerar las proporciones molares relativas catalizador/co-catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción. De las dos primeras podría depender la intensidad del ataque del alquilaluminio al alcóxido de titanio y, por consiguiente, al número de centros activos formados; el tiempo podría condicionar la evolución de dichos centros activos (50), la aparición de reacciones secundarias con superior período de inducción, etc.

De las consideraciones anteriores surge el siguiente plan de trabajo como consecuencia inmediata:

1. Estudio de la polimerización de estireno y de 4-vinilpiridina con los sistemas catalíticos ya indicados con diferentes proporciones molares catalizador/co-catalizador (1:2, 1:3 y 1:4) y a distintas temperaturas (50, 90 y 110°) y tiempos de reacción (6 y 9 horas).

2. Estudio de los mismos procesos previa eliminación del exceso de trietilaluminio por adición de una sustancia nucleófila capaz de coordinarlo (anisol).

3. Caracterización de los polímeros que pueden sostenerse, tanto por vía viscosimétrica como röntgenográfica, con objeto de establecer sus grados de cristalinidad, sus magnitudes moleculares, medias, etc.

4. Estudio cinético de la polimerización utilizando el monómero y el sistema catalítico que los estudios previos señalen como

no más adecuados.

Los datos que puedan obtenerse de las investigaciones - programadas en los apartados 1, 2 y 3, podrían permitir un dictamen acerca de la influencia del tamaño de los ligandos del catalizador en el curso y estereoselectividad de la reacción, así como de la intervención que un par electrónico no compartido del monómero puede tener en el proceso. Por otra parte, el empleo de un segundo co-catalizador nucleófilo, el anisol, podría facilitar información valiosa acerca de la evolución con el tiempo de la actividad de los centros activos. Las mutaciones de la especie catalítica serían deducibles asimismo del estudio cinético del proceso -como se plantea en - el apartado 4- que, por otra parte, habrá de suministrar datos acerca de la coexistencia con la principal de reacciones secundarias competitivas, etc.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las experiencias de polimerización exigidas por nuestro estudio se han realizado preferentemente con estireno y 4-vinilpiridina como monómeros, frente a los sistemas catalíticos integrados - por trietilaluminio y los catalizadores cuyas magnitudes características se recogen en la tabla siguiente:

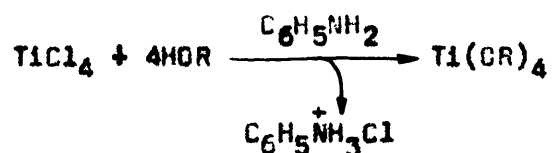
Catalizador	Metal		Ligando orgánico Radio medio (Å)
	Radio (Å)	E. ioniz. Kcal/mol)	
$Ti(OC_2H_5)_4$	0,66	157	3
$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	0,68	157	4,3

Las diferencias que existen entre las magnitudes de ambos aniones es suficiente para obtener consecuencias acerca de su influencia en la actividad y en la estereoselectividad de los sistemas catalíticos que integran dichos compuestos.

#### A. Síntesis de catalizadores.

El óxido y el n-butóxido de titanio se han obtenido en condiciones muy satisfactorias por reacción de tetracloruro de tita-

nio con etanol o n-butanol anhidros, respectivamente, en presencia de anilina para fijar el ácido clorhídrico que se desprende.



Las dificultades que presenta el método de Bischoff y - Adkins (62) -reacción del halogenuro de titanio con los alcóxidos el calinos correspondientes en solución alcohólica- en cuanto a la sepa ración del cloruro sódico formado, motiva que el rendimiento global sea bajo (nunca superior al 25 por ciento); por otra parte, el proce dimiento descrito por Nelles (63) en la bibliografía de patentes - -reacción del cloruro metálico con el alcohol respectivo en presen- cia de amoníaco- tampoco conduce a resultados satisfactorios.

Según la técnica que se describe en este trabajo -empleo de alcohol/benceno como disolvente y fijación del hidrácido halogena do con una base orgánica- se obtienen rendimientos superiores al 80 por ciento en alcóxidos de titanio de pureza elevada.

## B. Experiencias de polimerización.

### 1. Empleo de estireno como monómero.

La primera serie de experiencias de polimerización de ésa- ta olefina se han realizado con el sistema catalítico tetraetóxido de titanio - trietilaluminio, en tolueno como disolvente, a temperatu- ras de 50, 90 y 110°, y tiempos de reacción de 6 y 9 horas. Con el ob

jetivo de estudiar la posible creación de centros activos en función de la concentración de co-catalizador, se han realizado ensayos con relaciones molares  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OR})_4$  variables entre 4 y 2; por otra parte, la influencia del trietilaluminio en exceso en los procesos de polimerización se ha determinado conduciendo experiencias paralelas a las anteriores en las que el co-catalizador remanente se elimina antes de la adición del monómero por coordinación con anisol.

En todos los casos se obtiene una sustancia macromolecular que, sometida a tratamientos sucesivos con metanol, acetona y etilmetilcetona (50) se desdobra en tres fracciones de poliestireno no cristalino como se deduce de su análisis por difracción de rayos X.

La influencia de la proporción molar relativa co-catalizador/catalizador -que designaremos en lo sucesivo por "fracción molar"- en la cantidad de polímero total obtenido, depende de la temperatura y, en menor grado, del tiempo de polimerización. Si a 50° (figs. 31 y 32) se observan conversiones relativamente bajas -inferiores al 40 por ciento-, a 90° la variación se hace casi lineal y a 110° invierte su sentido cuando el tiempo de reacción es de 6 horas.

Por otra parte, el modo de actuación del anisol depende asimismo -muy estrechamente- de la temperatura de trabajo. Si a 50° (fig. 33) ejerce una marcada acción inhibitoria, a 110° (fig. 35) la cantidad de polímero total formado crece con su presencia; su influencia a 90° (fig. 34) es de escasa importancia y la cantidad de polímero obtenido no difiere en exceso de la resultante en las experiencias llevadas a cabo sin dicha sustancia.

Cuando se compara el polímero resultante en ensayos conducidos con el mismo tiempo de reacción, se observa que, a 6 horas,

la relación conversión/temperatura es prácticamente lineal cualquiera que sea la fracción molar, tanto en ausencia de anisol (fig. 36) como en presencia de esta sustancia (fig. 37). Para períodos de reacción más prolongados -9 horas- la variación es también lineal si la razón molar es igual o inferior a 3:1 (fig. 38); cuando el exceso de trietilaluminio es grande -relación 4:1- éste ejerce una acción inhibidora de la polimerización ya a temperaturas de 90° -a partir de la cual la cantidad de polímero obtenido se mantiene constante-, efecto que desaparece si dicho exceso se elimina por coordinación con anisol (fig. 39).

A efectos de una discusión ulterior sobre el posible curso de los procesos en los que se origina el polímero que nos ocupa, es interesante destacar que la fracción atáctica de mayor magnitud molecular -insoluble en metanol y acetona y soluble en etilmetilcetona- -varía asimismo de modo lineal con la temperatura con independencia del tiempo de polimerización (fig. 40) si, operando en un exceso moderado de trietilaluminio -razón molar 2:1-, no aparecen fenómenos de inhibición debidos a éste. Por cuanto la cantidad de co-catalizador utilizado es relativamente pequeña, su eliminación con anisol modifica la conversión en un 10-20 por ciento, aproximadamente, pero no introduce variación alguna en el hábito de las curvas representativas del fenómeno.

El comportamiento del estireno frente al sistema catalítico co tetrá-n-butóxido de titanio/trietilaluminio coincide en sus aspectos esenciales con el descrito en párrafos precedentes.

La variable más decisiva del fenómeno es también la proporción molar co-catalizador/catalizador y, como en el caso anterior, su influencia depende de la temperatura y del tiempo, por este orden. La

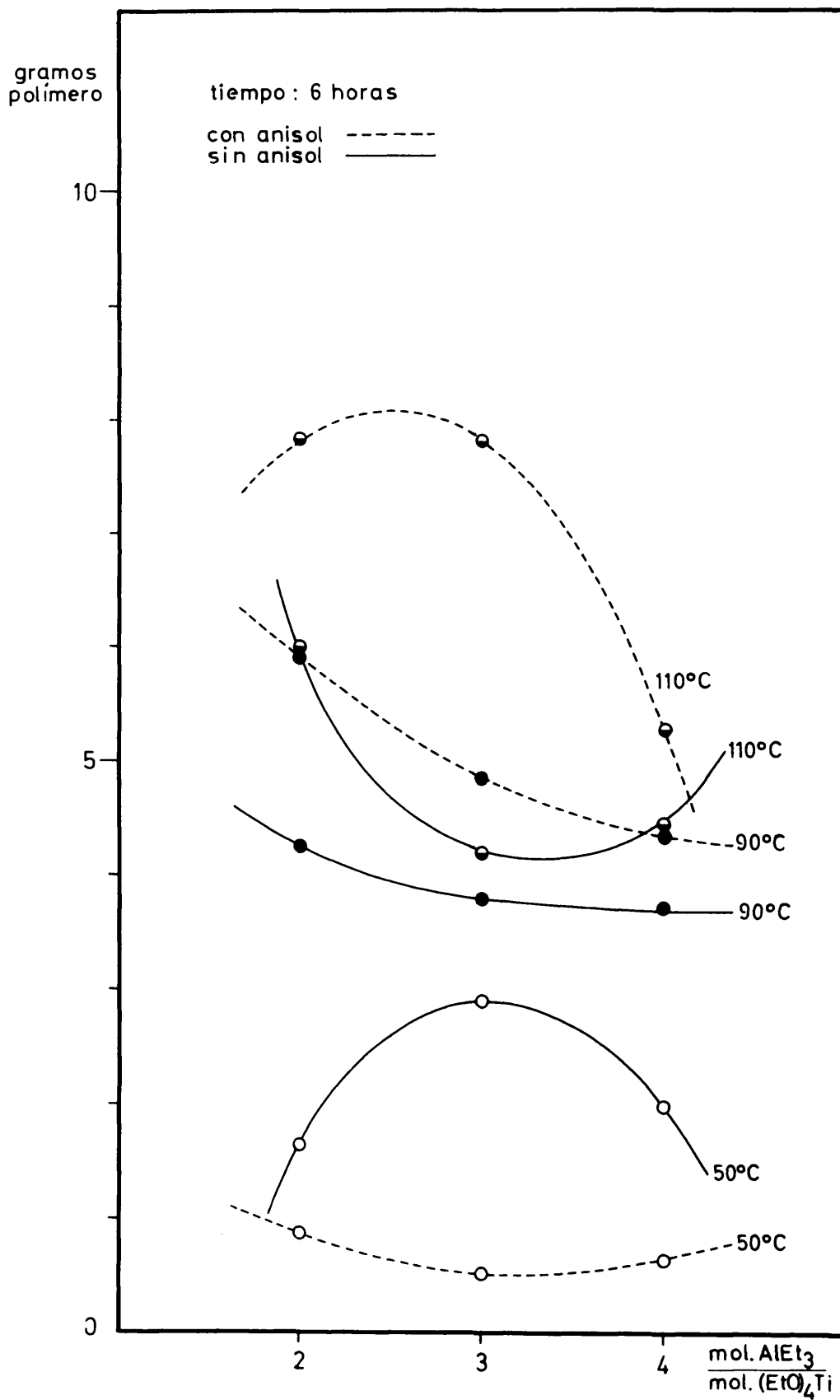
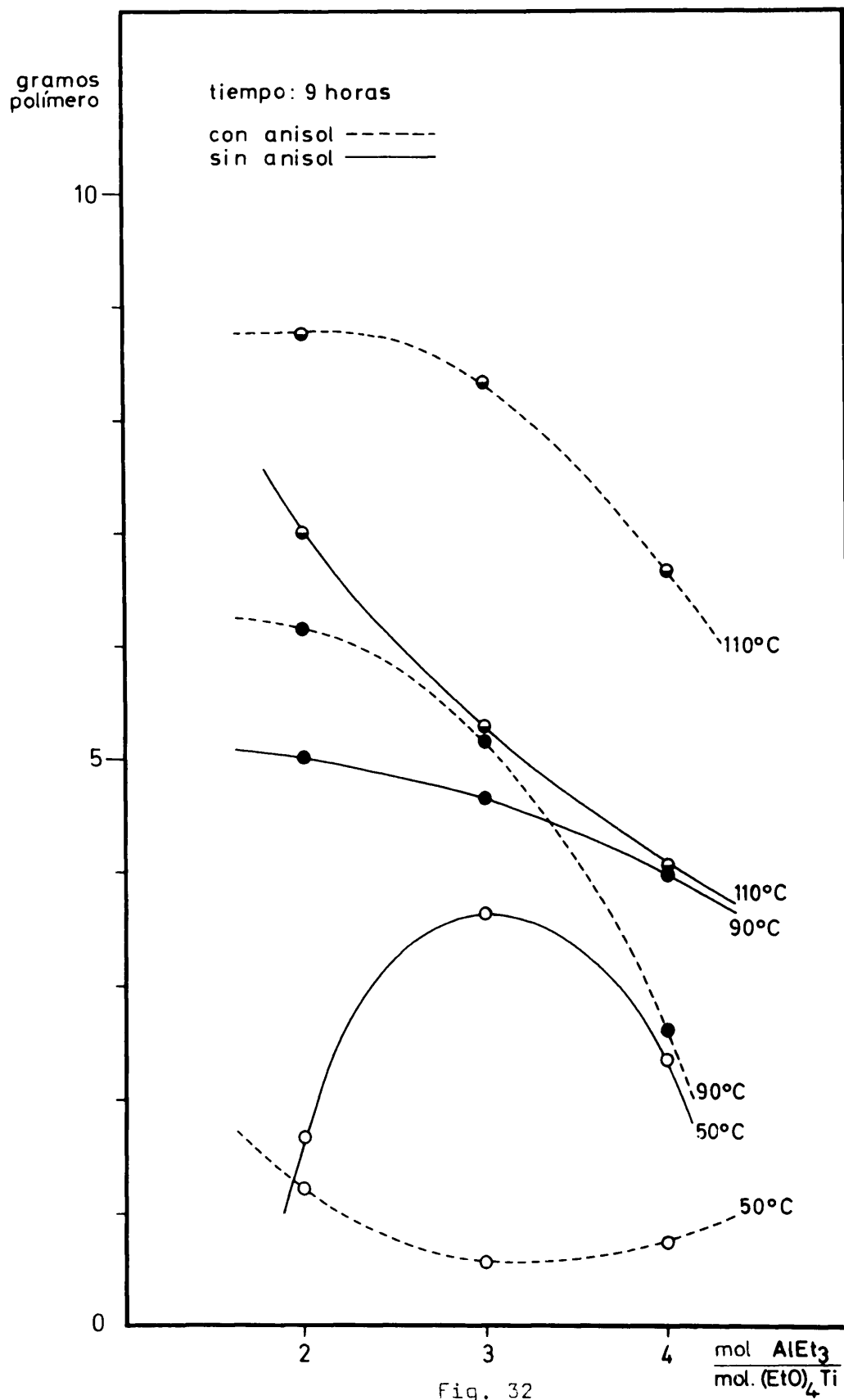


Fig. 31



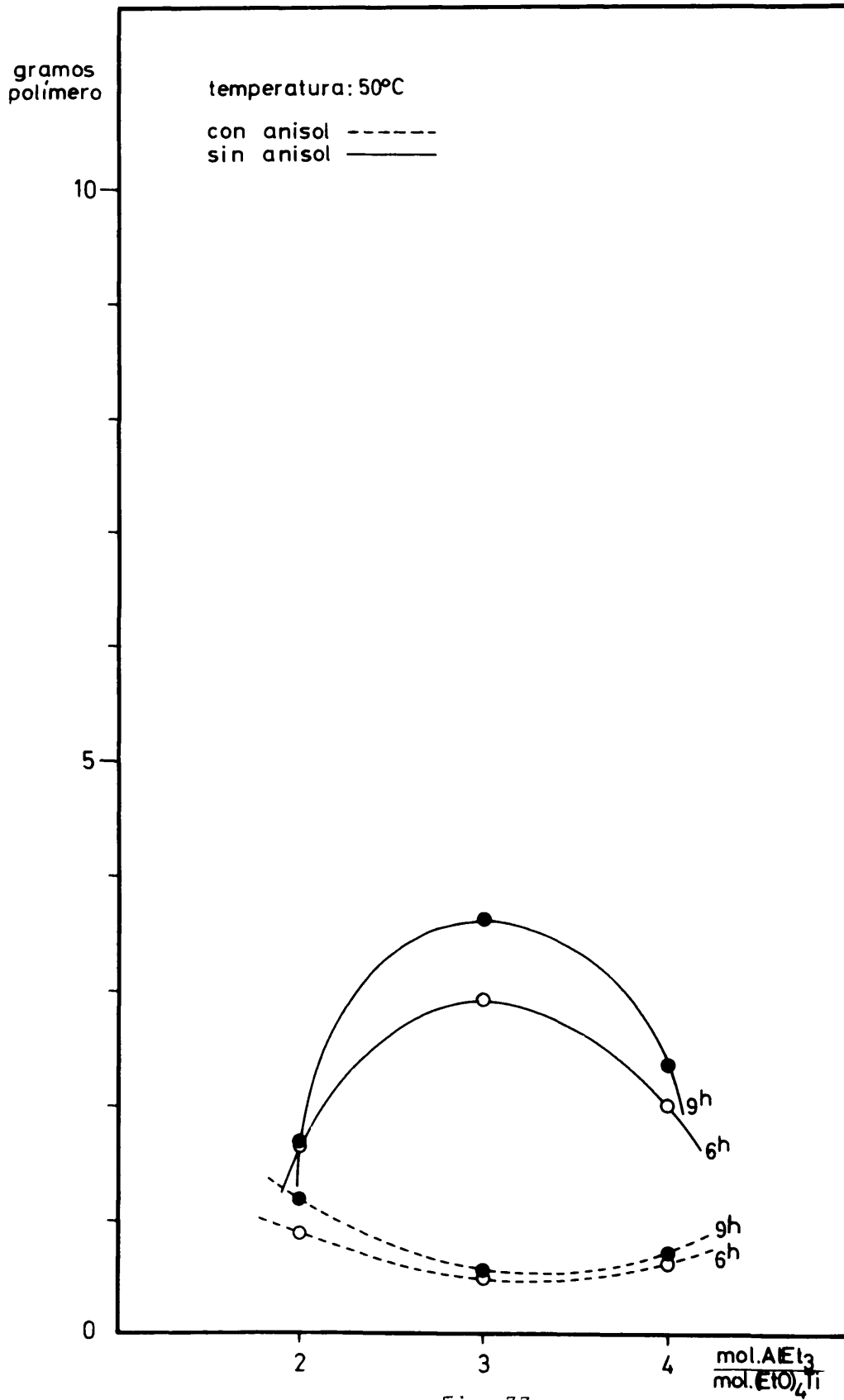


Fig. 33

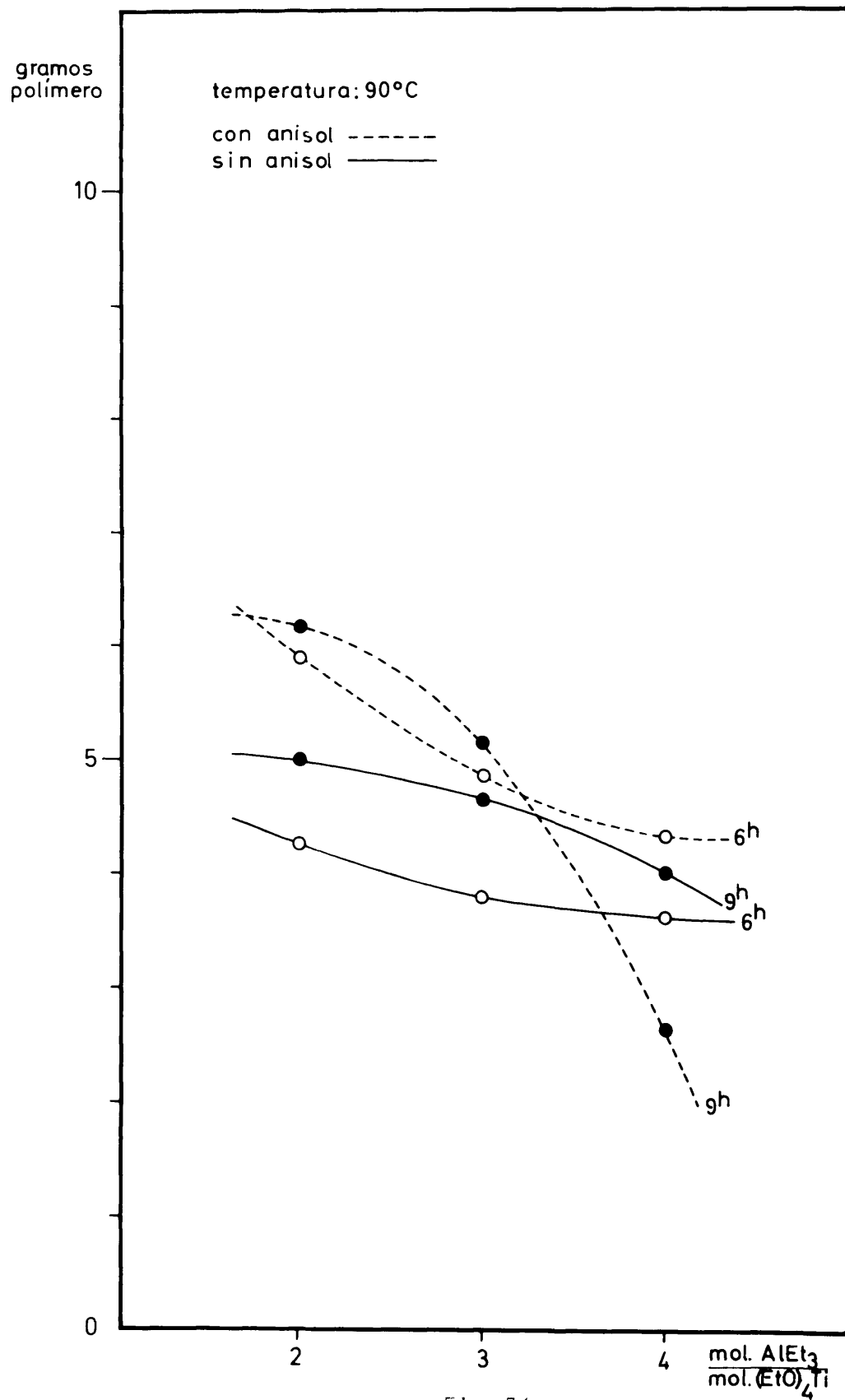


Fig. 34

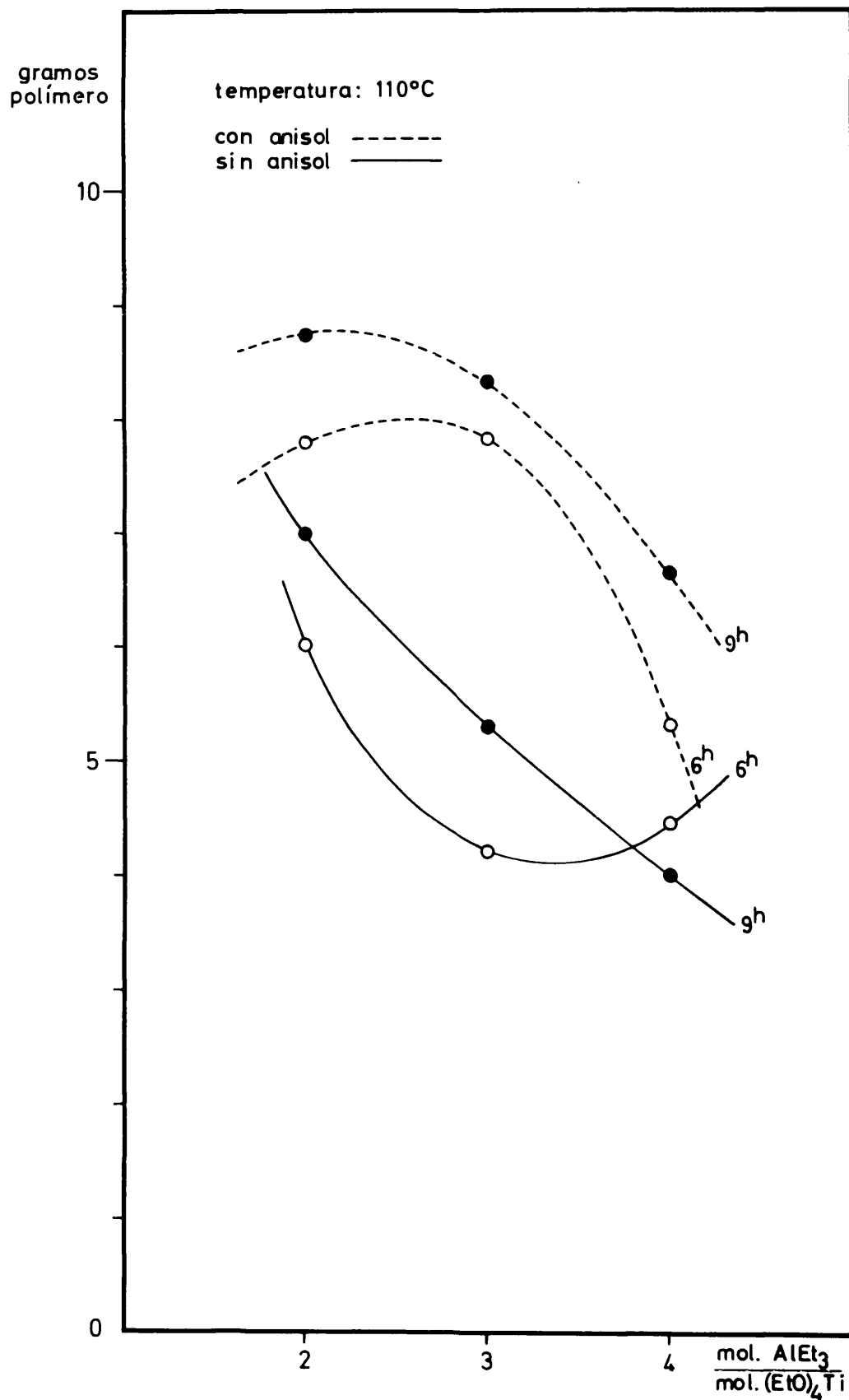
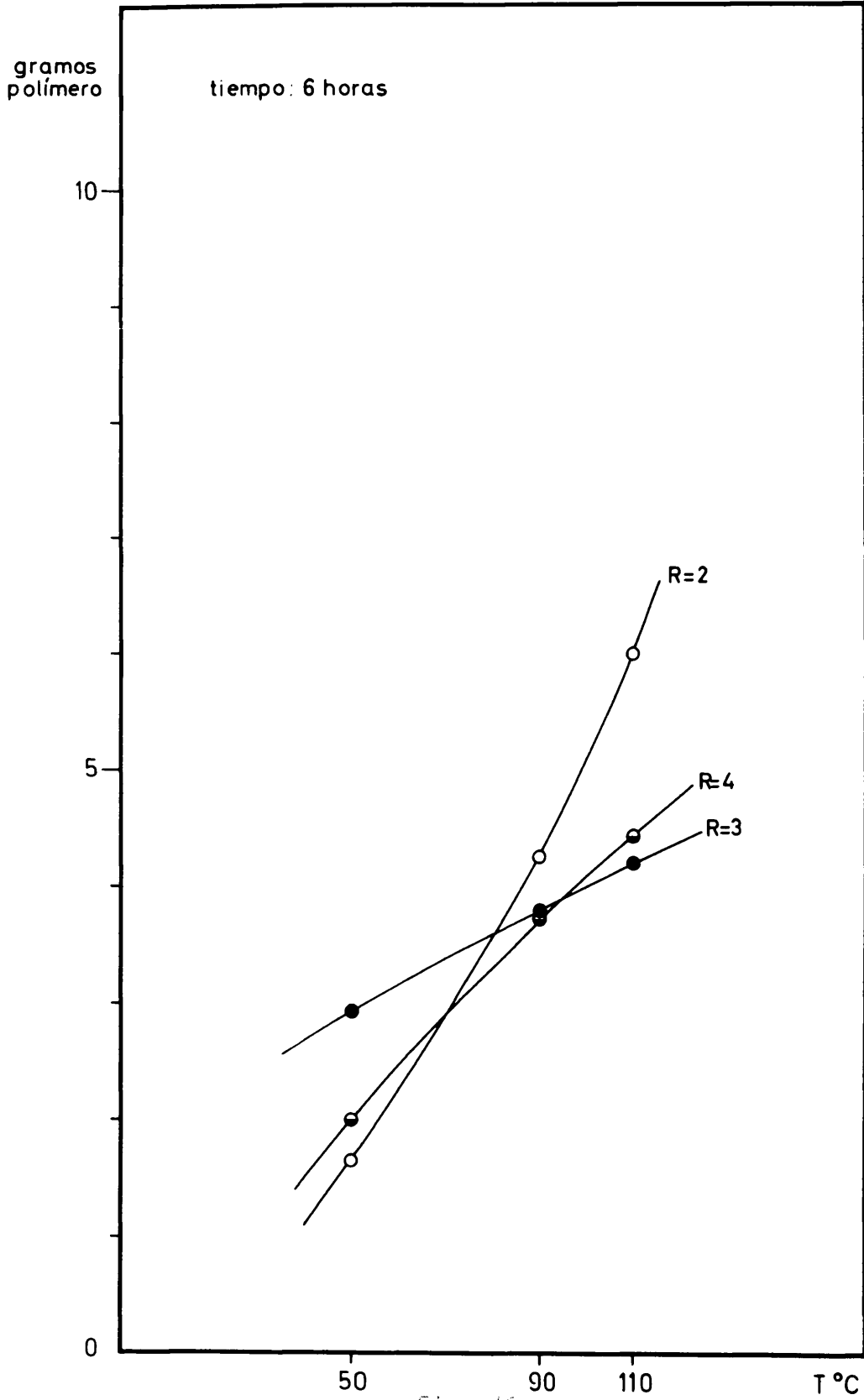


Fig. 35



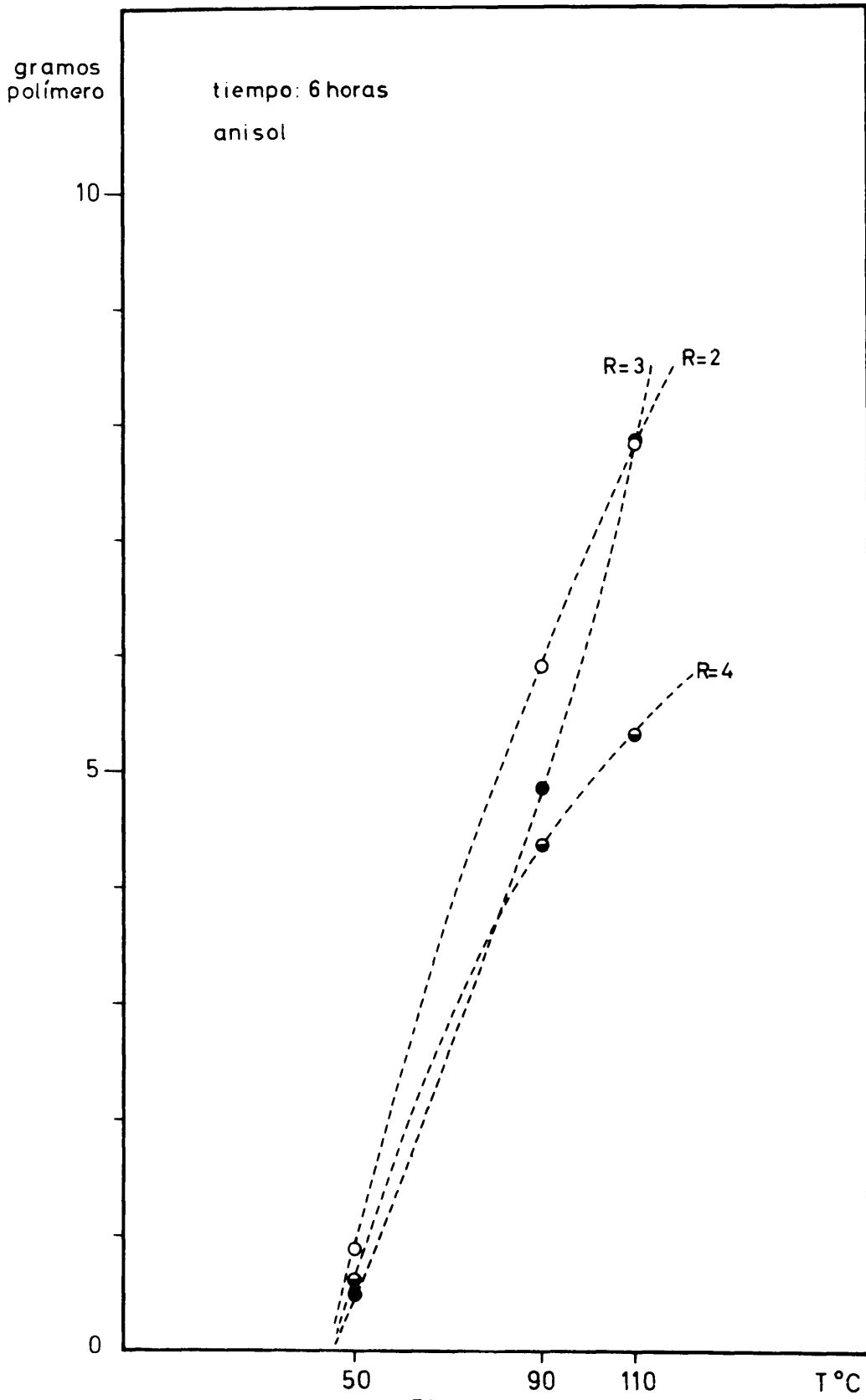
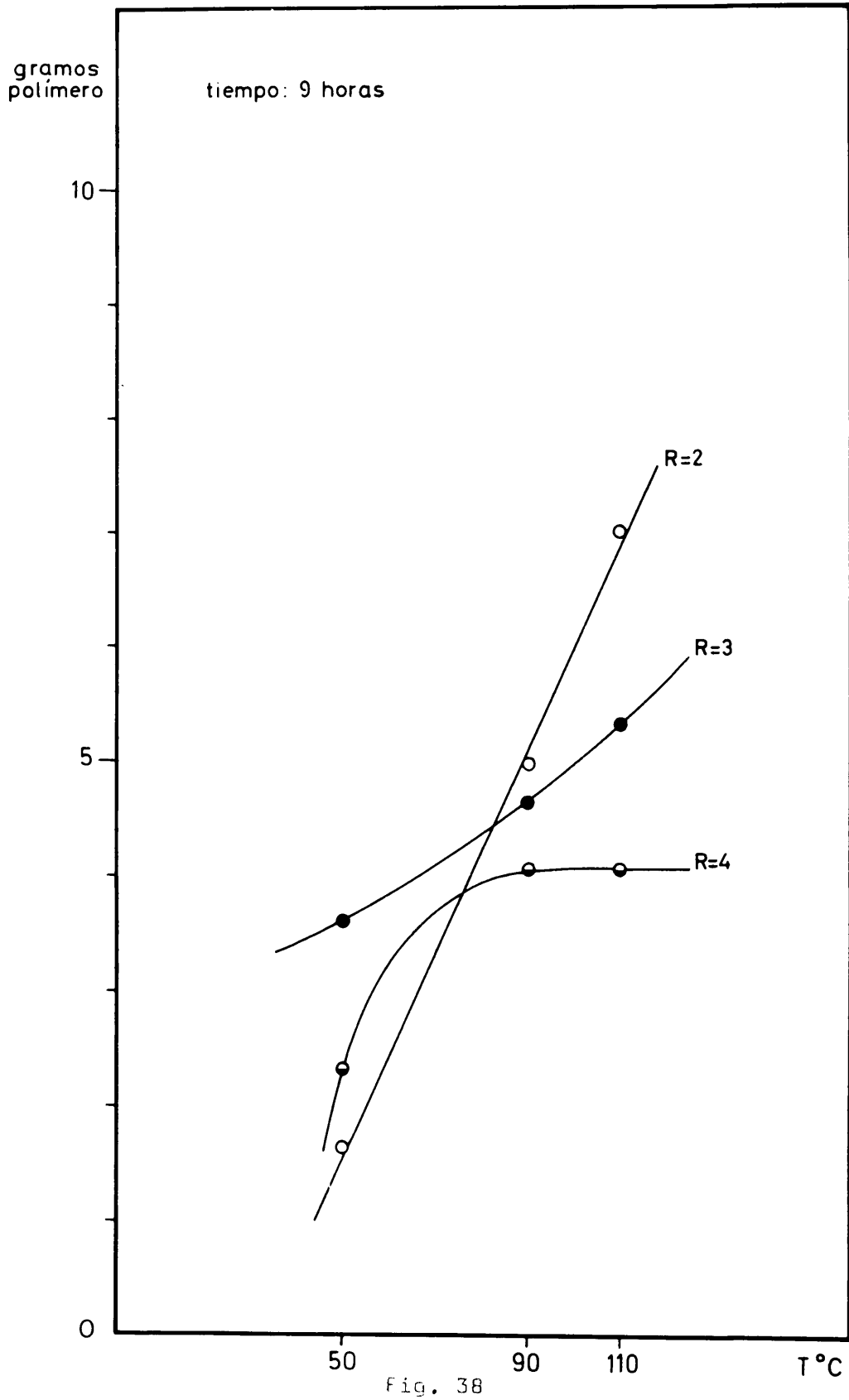
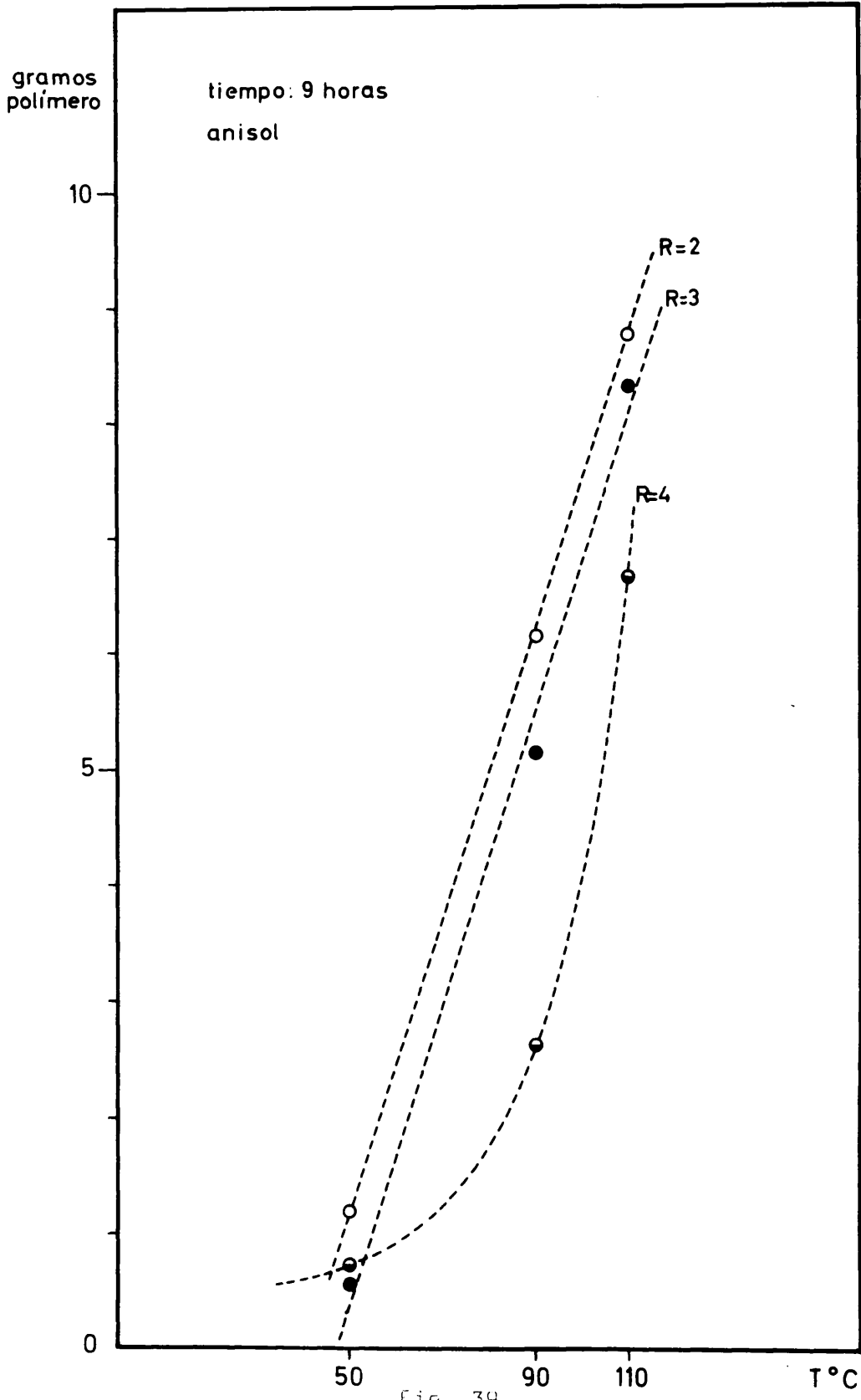


Fig. 37





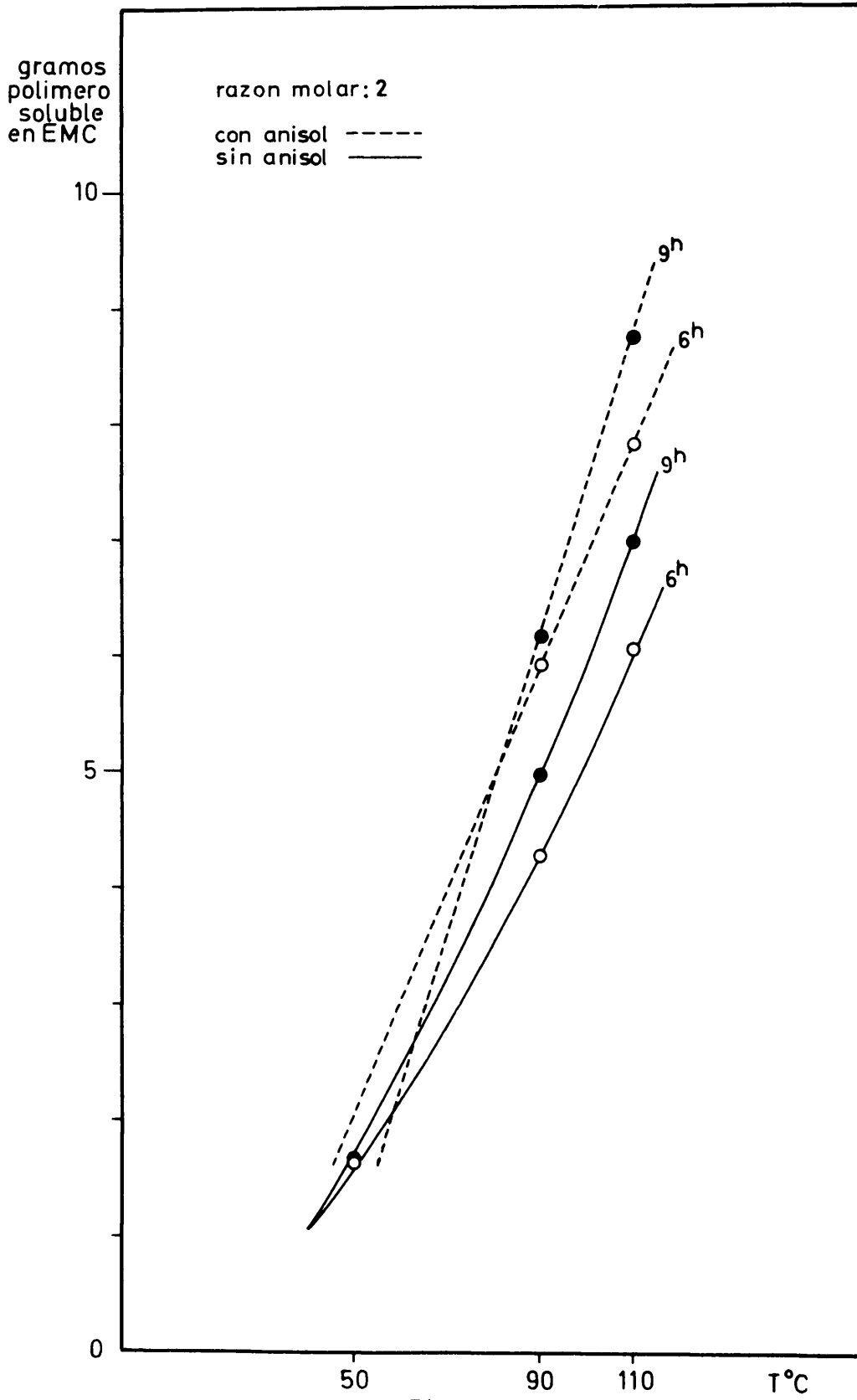


Fig. 40

conversión crece o decrece de modo uniforme con la fracción molar (figs. 41 y 42) sin que, a diferencia de lo observado con el sistema  $Ti(OC_2H_5)_4/Al(C_2H_5)_3$ , el valor 3 suponga un máximo o un mínimo en las curvas de variación correspondientes. A tiempos de polimerización de 6 horas (fig. 41) un exceso de trietilaluminio favorece la formación de polímero a bajas temperaturas y la inhibe para valores superiores de ésta (90 y 110°); esta mismo tipo de acción se ejerce asimismo a 9 horas (fig. 42). La eliminación de dicho exceso por coordinación con anisól motiva una disminución de rendimiento a temperaturas bajas y un aumento del mismo cuando ésta se eleva.

El examen de las isotermas de reacción (figs. 43, 44 y 45) revela que, a temperatura constante, la conversión varía casi linealmente con la fracción molar, aumentando a 50° (fig. 43) y disminuyendo a 90 y 110° (figs. 44 y 45). A estas temperaturas, el exceso de trietilaluminio actúa como inhibidor de polimerización, — mientras que a 50° debe intervenir muy activamente en el proceso directo por cuanto su eliminación hace descender el rendimiento (fig. 43).

En lo que se refiere a la influencia de la temperatura, la cantidad de polímero aumenta con ésta, cualquiera que sea la fracción molar inicial, el exceso de trietilaluminio presente y el tiempo de reacción. Es interesante destacar que, en los dominios de tiempo estudiados —6 y 9 horas— la conversión crece tanto más rápidamente cuanto menor es la fracción molar (figs. 46 y 48) de modo que, un exceso de co-catalizador retarda el proceso de polimerización tanto más eficazmente cuanto más elevada es la temperatura. Cuando el trial

quilaluminio remanente se elimina por coordinación con anisol desaparece la citada influencia -como era previsible- y las curvas representativas cada uno de los procesos son casi rectas paralelas, -dentro del error experimental (figs. 47 y 49).

Por último si representa la cantidad de polímero insoluble en metanol y acetona y soluble en etilmetilcetona -la fracción atáctica de peso molecular medio más elevado- a distintas temperaturas, vemos que éste es independiente del tiempo de reacción: las curvas correspondientes a 6 como a 9 horas son paralelas y muy próximas que se transforman en la misma recta si no existe co-catalizador en exceso (fig. 50).

. . .

Los resultados obtenidos pueden ser interpretados de modo satisfactorio si se admite que la formación de poliestireno -atáctico en todas las experiencias realizadas- se origina por yuxtaposición de distintos mecanismos de polimerización cuya contribución relativa varía con la naturaleza del catalizador utilizado:

a) Un mecanismo inicialmente estereoespecífico -del tipo preconizado por Cosse (35)- que predomina cuando la temperatura de polimerización es baja y el volumen de anión del catalizador no excede en mucho al propio del monómero.

b) Un mecanismo de tipo aniónico, cuyo origen sería la acción del triisquilaluminio sobre el alqueno -análoga a la que se ejerce en la síntesis de  $\alpha$ -olefinas de Ziegler (64) o en la formación de altos polímeros según Robinson (13)- que se inhibe cuando el

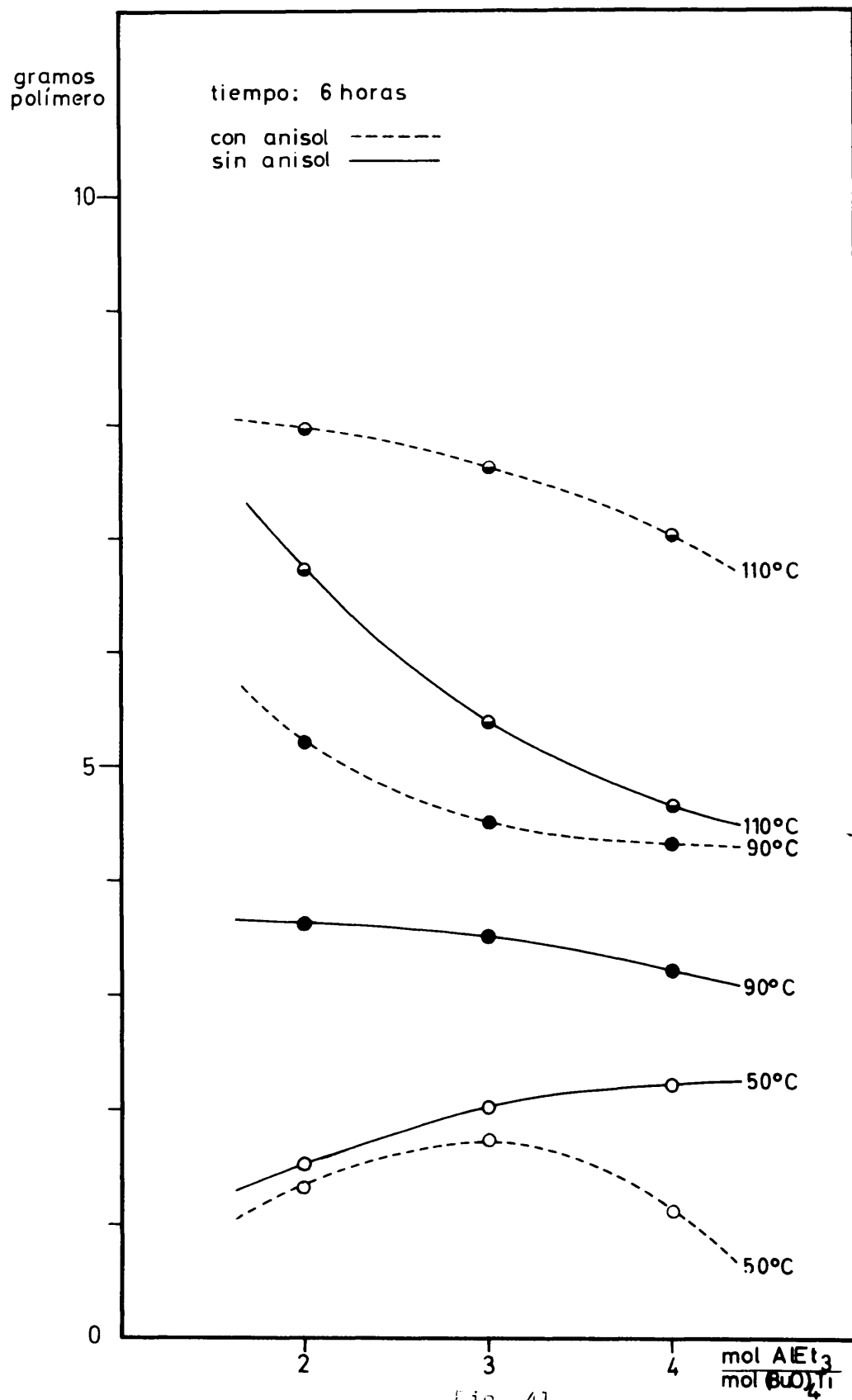
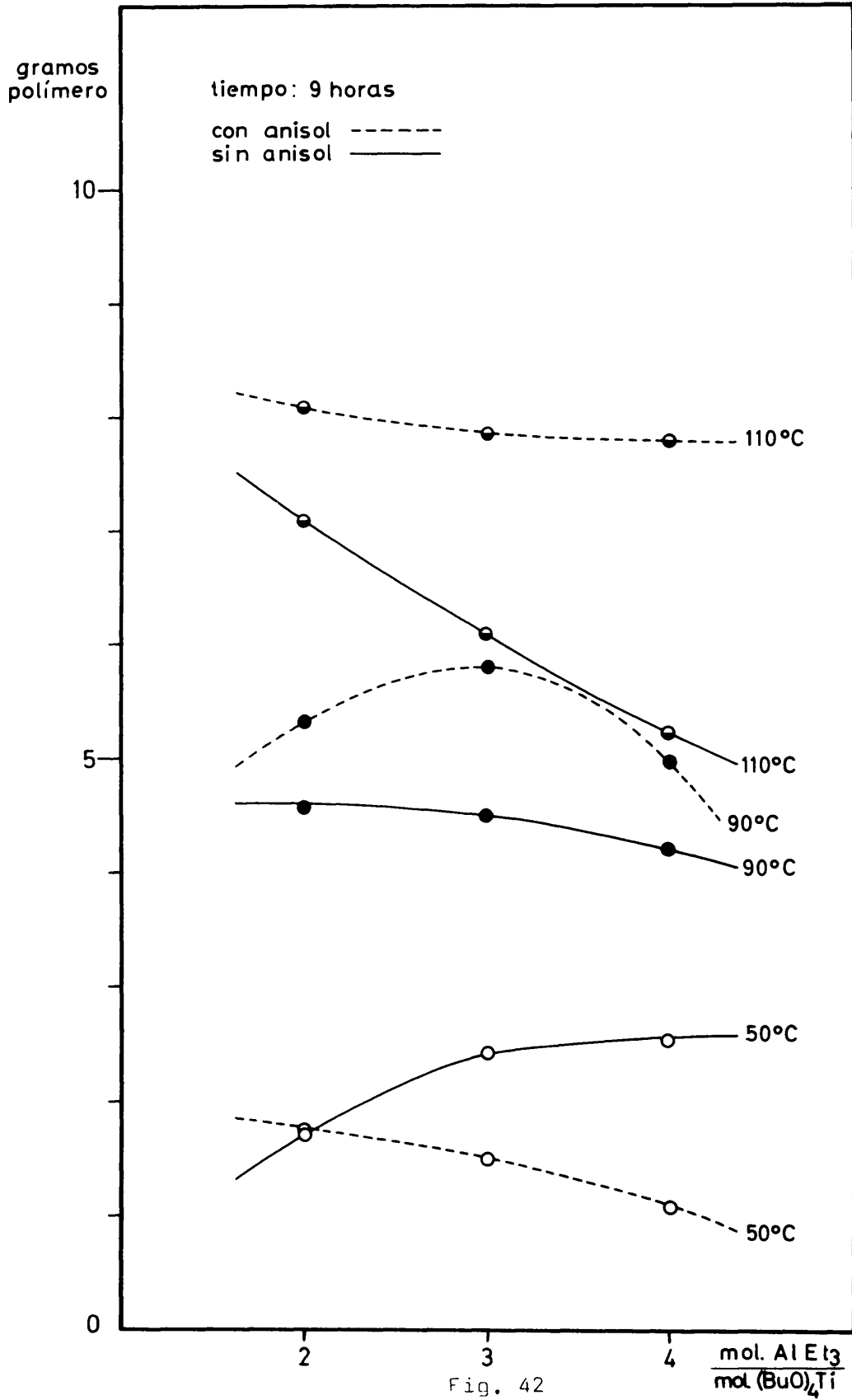
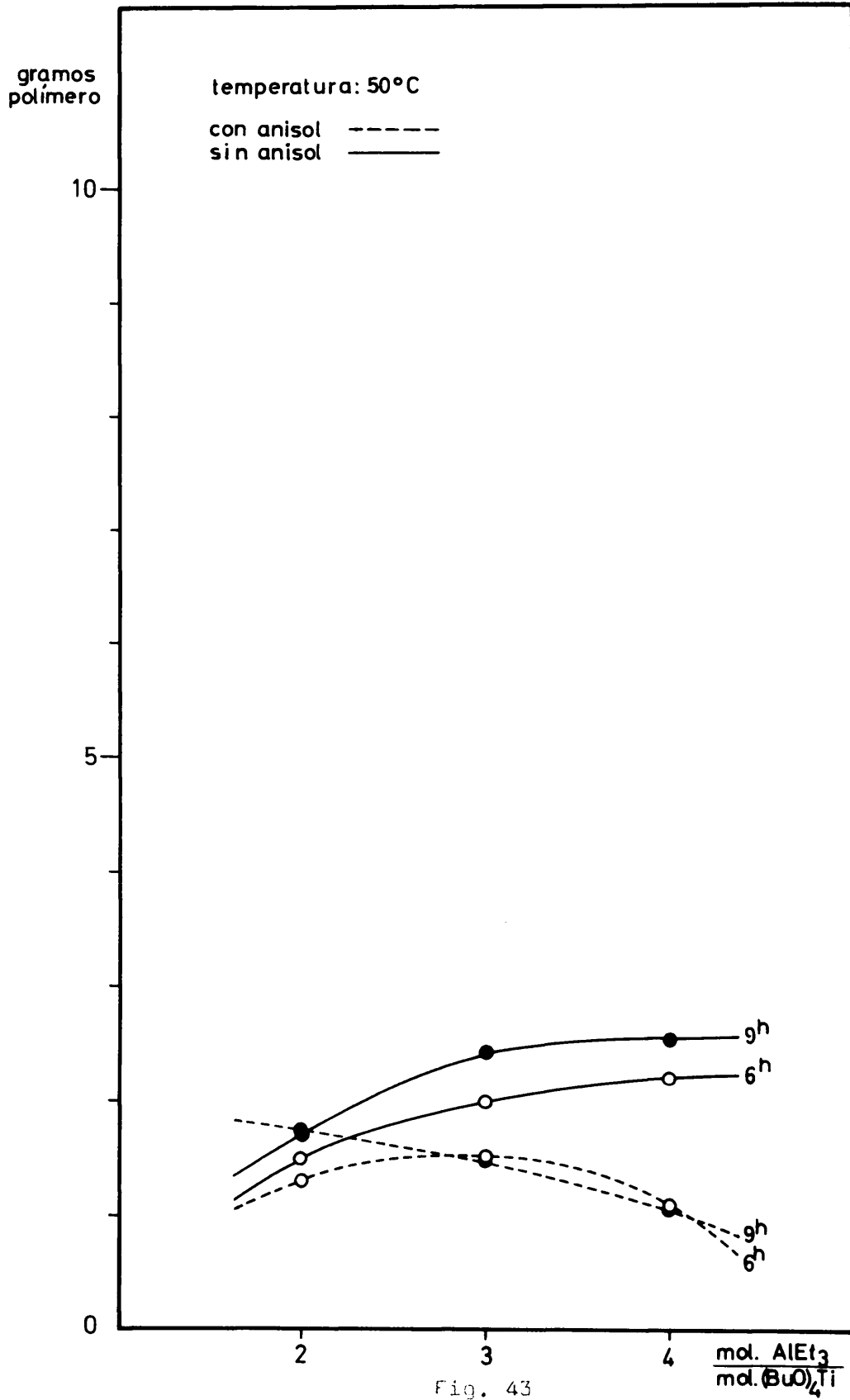
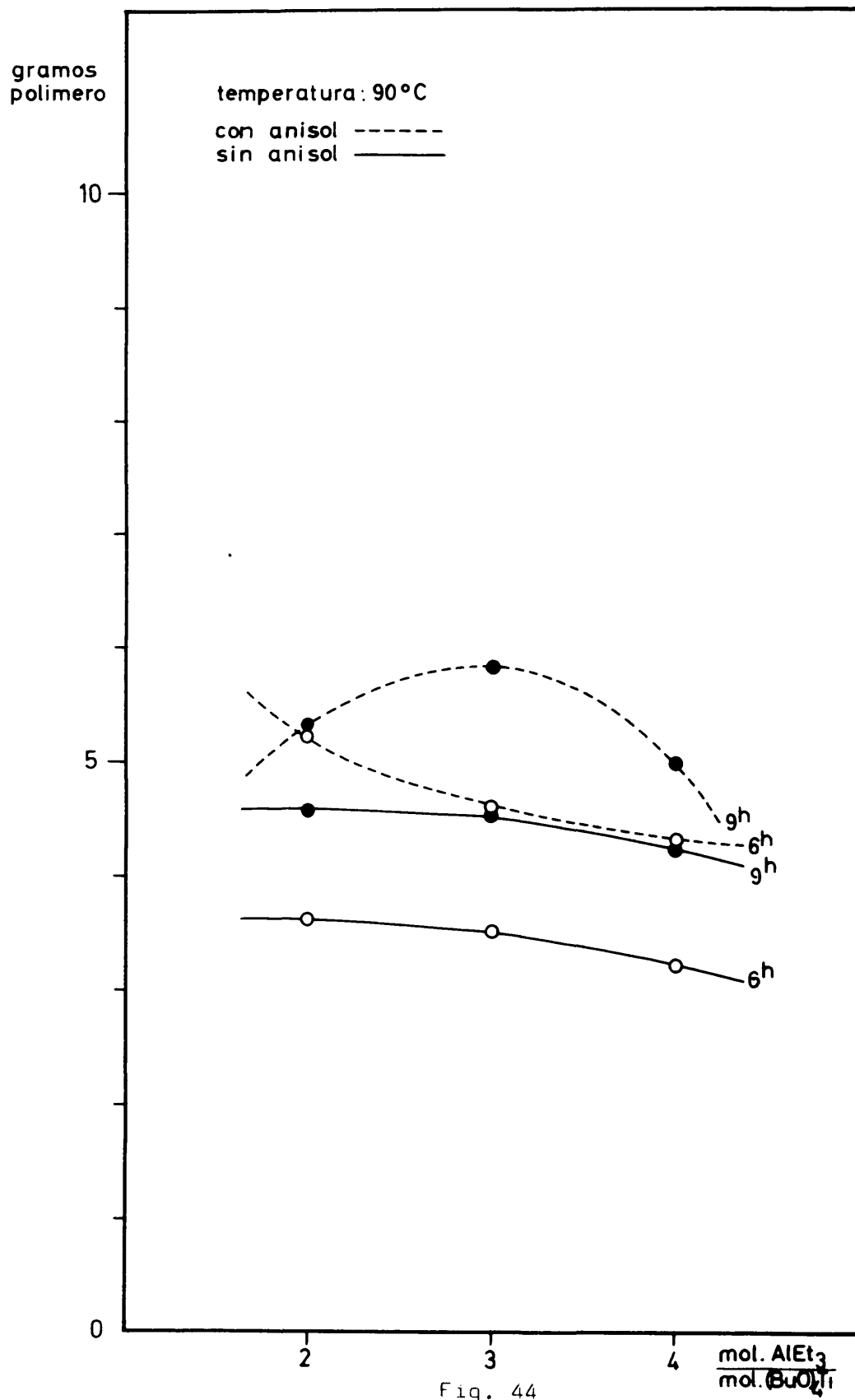
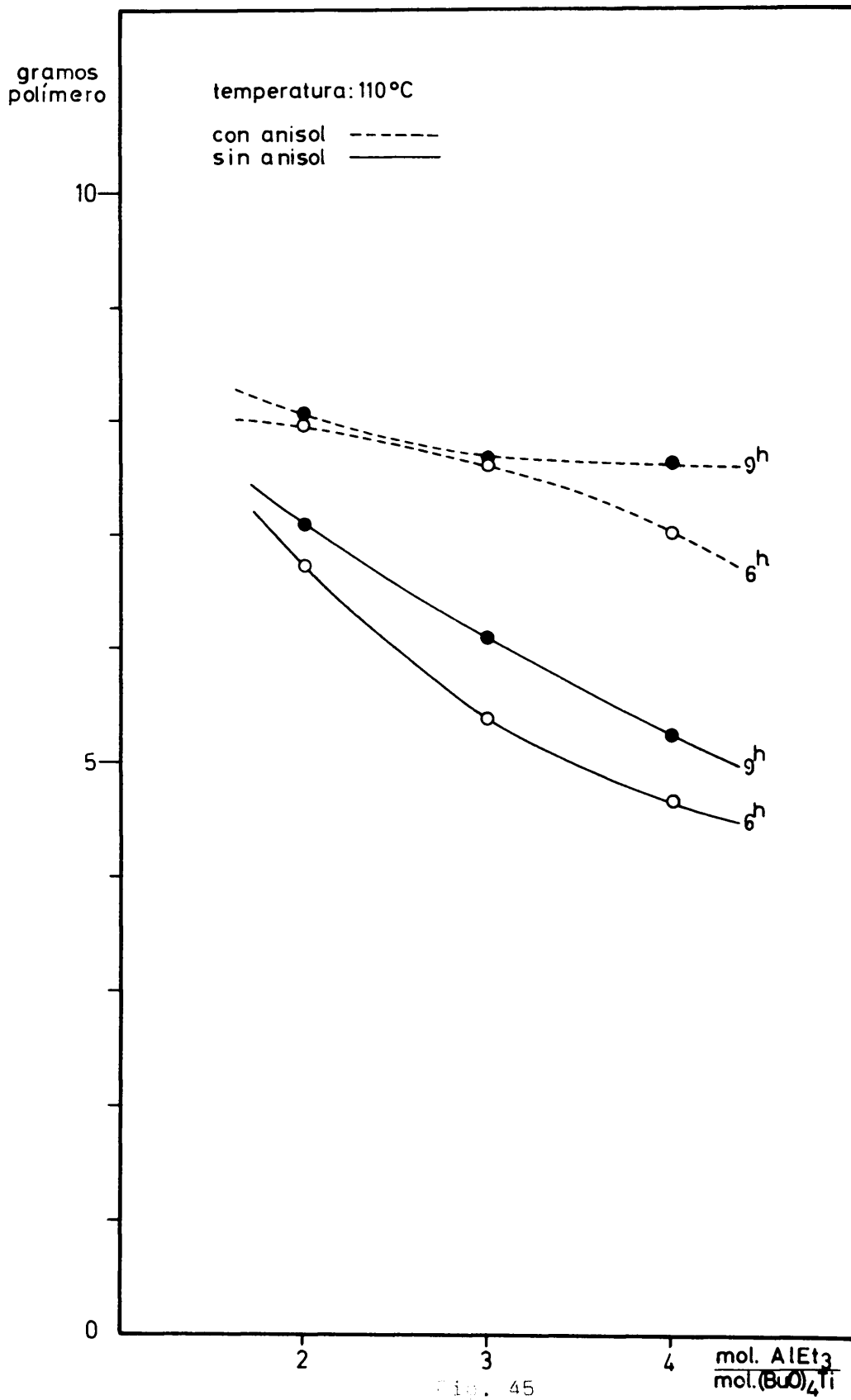


Fig. 41









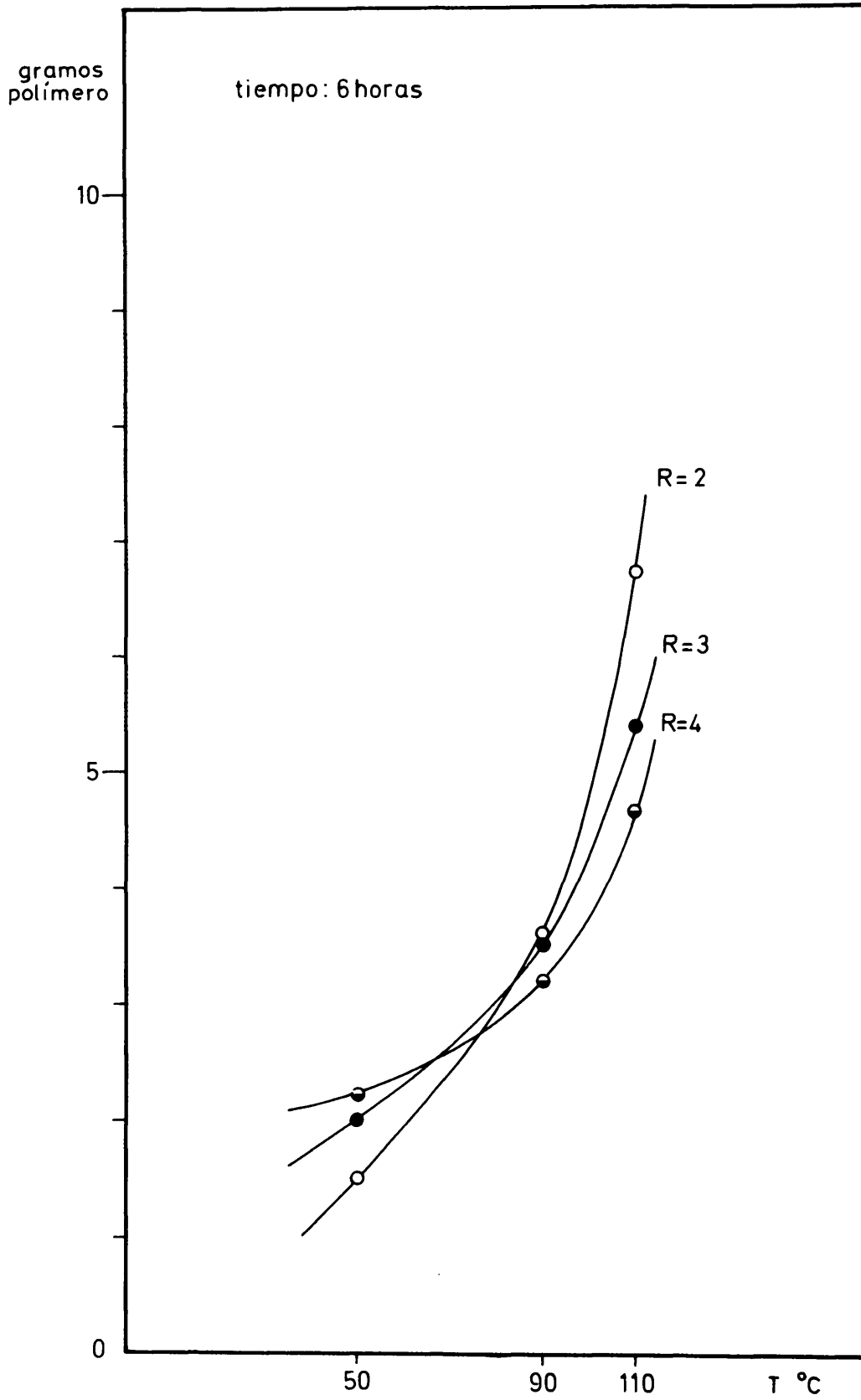


Fig. 46

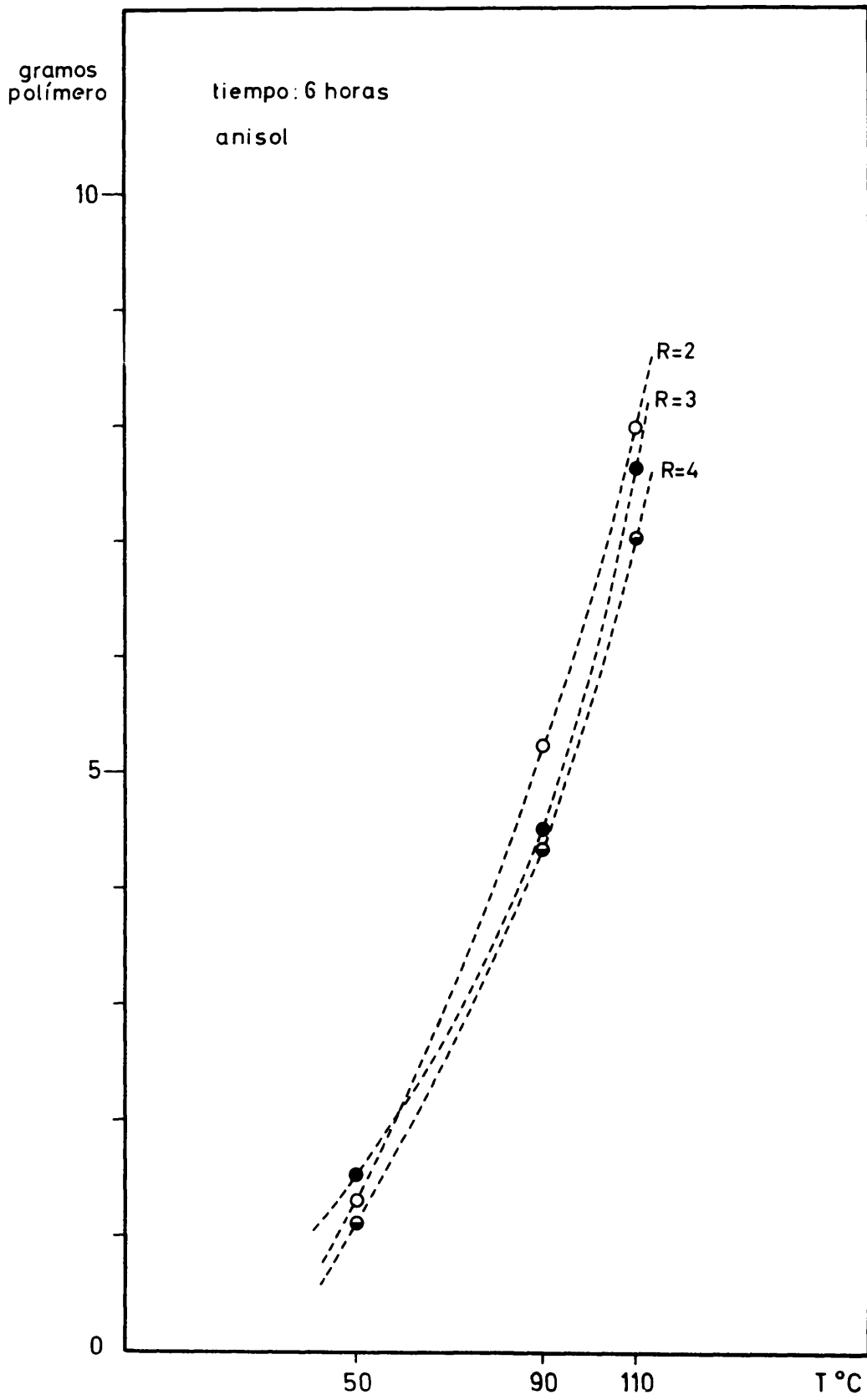


Fig. 47

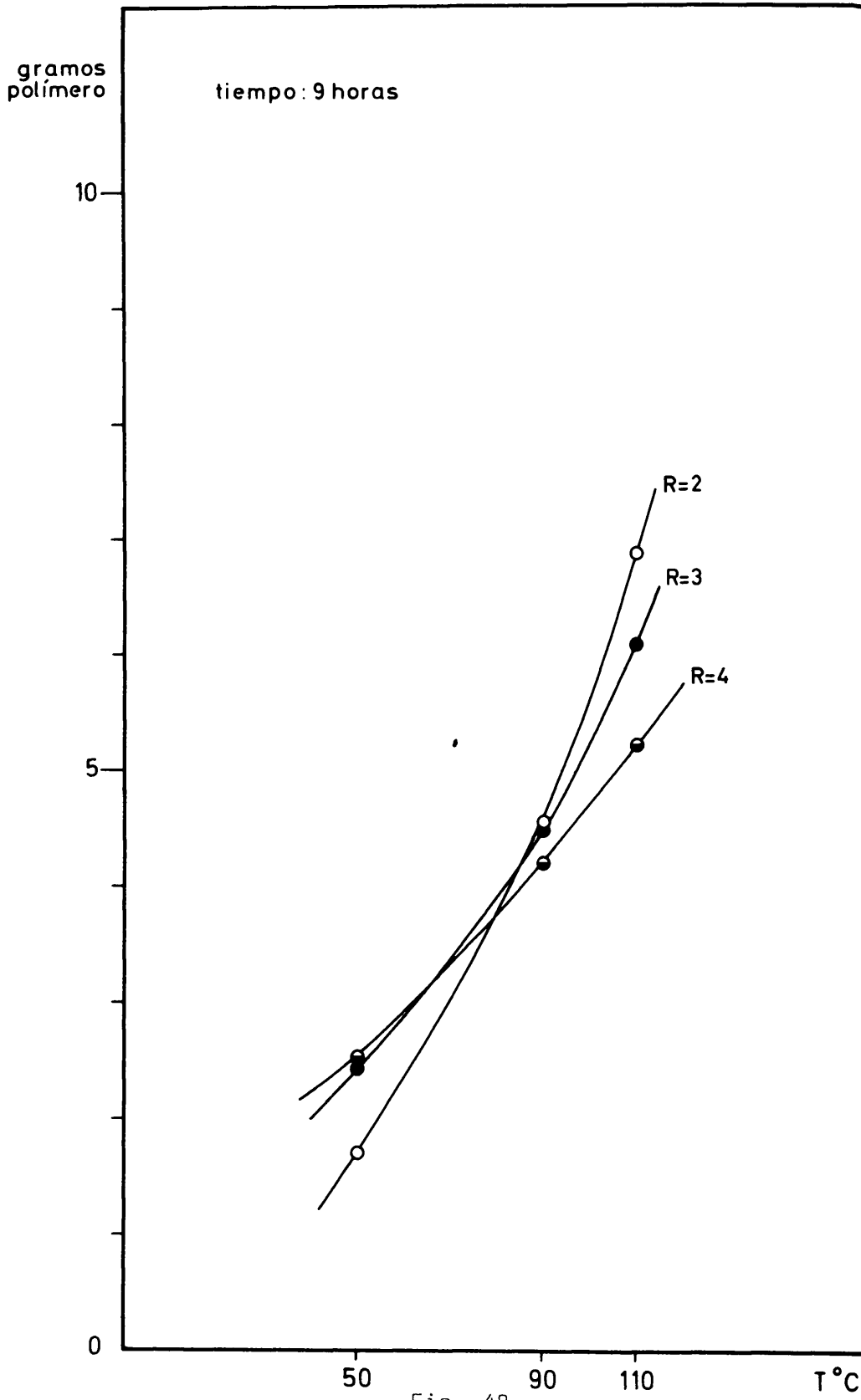


Fig. 48

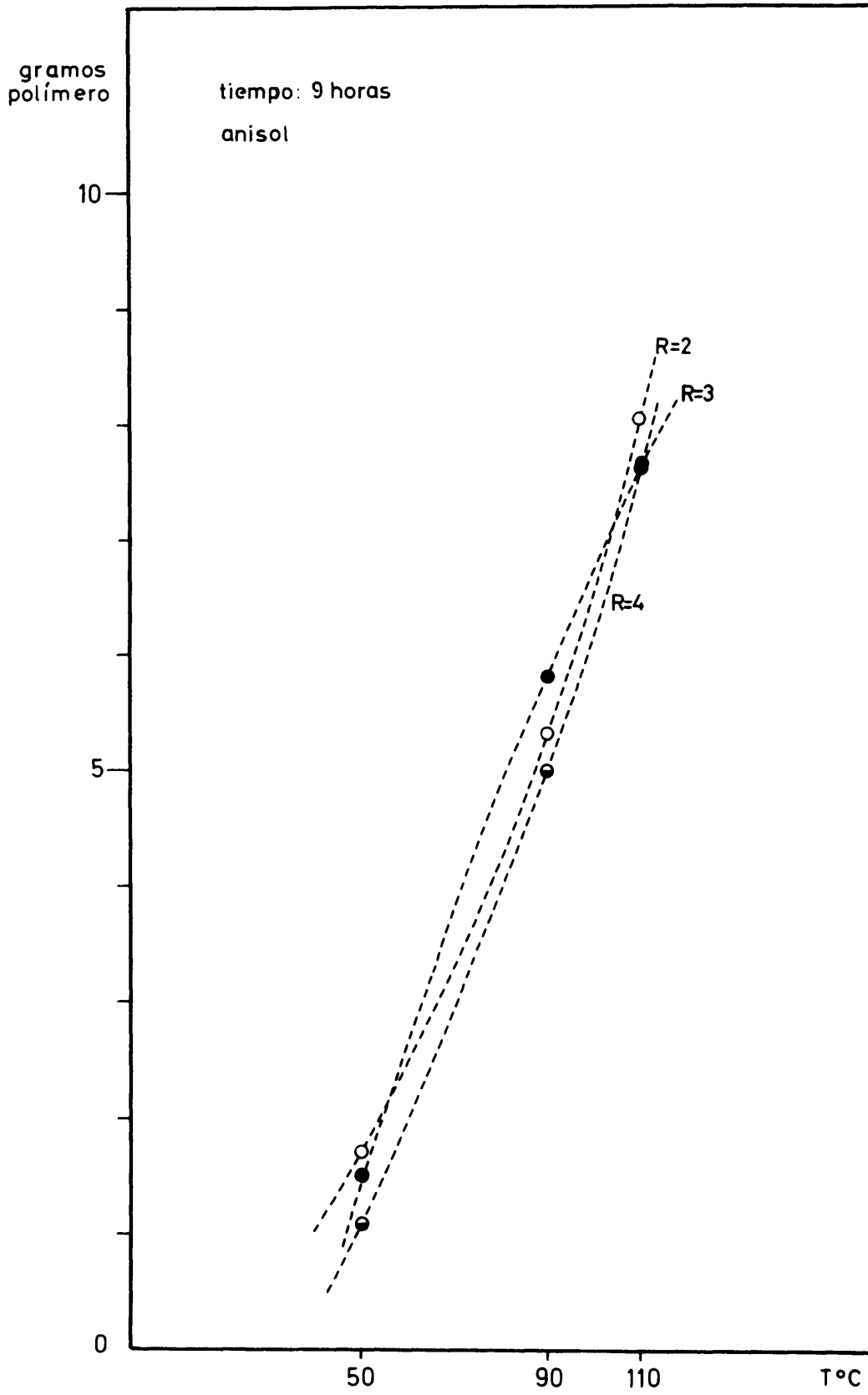
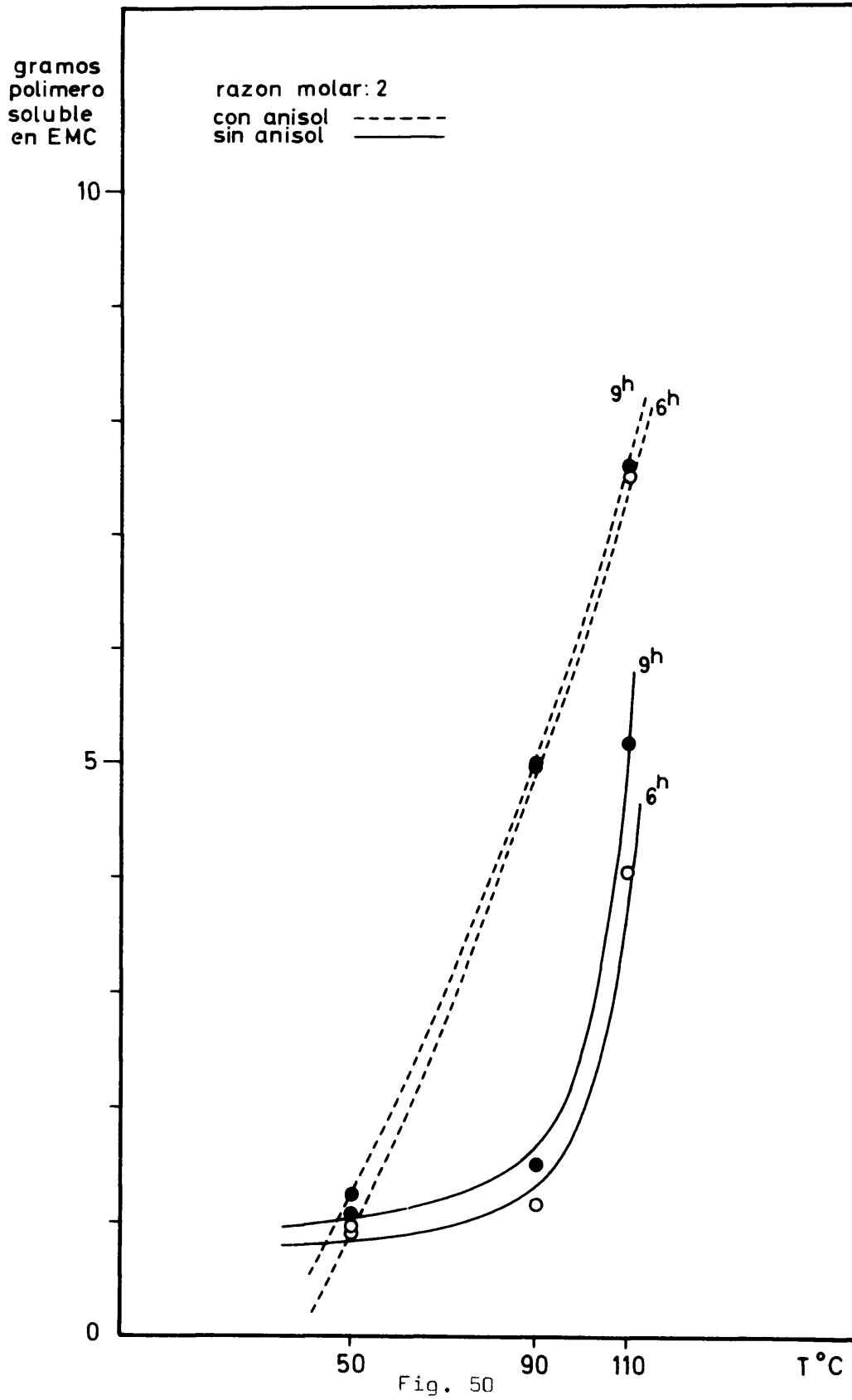


Fig. 49



co-catalizador se elimina por coordinación con anisol.

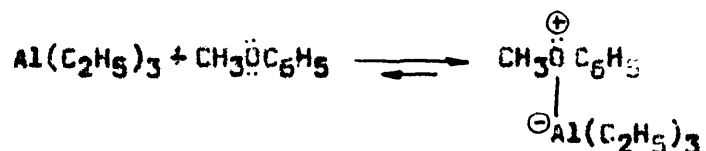
c) Un mecanismo radicalico -inducido por via térmica- cuya contribución es importante a temperaturas elevadas y en ausencia de grandes concentraciones de trietilaluminio; Natta y Danusso (50) han observado que un exceso de éste inhibe la polimerización térmica del estireno.

El análisis -a la luz de las hipótesis anteriores- de los resultados obtenidos con el sistema tetróxido de titanio/trietilaluminio a 50°C se observa (figs. 31, 32 y 33) que la proporción molar relativa de ambos constituyentes ejerce una marcada influencia cualquiera que sea el tiempo de reacción; las máximas conversiones se obtienen cuando  $Al(C_2H_5)_3/Ti(OC_2H_5)_4 = 3$ . La coincidencia de estos hechos con los que describen Natta, Danusso y col. (50, 53) en la formación de poliestireno isotáctico con el sistema integrado por tetracloruro de titanio y el mismo co-catalizador, puede indicar la existencia de un mecanismo aniónico coordinado de polimerización que, aun inicialmente estereoespecífico, no conduce a polímero estéricamente ordenado por cuanto el tamaño excesivo del hueco correspondiente no permite que el monómero se halle rígidamente orientado en el momento de incorporarse a la macromolécula.

Cuando la temperatura se eleva -experiencias a 30 y 110°C- los procesos aniónico y radicalico nivelan la acción controlante del co-catalizador cuya influencia deja de ser decisiva. La casi linealidad descendente de las curvas de variación a 90°C (figs. 31, 32 y 34) revela una competencia entre los tres meca-

nismos indicados; las menores conversiones para  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  = 4 son consecuentes con una inhibición del proceso radicalico por el co-catalizador a elevada concentración. Los ensayos a  $110^\circ\text{C}$  (figs. 31, 32 y 35) se encuentran en la misma línea si bien en estas condiciones la variable tiempo desempeña un papel más destacado.

Los resultados obtenidos en las experiencias con anisol confirman las hipótesis anteriores. En efecto, la menor conversión general a  $50^\circ\text{C}$  -cuando predomina la polimerización aniónica coordinada- es justificable si se admite que dicha sustancia impide la -creación -o la reposición- continua de centros activos por eliminación del co-catalizador:



Por cuanto esta circunstancia facilita, por otra parte, la polimerización radicalica en cuanto hace desaparecer su inhibidor la presencia de anisol en el sistema reaccionante eleva las cantidades de polímero obtenidas a temperaturas altas - $90$  y  $110^\circ\text{C}$ - a las que se registra una notable contribución de los procesos térmicos.

Las hipótesis establecidas en lo que se refiere a la pluralidad de mecanismos que concurren en la formación del polímero permiten justificar asimismo la influencia de la temperatura de traba-jo. La conversión crece con la temperatura (figs. 36 y 38) cualesquiera que sean la proporción molar trietilaluminio/catalizador y el tiempo de polimerización; no obstante, el ritmo de crecimiento -depende de varias variables. En un tiempo de 6 horas (fig. 36), la -reacción a través de radicales -poco importante a  $50^\circ\text{C}$ - alcanza una

contribución máxima a 110°C cuando la concentración de sin inhibidor -co-catalizador del proceso aniónico coordinado y catalizador del pu ramente aniónico- es mínima; recíprocamente, los mecanismos iónicos -inicialmente estereoespecífico y aniónico, con razones molares ópti mas 3 y 4, respectivamente- actúan de preferencia a temperaturas ba- jas. Si la polimerización se prolonga hasta 9 horas, la situación no varía en cuanto se refiere a los mecanismos radical y aniónico coor- dinado (fig. 38), pero el aniónico se equilibra -se igualan las ve- locidades de los procesos de "crecimiento" y de "rupture" postulados por Ziegler (64)- y la cantidad de polímero permanece constante a - partir de 90°C. La adición de anisol convierte en predominante el - proceso térmico y la formación de polímero -muy escasa a 50°C- cre- ce rápidamente con la temperatura (figs. 37 y 39) como era previsi- ble.

Es interesante destacar que el tipo de mecanismo de po- limerización de actúa no ejerce influencia alguna en la magnitud mo- lecular media de las macromoléculas resultantes. Las variaciones en la cantidad de polímero soluble únicamente en etilmetilcetona (fig. 40) -el de mayor peso molecular- obtenido con relaciones  $Al(C_2H_5)_3 / Ti(OC_2H_5)_4 = 2$  -las más adecuadas para una polimerización predomi- nantemente radical- son análogas a las observadas en el polímero sin fraccionar.

Los resultados obtenidos con el sistema catalítico te- ta-n-butóxido de titanio/triisobutilaluminio son muy semejantes a los ahora comentados; la única diferencia que se advierte es la menor sensibilidad del proceso a las variaciones en la fracción molar, - tanto a 50°C (figs. 33 y 43) como a 110°C (figs. 35 y 45). En los

ensayos realizados a la primera de las temperaturas citadas desaparece el óptimo a  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OR})_4 = 3$ , con el que tampoco se invierte el sentido de la variación a temperatura alta. Estas pequeñas diferencias pueden interpretarse de modo satisfactorio considerando — que la contribución relativa al proceso total de los tres tipos de reacciones superpuestas puede ser distinta al caso anterior: en el último de los citados parece que el mecanismo aniónico desempeña un papel más destacado, mientras que el inicialmente estereoespecífico pasa a un plano muy secundario.

### C. Polimerización de 4-vinilpiridina.

Las experiencias de polimerización de este monómero se han conducido de modo paralelo a las realizadas con estireno: relaciones molares co-catalizador/catalizador iguales a 2, 3 y 4, temperaturas de 50, 90 y 110°C y tiempos de 6 y 9 horas.

Entre las diferencias más importantes observadas en relación con los hechos comentados en el apartado anterior es preciso destacar dos de índole muy general: (a) la obtención de polímero — cristalino —por consiguiente, estéricamente ordenado— y (b) la mayor sensibilidad del proceso a las variables internas y externas del mismo —fracción molar, tiempo y temperatura— que se plasma en una irregularidad manifiesta en las curvas de variación correspondientes.

Por cuanto no se ha hallado un conjunto de disolventes capaz de separar de modo completamente satisfactorio las fracciones cristalina y amorfa del producto, los resultados se refieren a po-

límero total; no obstante, de numerosos ensayos de fraccionamiento -por ejemplo, con n-butanol y etanol- ha podido deducirse que la proporción en él de material atáctico es muy pequeña. Así pues, los términos polímero total y polímero cristalino son prácticamente sinónimos en éste caso.

La proporción molar co-catalizador/catalizador ejerce una influencia decisiva en el curso del proceso, en lo que se refiere a cantidad de poliolefina obtenida; las características estructurales de los polímeros resultantes en los distintos ensayos -grado de cristalinidad, viscosidad intrínseca, etc.- son, no obstante, análogas.

Cuando la duración del proceso es de 6 horas (fig. 51) se observa un mínimo muy pronunciado para  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 3$  y  $90^\circ\text{C}$  de temperatura. La variación de las restantes isoterms  $-50$  y  $110^\circ\text{C}$ - es más regular y la fracción molar ejerce una influencia menos destacada. Si el tiempo de polimerización se eleva hasta 9 horas, la formación de poli-(4-vinilpiridina) varía de modo muy distinto: crece fuertemente con la presencia en el sistema catalítico de un exceso de organometálico tanto a  $50$  como a  $110^\circ\text{C}$  y no se afecta prácticamente por la composición de aquel cuando se opera a  $90^\circ\text{C}$ . Ello indica de modo bien explícito la existencia de un largo periodo de inducción en el cual la naturaleza de la especie catalítica cambia sensiblemente con el tiempo; cuando la reacción catalizador/co-catalizador alcance un estado de equilibrio -cuya posición depende de la temperatura y que, a  $50^\circ\text{C}$ , requiere 5-7 horas (curva cinética, apartado D, fig. 69)- la polimerización llega a ser un proceso uniforme por cuanto tiene lugar en centros activos "estables".

La adición de anisol no ejerce influencia apreciable a 9 horas (fig. 52) -circunstancia previsible si el sistema catalítico no modifica ya su naturaleza en presencia de un exceso de tristilaluminio-, pero es importante cuando, no habiéndose alcanzado todavía el equilibrio (6 horas), elimina una de las sustancias reaccionantes (fig. 51).

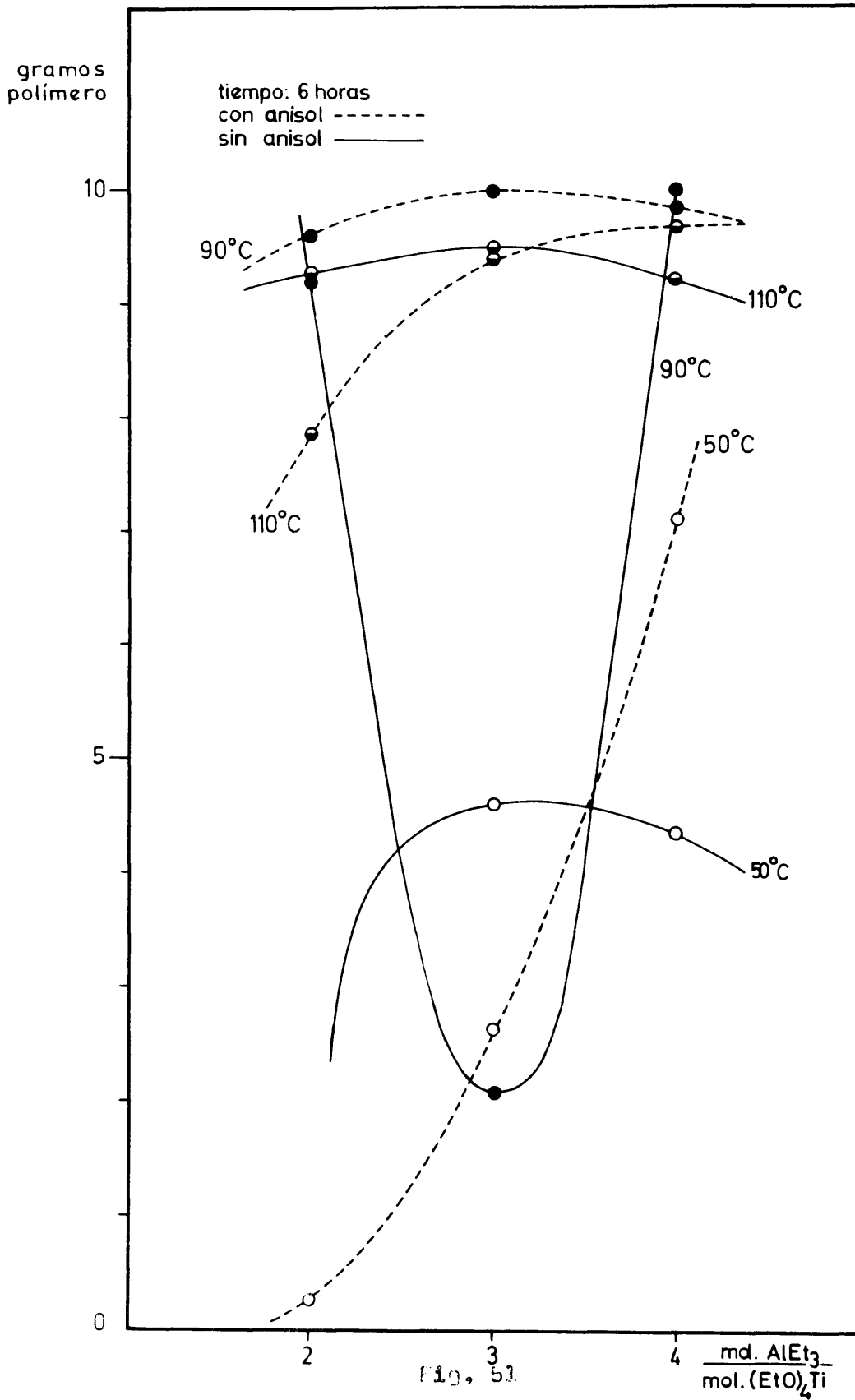
Los hechos ahora discutidos aparecen de manifiesto asimismo en las figuras 53, 54 y 55, donde se representan las isocronas correspondientes que no requieren comentario adicional alguno.

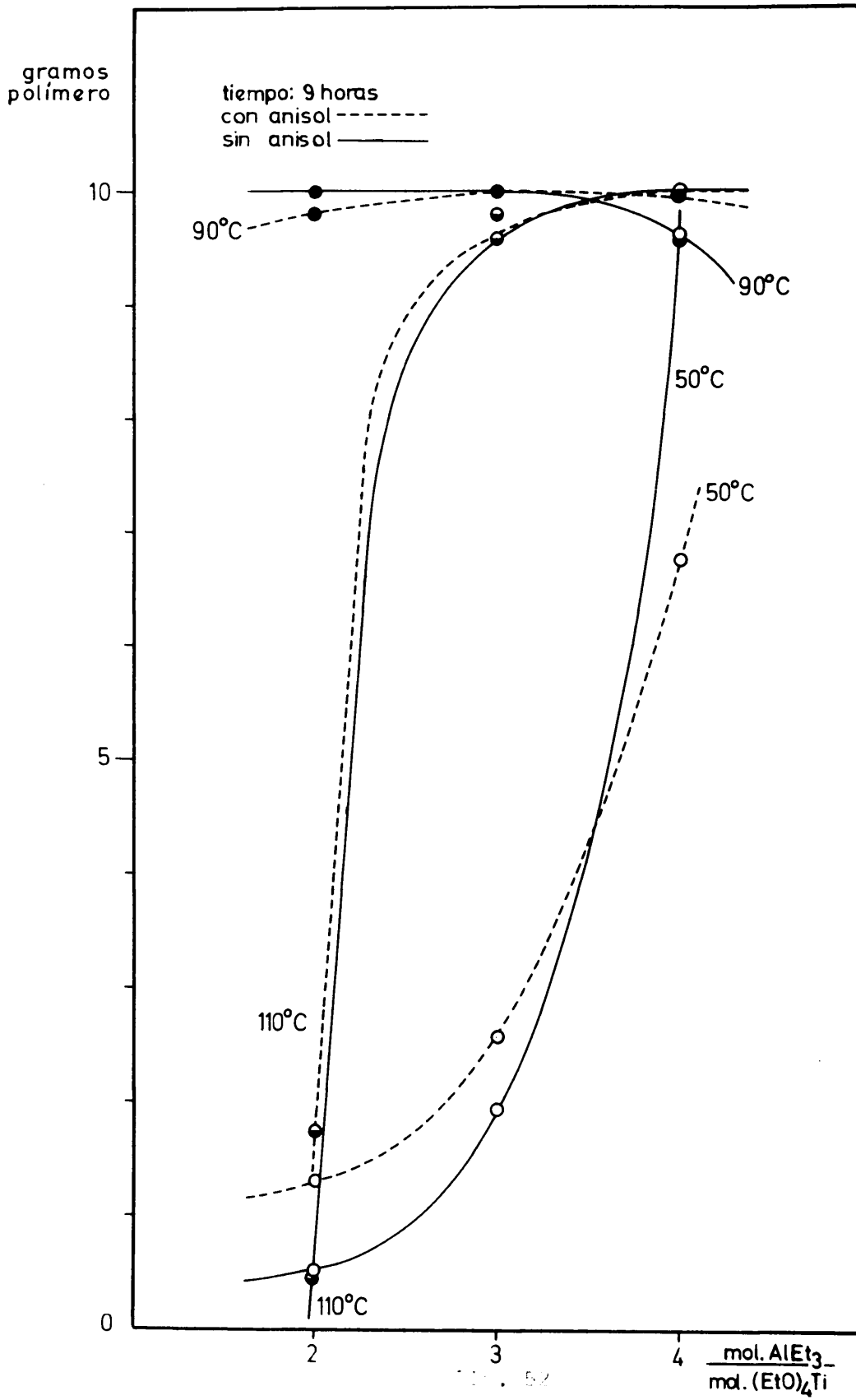
Por cuanto la temperatura de polimerización afecta también la posición de equilibrio del sistema

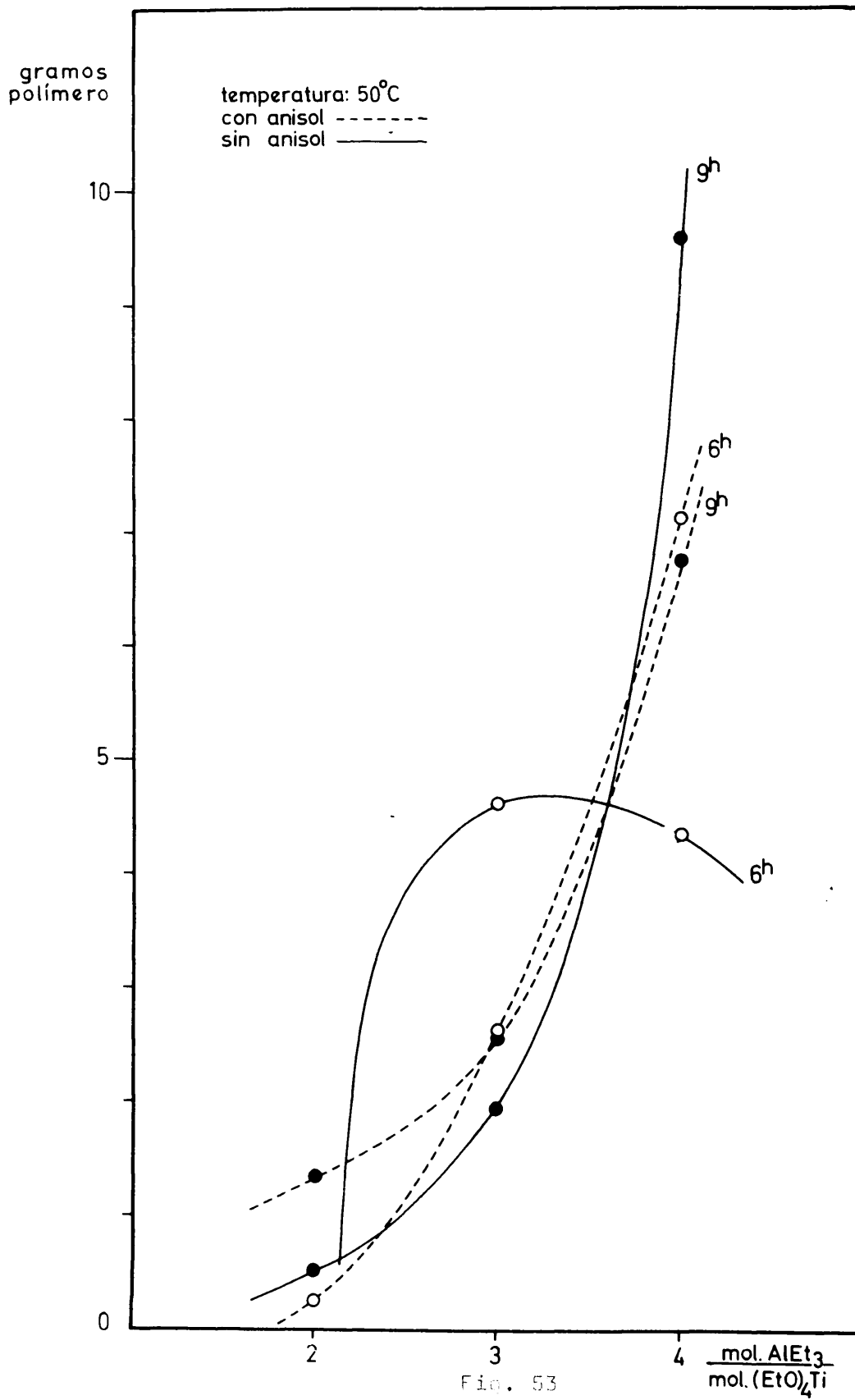


y la velocidad con que se alcanza, no es posible estudiar la influencia de ésta variable con independencia de la fracción molar. Con tiempos de 6 horas y relación co-catalizador/catalizador = 2 (fig. 56), la conversión crece con la temperatura; si la fracción molar es 3 se observa un mínimo a 90°C y cuando se eleva a 4 el máximo rendimiento se obtiene a ésta temperatura. El "estado de inactividad" de la especie catalítica para  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 3$  y temperatura de 90°C -desaparece si el co-catalizador excedente -responsable de la evolución desfavorable del sistema- se elimina por coordinación con anisol (fig. 57); en estas condiciones, la polimerización sigue un curso paralelo cualquiera que sea la fracción molar inicial.

Es interesante destacar que si, con tiempos de reacción más prolongados -9 horas-, se permite una más profunda evolución del sistema, aquel cuyo composición original es  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 2$  posee un óptimo de acción a 90°C mientras que a 110°C alcanza un estado de inactividad (fig. 58). Por el contrario, el correspondiente







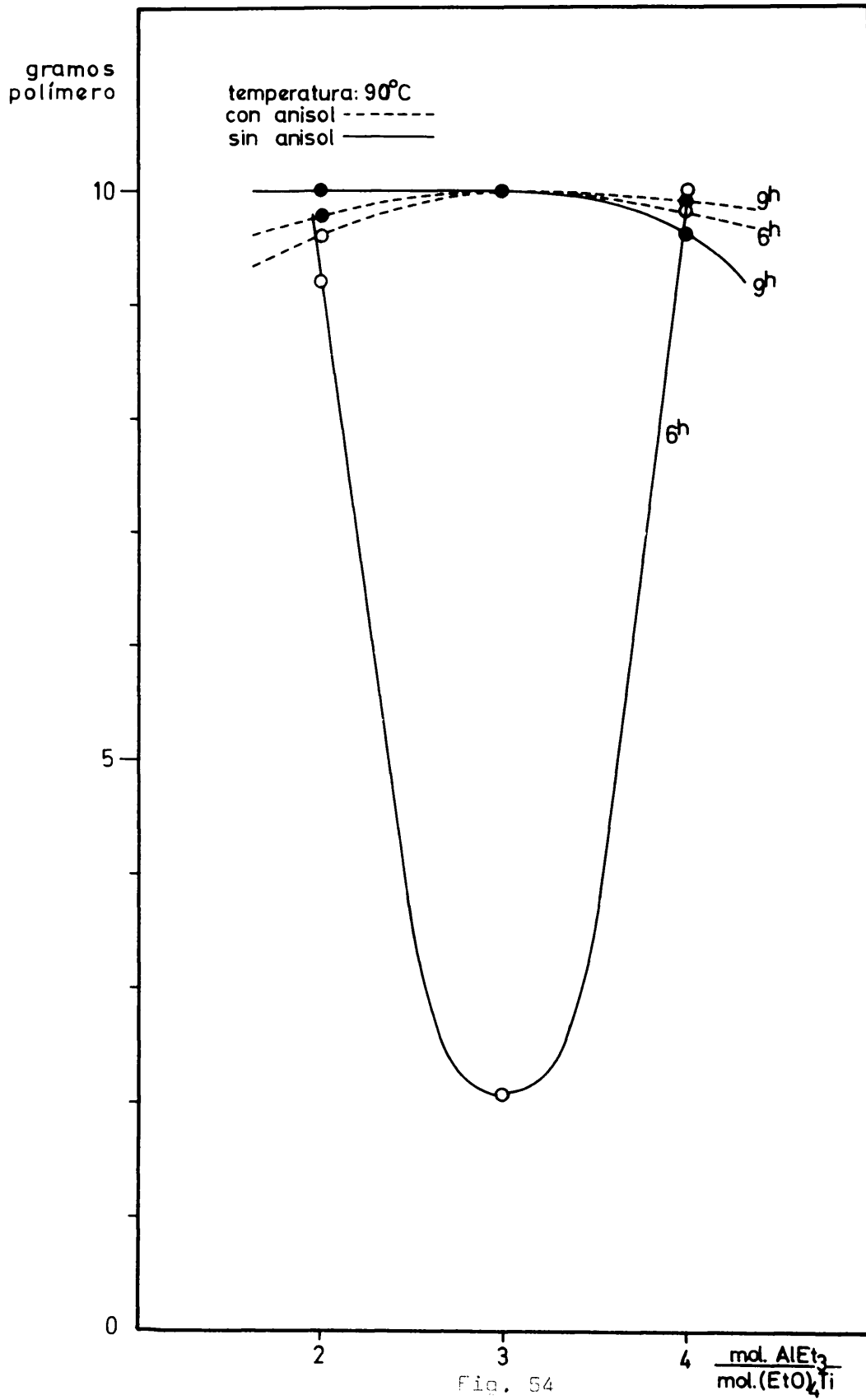
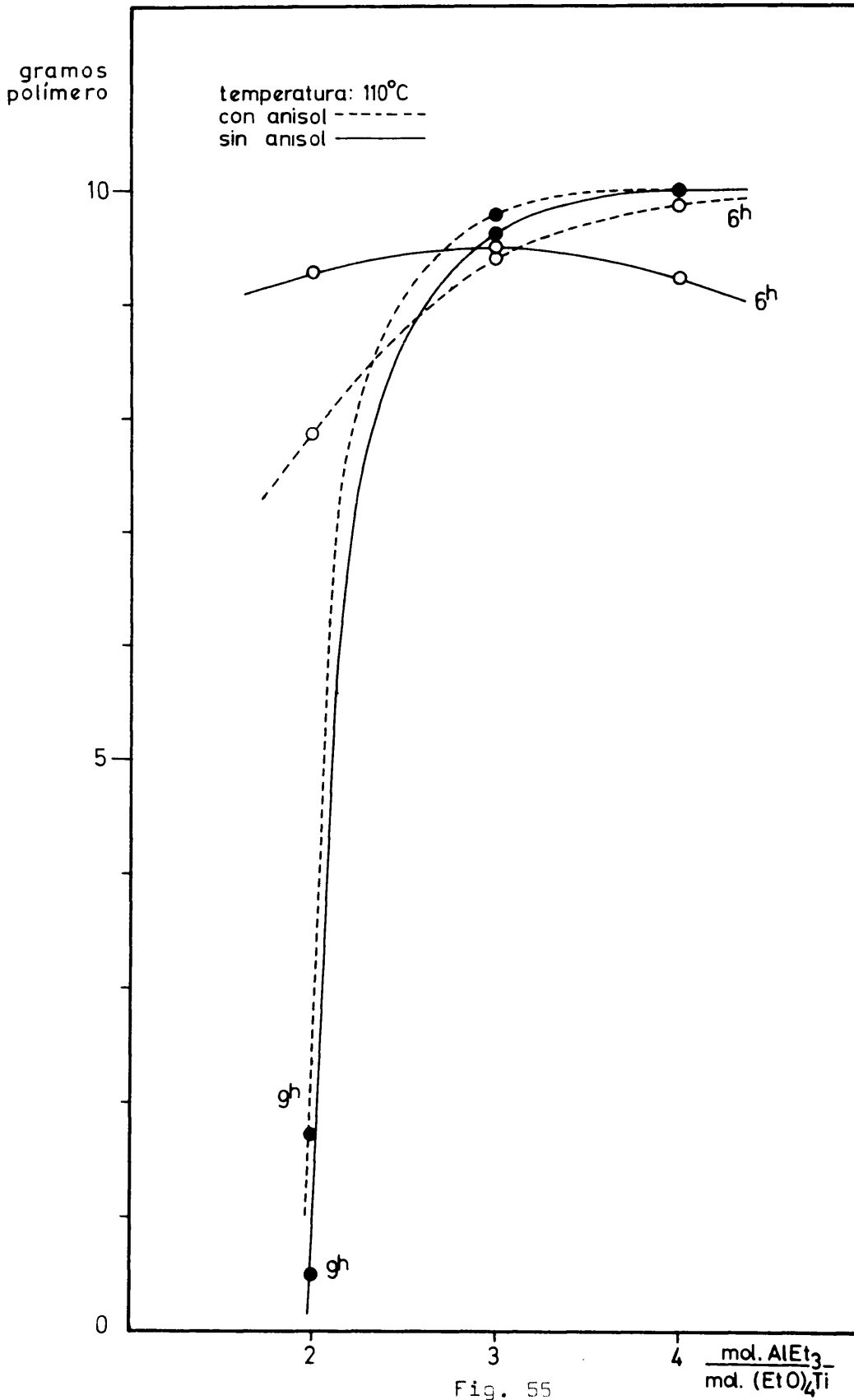


Fig. 54



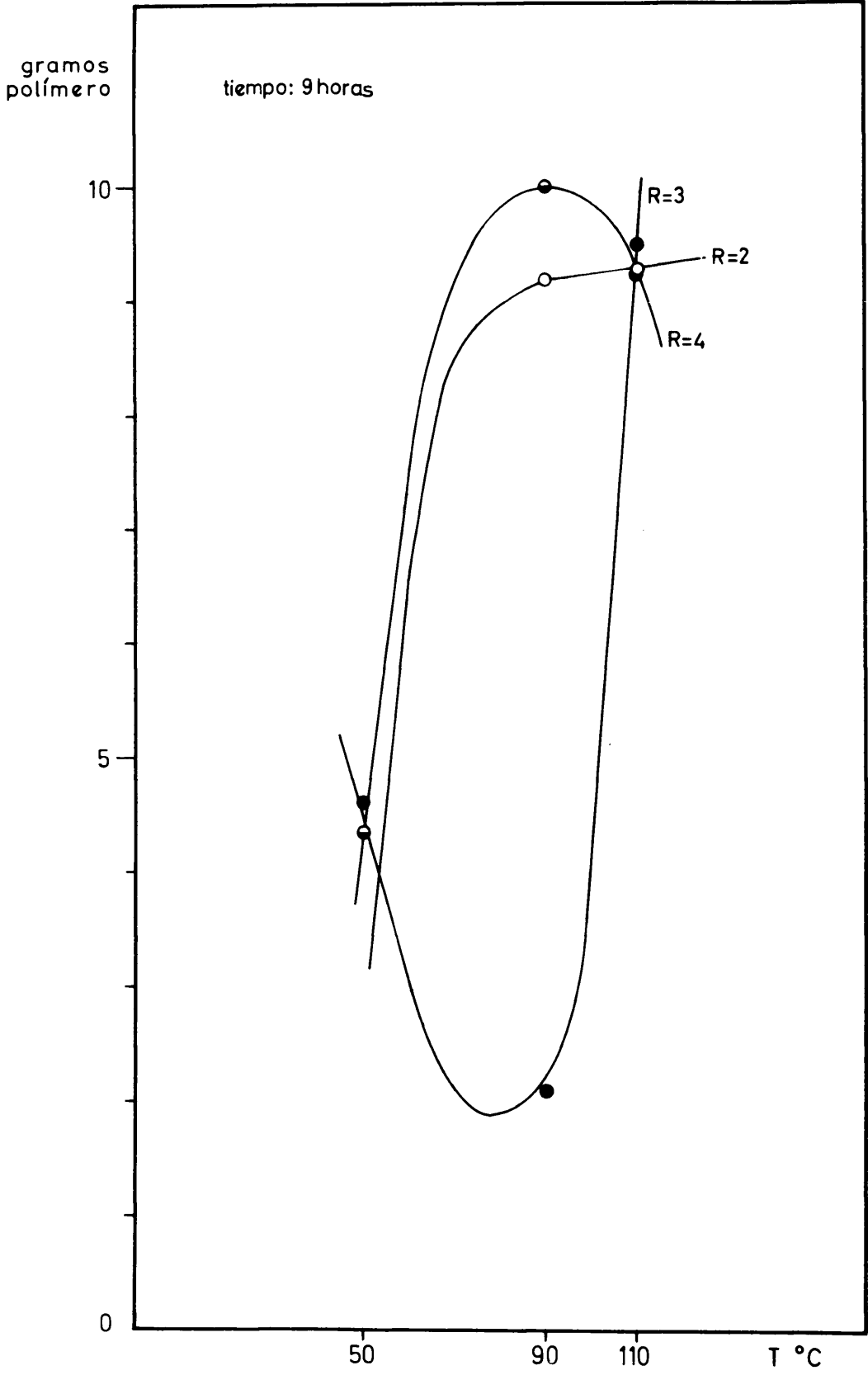


Fig. 56

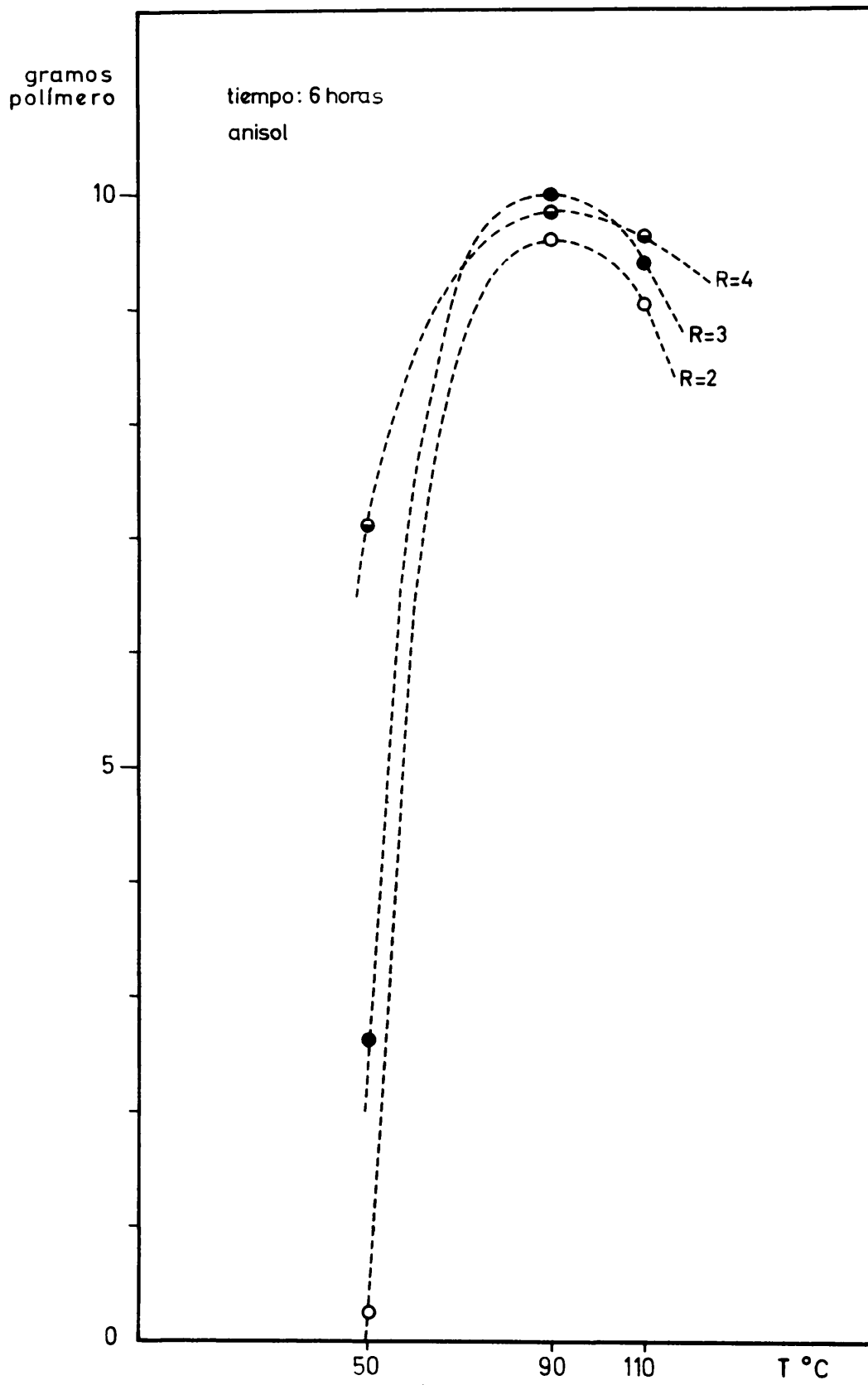


Fig. 57

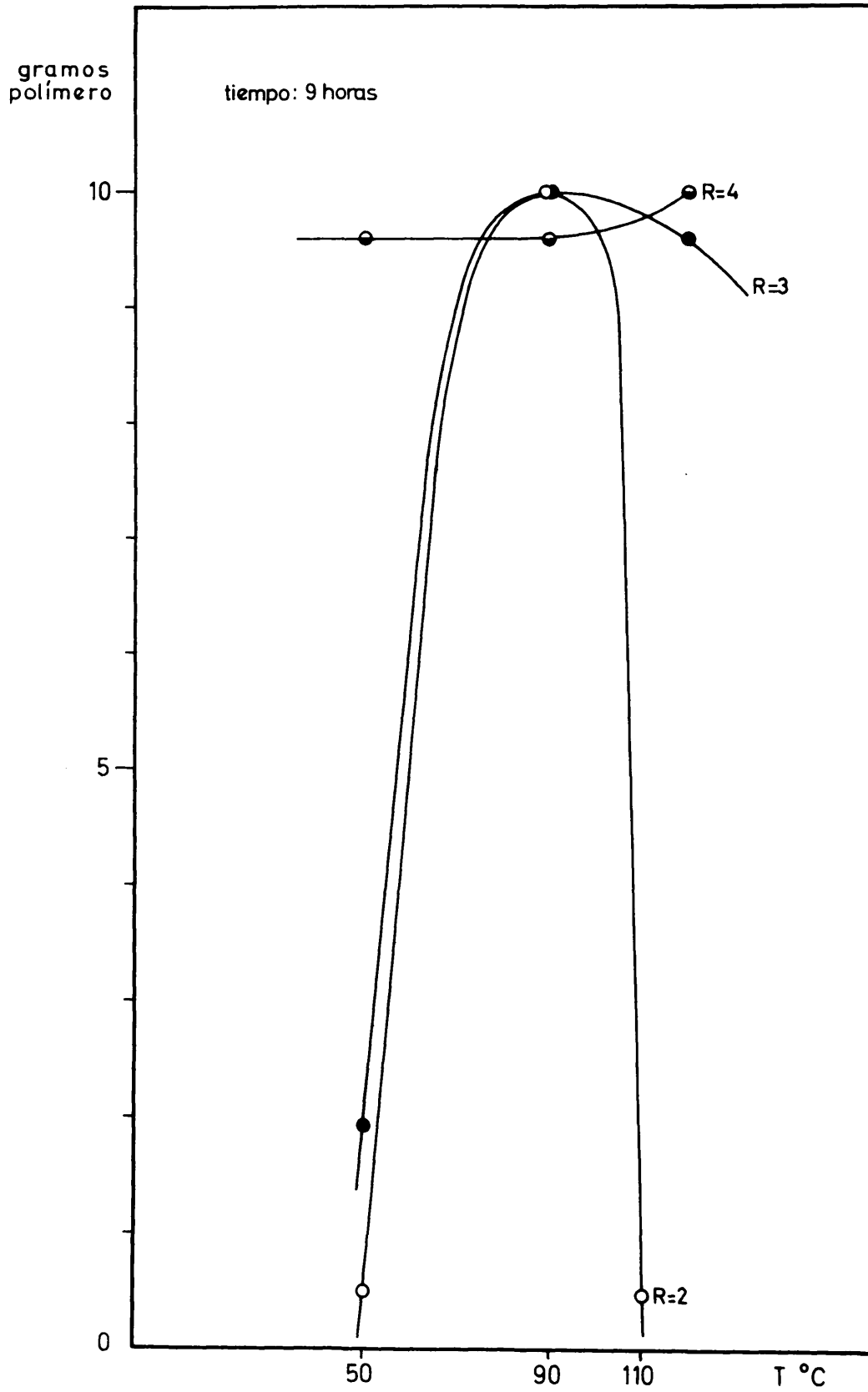
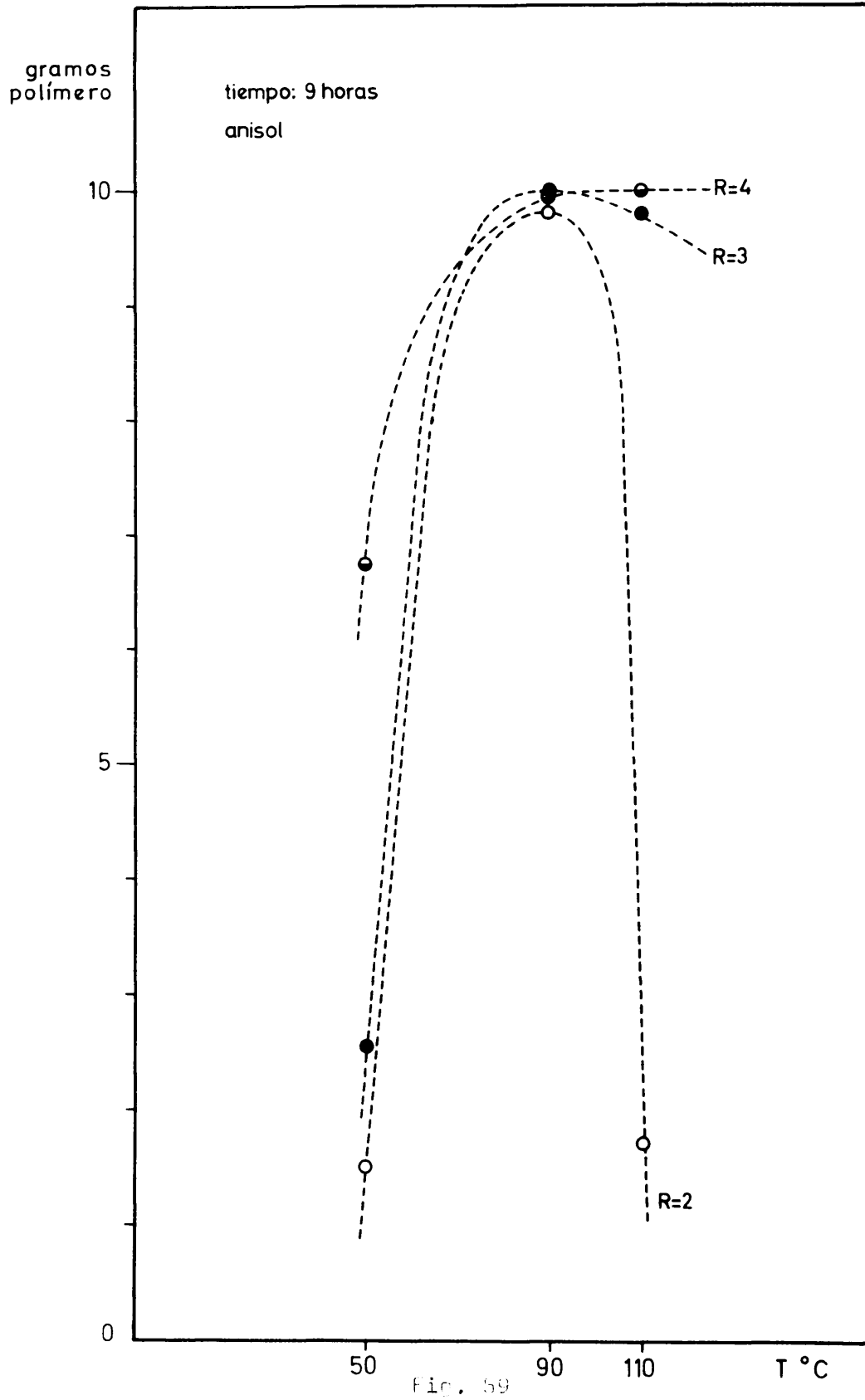
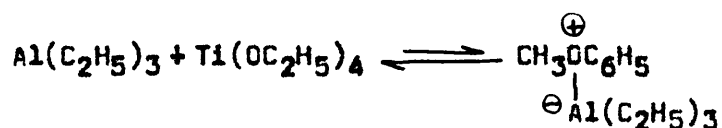


Fig. 58



a la fracción molar 3 está en reacción al tiempo suficiente para alcanzar su óptimo a 90°C (compárense las figuras 56 y 58). El hecho de que el anisol no ejerza influencia alguna para  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  igual a 2 y tiempos de 9 horas (figs. 58 y 59) es especialmente indicativo: si el sistema catalítico se halla en condiciones muy favorables para su inactivación, el equilibrio ya citado en páginas precedentes



debe encontrarse muy desplazado hacia la izquierda por un fuerte consumo del compuesto organometálico por el alcóxido de titanio.

Las experiencias de polimerización con el sistema catalítico tetra-n-butóxido de titanio/triethylaluminio, realizadas en condiciones análogas a las descritas en páginas precedentes, muestran asimismo una destacada influencia de la proporción molar co-catalizador/catalizador variable con la temperatura de trabajo. De modo muy general puede establecerse como primera conclusión que, aunque el sistema catalítico alcance su posición de equilibrio con mayor lentitud que el tetraóxido de titanio/triethylaluminio utilizado en la primera serie de experiencias, induce la formación de cantidades mayores de polímero.

En un tiempo de 6 horas (fig. 60), la influencia de la fracción molar a 50°C varía de modo casi lineal y presenta un mínimo para  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  igual a 3 a 90°C, mucho menos acusado sin embargo que el registrado con el empleo de tetraóxido (fig. 51). Pero si la temperatura es lo bastante alta para que la reacción entre ambos componentes transcurre a velocidades discretas, el comportamiento de los dos sistemas objeto de estudio  $-\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  y  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/$

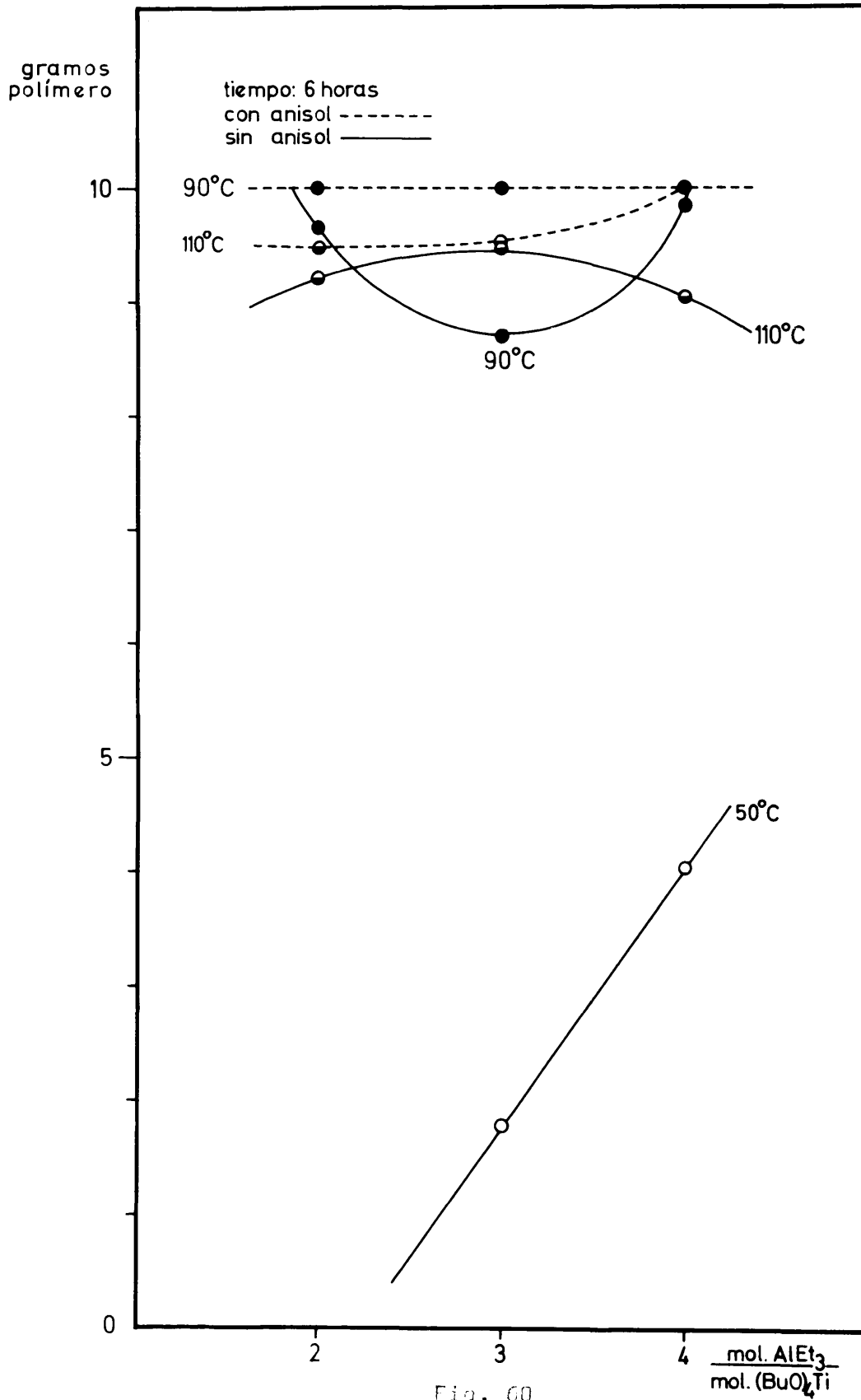


Fig. 60

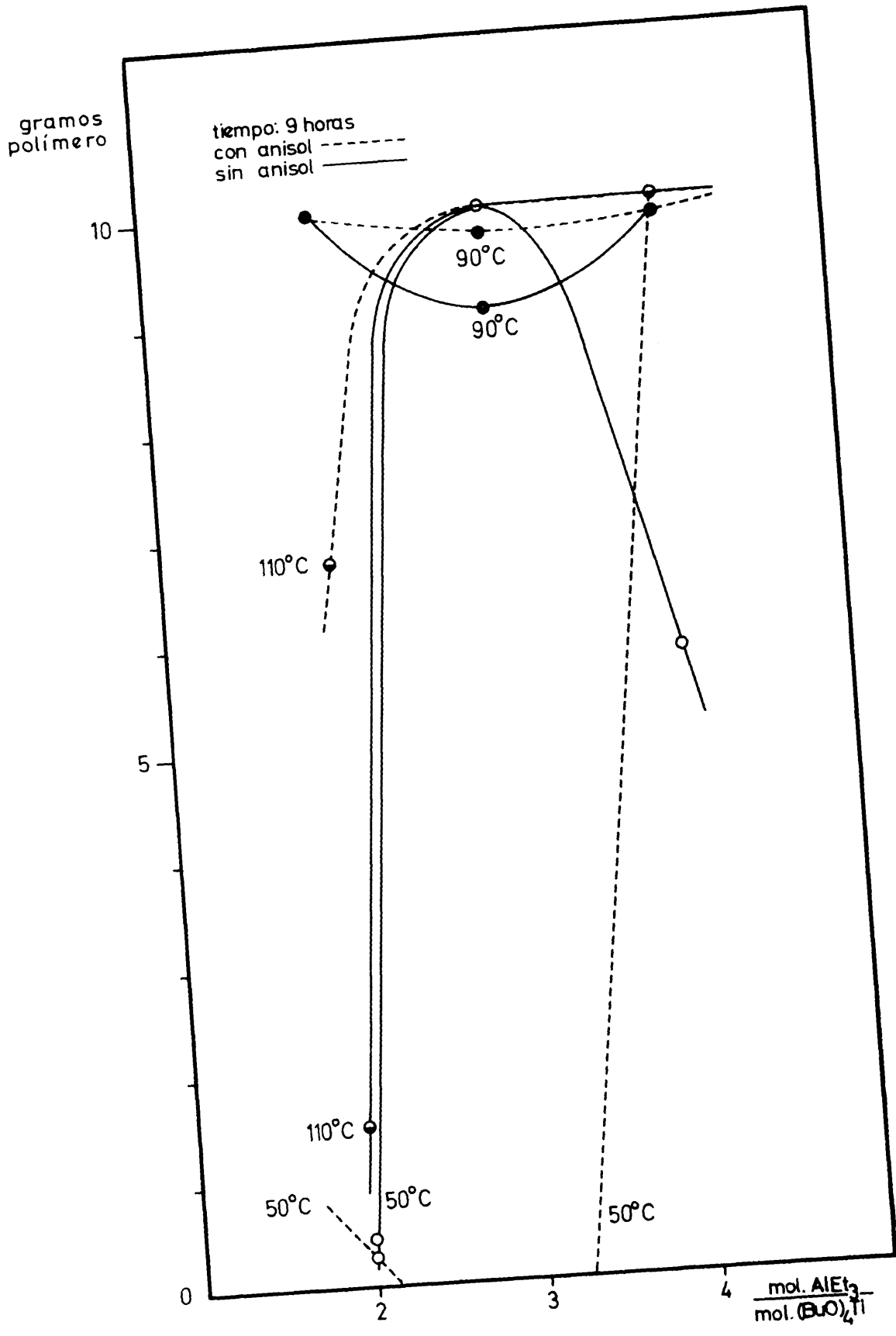
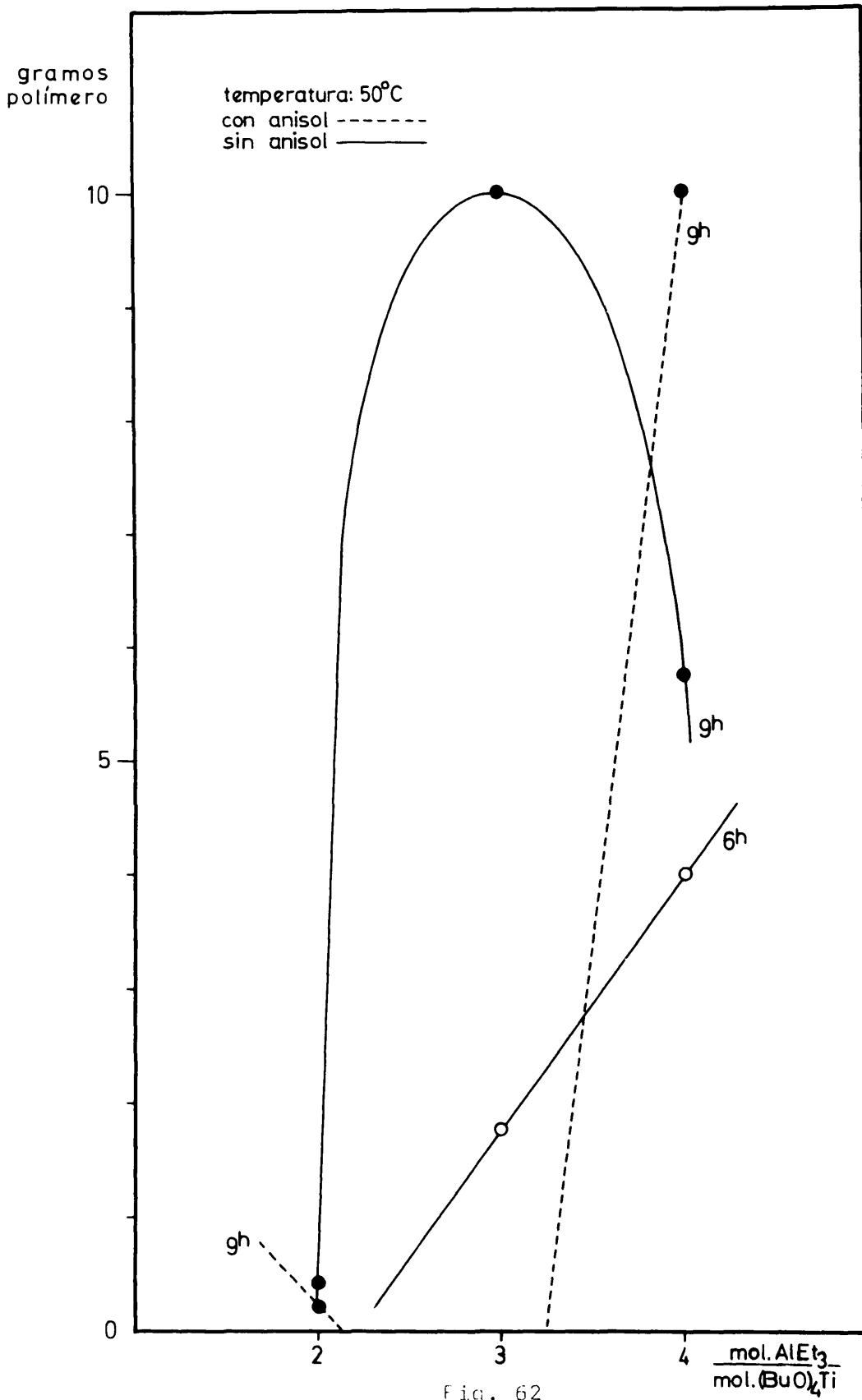
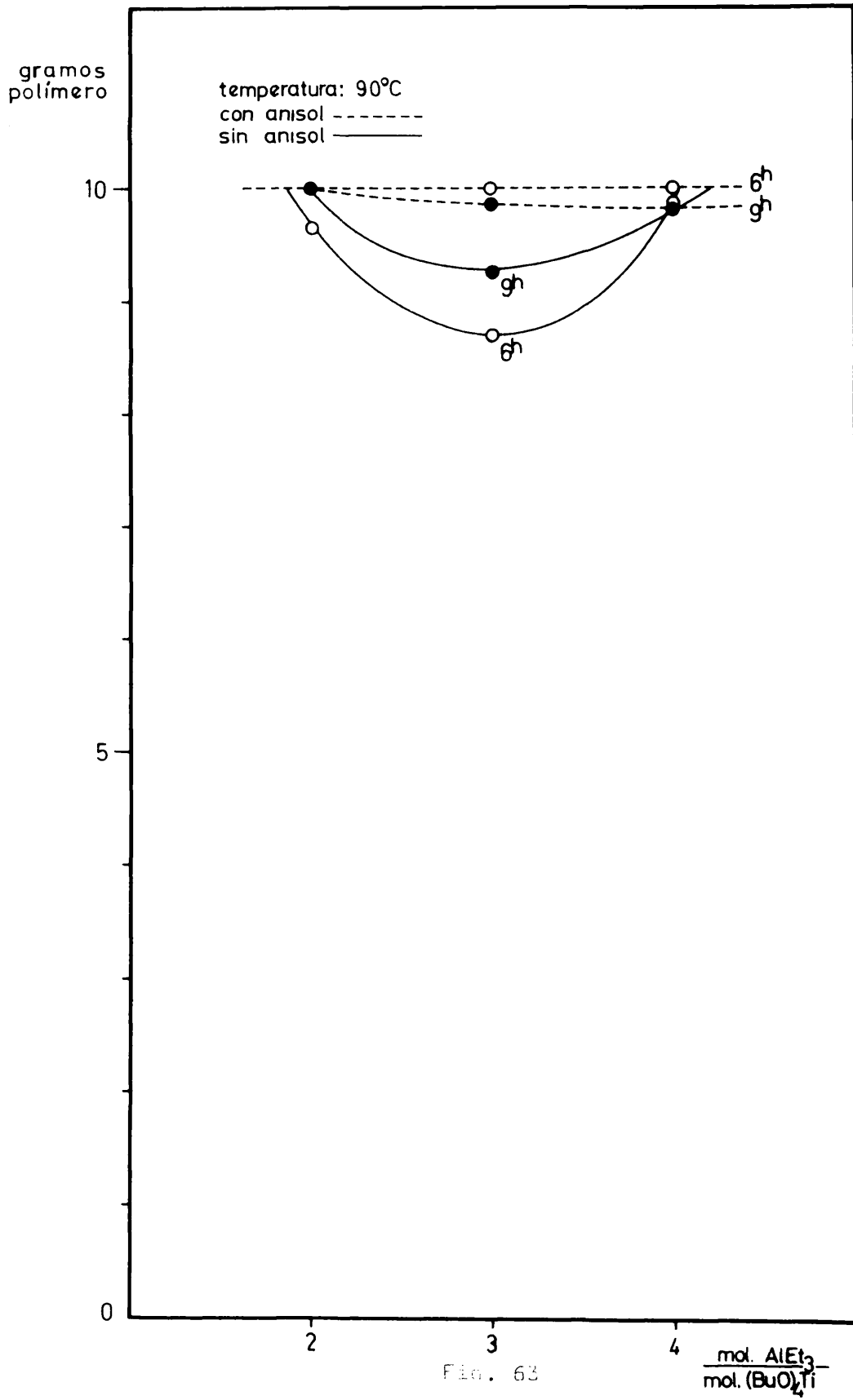
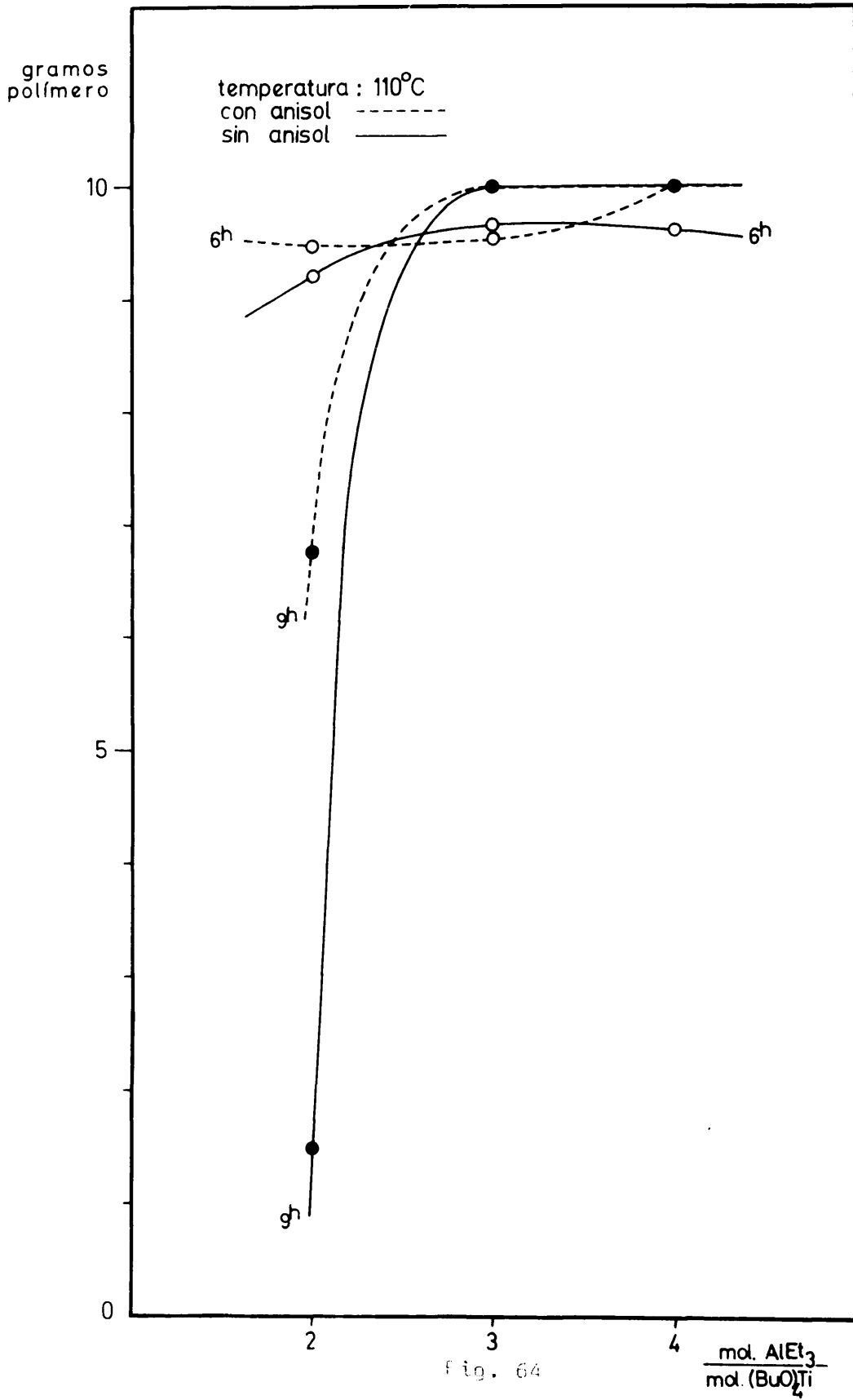


Fig. 10







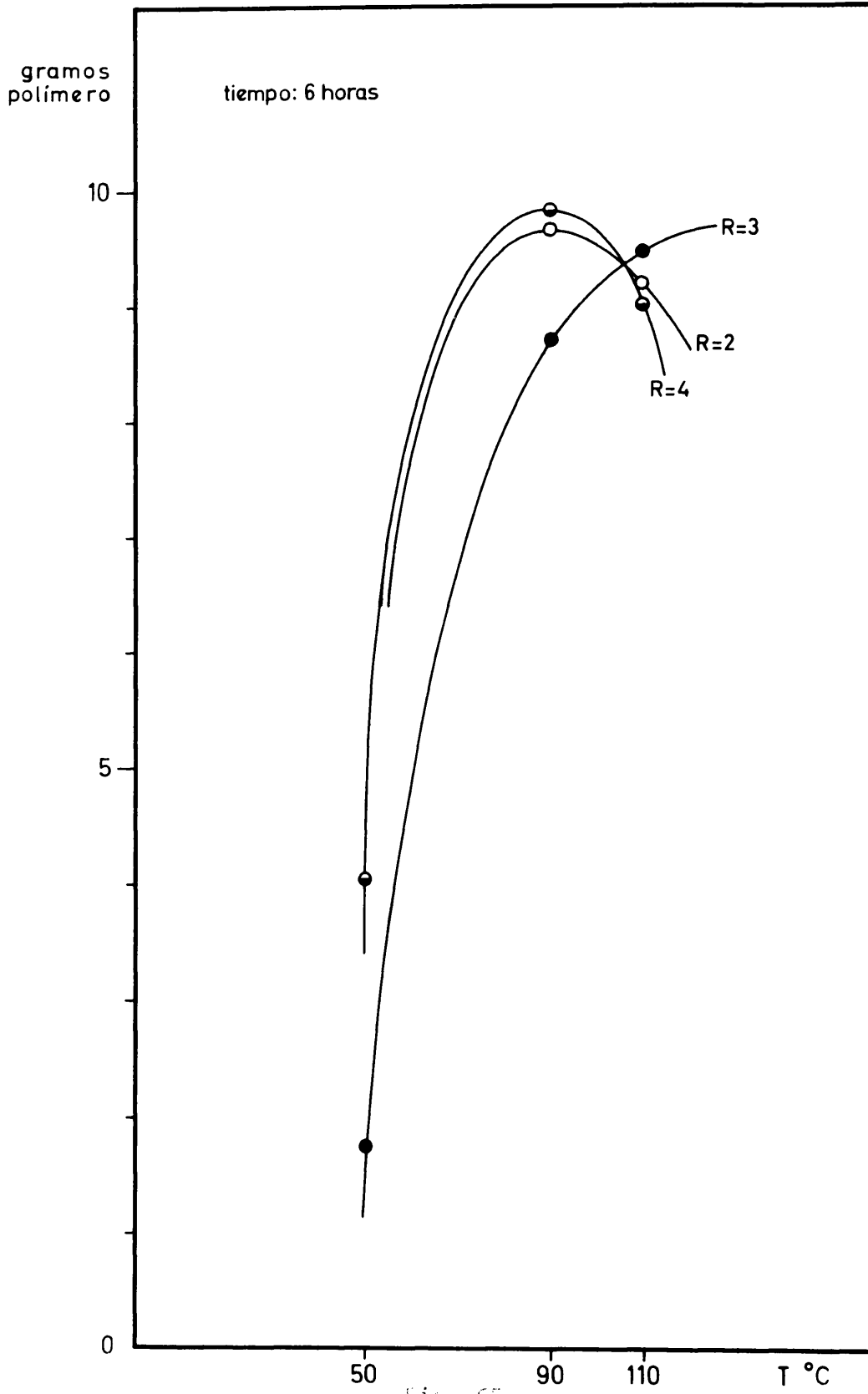
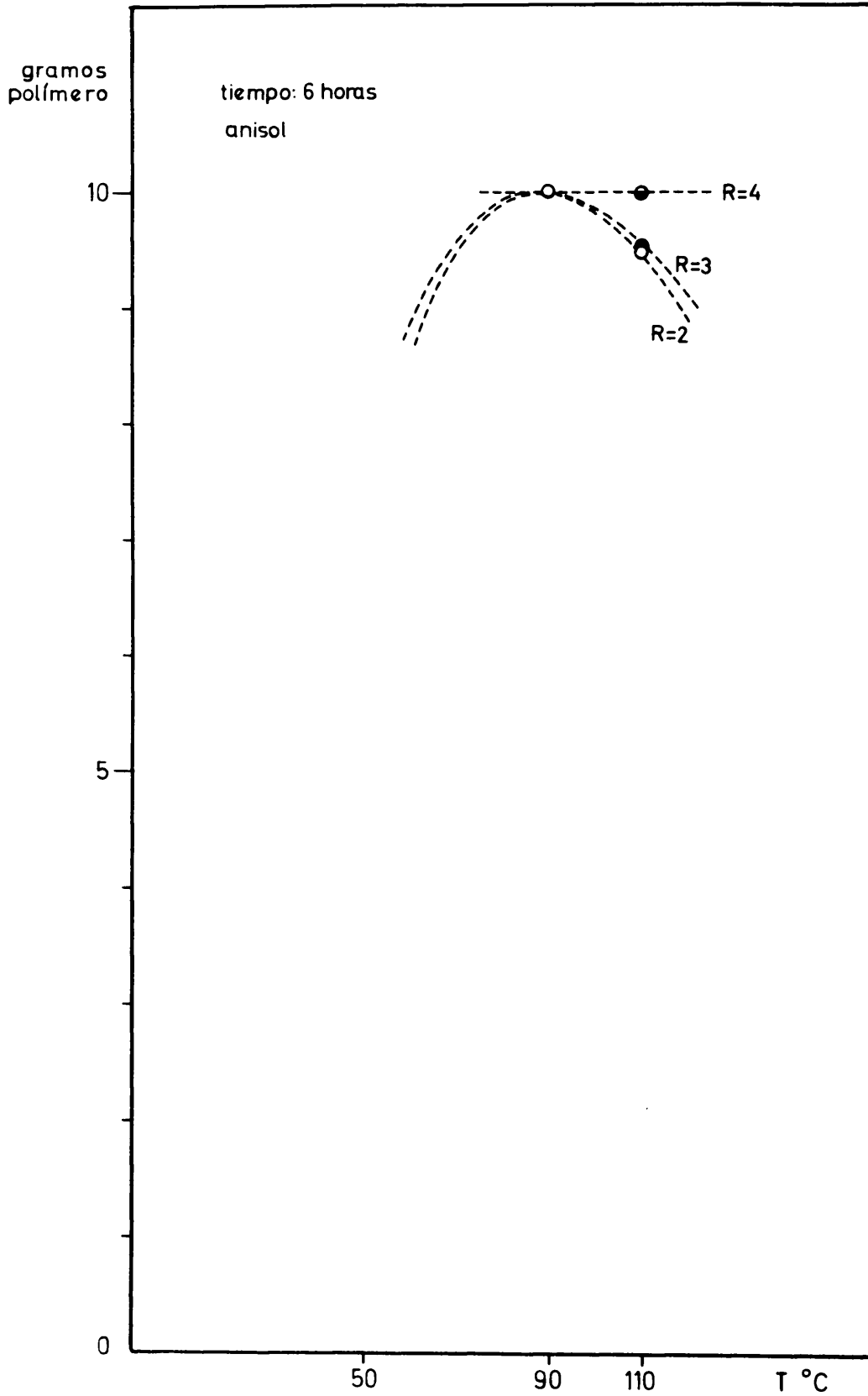


Fig. 65



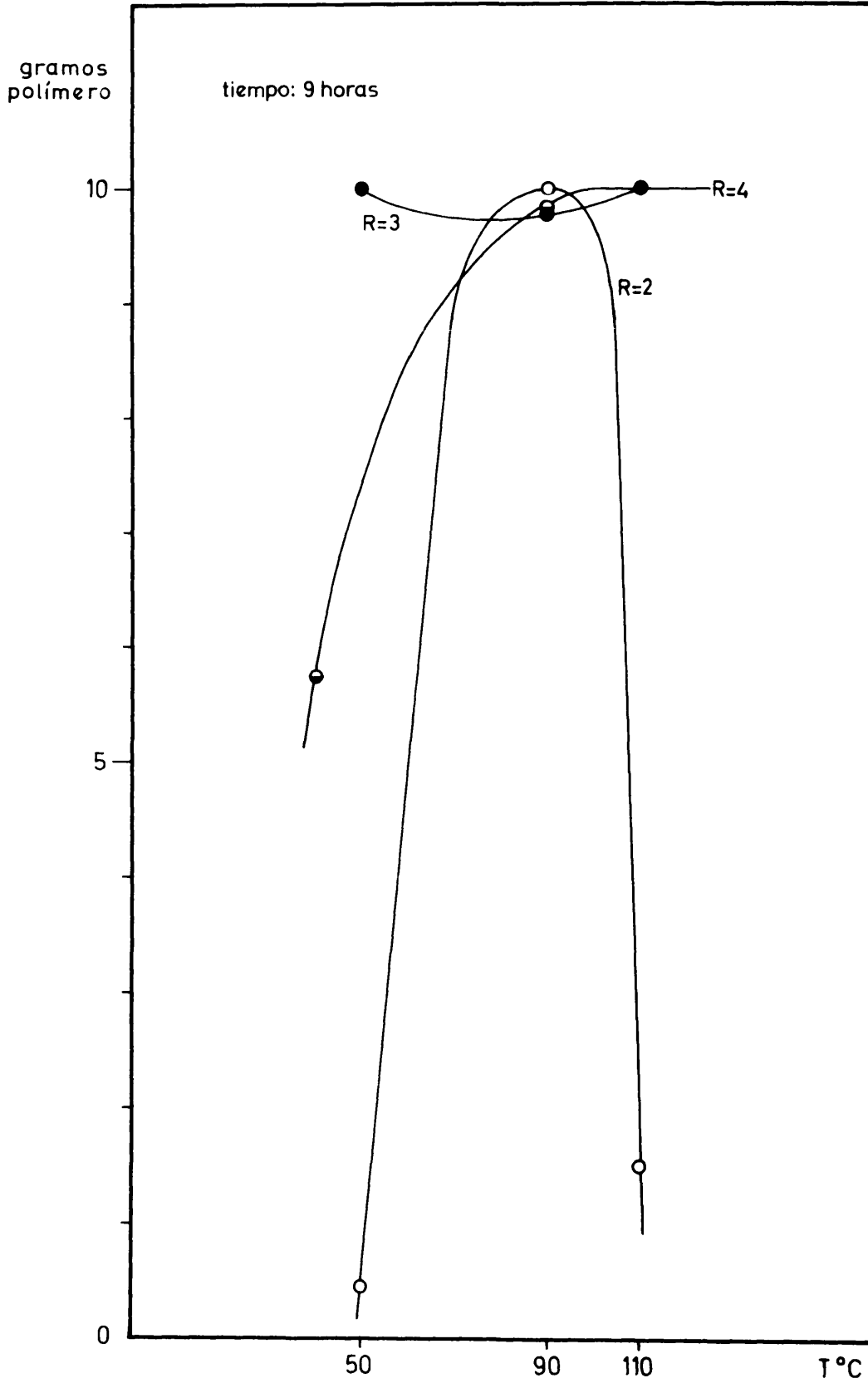


Fig. 67

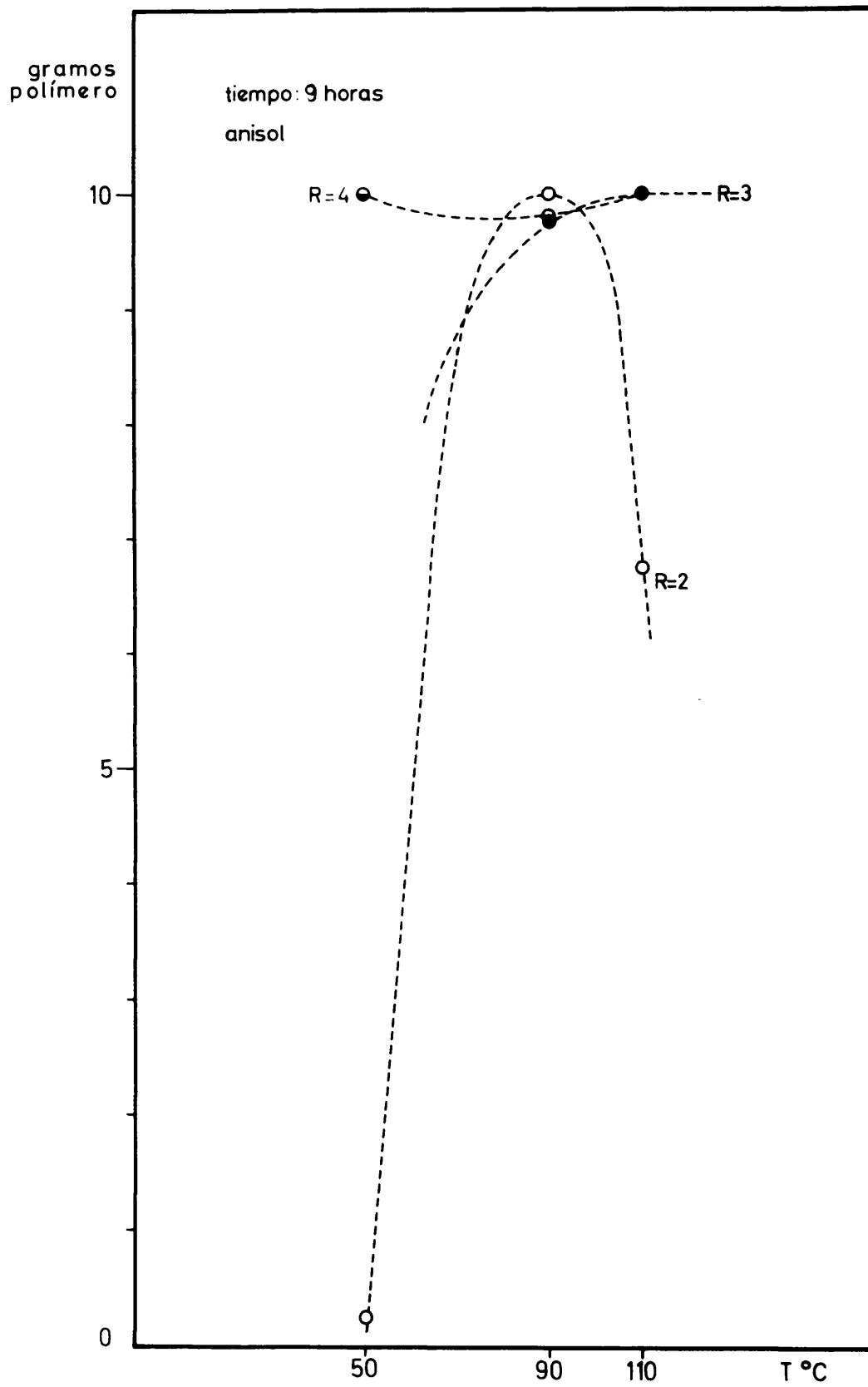


Fig. 68

$/Al(C_2H_5)_3$  es análogo. Como hecho distintivo más notable cabe destacar una mayor sensibilidad del último a la concentración de trietilaluminio cuando la temperatura es baja y el tiempo de reacción - de 9 horas (figs. 61 y 62); las variaciones se palpan a 90°C (figs. 54 y 63) y desaparecen prácticamente a la temperatura máxima utilizada (figs. 55 y 64).

La influencia de la temperatura en el curso de la reacción es también análoga con ambos sistemas, con excepción de las que tienen lugar con razón molar 3 y 6 horas de duración (figs. 56 y 65); en el caso que ahora nos ocupa no se aprecia falta de actividad a 90°C. Es interesante destacar asimismo que con tiempos de 9 horas ambos sistemas llegan al equilibrio y las curvas de conversión son muy coincidentes, tanto en ausencia de anisol (figs. 58 y 67) como en presencia de esta sustancia (figs. 59 y 68). Por otra parte, y puesto que las características del sistema no varían con el tiempo en las condiciones indicadas, la adición de anisol tampoco introduce ninguna variación importante en el proceso de polimerización catalizado por  $Ti(OBu)_4/Al(C_2H_5)_3$  (figs. 67 y 68).

D. Introducción al estudio de la cinética de polimerización de 4-vinilpiridina con el sistema tetra-n-butóxido de titanio/trietilaluminio

Los resultados obtenidos en las distintas experiencias de polimerización estereoespecífica llevadas a cabo con 4-vinilpiridina ponen bien de manifiesto la influencia del tiempo en el cur-

so y extensión del proceso. En este sentido, el estudio de un sistema de reacción con el tiempo como única variable ofrecía especial interés por cuanto habría de proporcionar datos de gran valor en relación con los posibles cambios de la especie catalítica. Aunque no se nos ocultaba que el carácter microheterogéneo del sistema habría de plantear serias dificultades -tanto por su inestabilidad frente a trazas de oxígeno y de vapor de agua como por las diferencias de textura microcristalina que pudieran derivarse de su modo de preparación- se ha estudiado la cinética del proceso en las condiciones de temperatura y proporción molar co-catalizador/catalizador más favorables desde el punto de vista de la producción de poli-4-vinilpiridina isotáctica: 50°C y razón trietilaluminio/tetra-n-butóxido de titanio igual a 3.

La microheterogeneidad del sistema catalítico ha exigido asegurar una dispersión uniforme del mismo en toda la masa operando con una intensidad de agitación sensiblemente constante; por otra parte, el sistema de regulación y control de temperatura ha permitido una precisión de 0'05°C.

La curva representada en la figura 69 indica la variación con el tiempo de la cantidad de polímero total formado. Como se ha destacado ya en el apartado anterior, la muy escasa entidad del material amorfo que le acompaña -en especial si la reacción se conduce a 50°C, temperatura a la cual apenas actúan los mecanismos de polimerización a través de radicales libres- permite considerar al producto como poli-4-vinilpiridina estéricamente ordenada.

Después de un periodo inicial que alcanza las 5 horas en el que el grado de conversión es muy escaso -el sistema catalít-

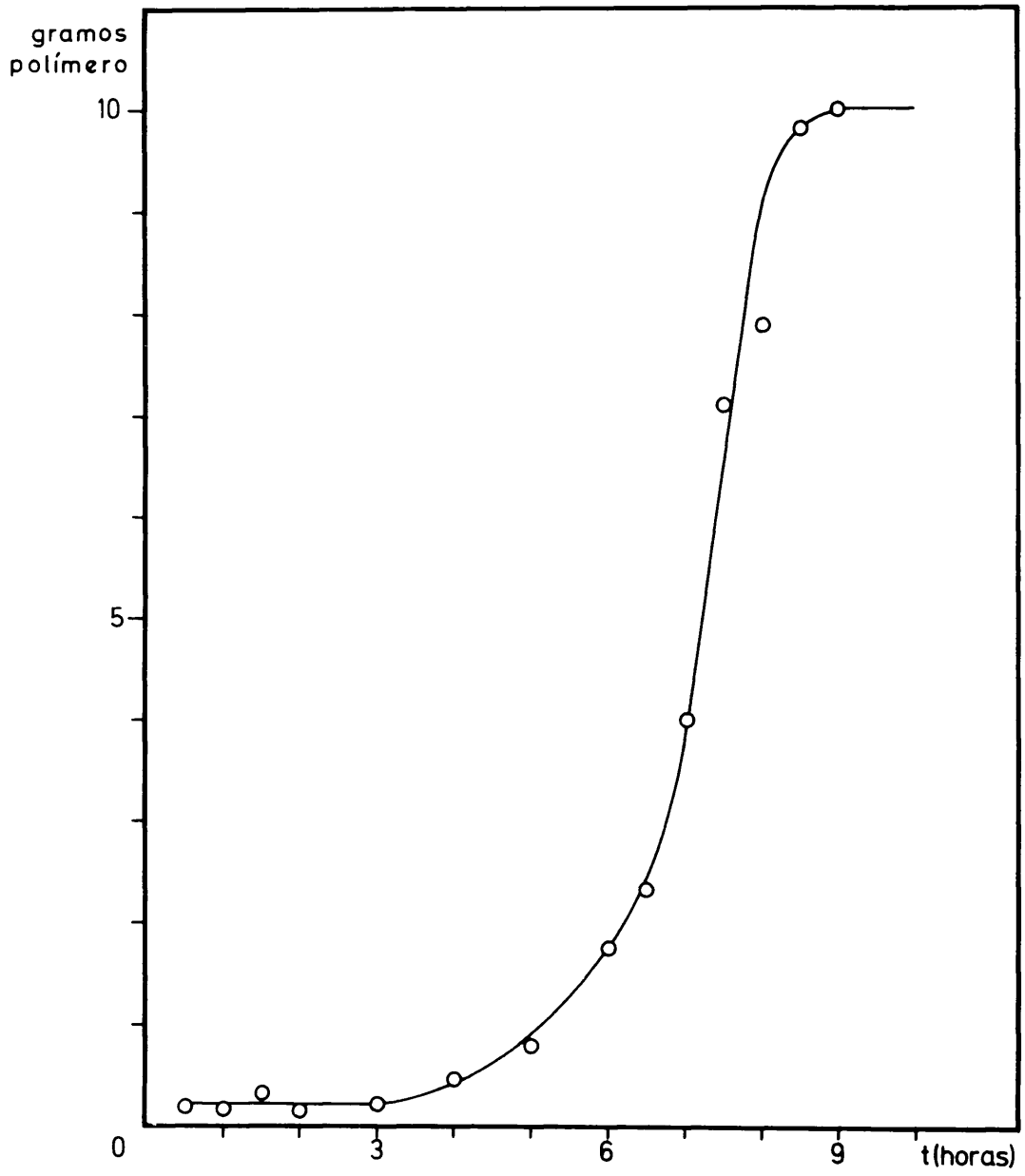


Fig. 69

tico apenas posee actividad-, la velocidad de polimerización crece rápida y continuamente para alcanzar el 100 por ciento de transformación (monómero utilizado, 10 g.) en poco más de 3 horas. Con independencia de la primera fase del proceso -en la que la reacción catalizador/co-catalizador origina los centros activos- de escasa actividad, es interesante destacar el crecimiento continuo de la conversión con el tiempo cuando se utiliza el sistema catalítico -microheterogéneo objeto de nuestro estudio cinético. Estabilizada la especie activa en el equilibrio dinámico al que se ha aludido en el apartado c) de este capítulo, gobierna únicamente la reacción de polimerización y no el craqueo del macrorradical formado. A diferencia de estos hechos, Alberola y col. (60) han puesto de manifiesto que los centros activos de "polimerización" presentes en sistemas catalíticos típicamente heterogéneos -por ejemplo, tricloruro de vanadio/triisobutilaluminio- evolucionan de modo más irregular y catalizan de modo sucesivo la formación de la macromolécula y su casi total degradación. El carácter heterogéneo de estos sistemas puede condicionar una mayor sensibilidad del compuesto metálico de transición frente al triisobutilaluminio y una mayor especificidad de los centros activos: pequeñas modificaciones estructurales en torno al ion metálico pueden invertir el sentido de su acción.

#### E. Caracterización de los polímeros

Los polímeros obtenidos con los dos monómeros objeto de estudio se han caracterizado desde el punto de vista físicoquímico -

según la metodología habitual en este campo.

### 1. Análisis Térmico

En el dominio de los altos polímeros no cabe hablar de puntos de fusión como si de especies químicas puras se tratase. La temperatura de fusión de un polímero depende de su magnitud molecular y de su grado de cristalinidad; y por cuanto la magnitud molecular no es uniforme -en un mismo polímero coexisten cadenas de longitud variable que funden a temperaturas distintas y, por otra parte, zonas cristalinas y amorfas que presentan asimismo distintos -puntos de fusión-, dicha constante se transforma en un intervalo -de fusión más o menos amplio que depende del espectro de tamaños -moleculares y de la cristalinidad. Por otra parte, la presencia como impurezas, en cantidades variables, de productos de transformación del catalizador, pueden afectar los valores hallados.

Se han determinado los intervalos de fusión de las muestras resultantes en los distintos ensayos de polimerización; la semejanza que existe entre los valores hallados -tablas de las págs. 148 y 149- indican que, para un mismo monómero y sistema catalítico, las condiciones de formación del polímero no ejercen una influencia marcada y regular sobre su magnitud molecular media y su grado de cristalinidad.

Por cuanto la naturaleza de los sistemas catalíticos -utilizados podría motivar la presencia de residuos metálicos en el polímero -cuya proporción modificaría notablemente sus propiedades eléctricas y magnéticas- se ha determinado por calcinación el tanto por ciento de cenizas incombustibles en los materiales resultan

tes. Los valores hallados -resumidos en la tabla de la pág.149- no precisan de ulteriores comentarios.

## 2. Análisis viscosimétrico

Las determinaciones viscosimétricas realizadas en las -soluciones de poliestireno en benceno y poli-4-vinilpiridina en alcohol etílico han permitido el cálculo de sus viscosidades intrínsecas (figs. 70 y 71) y, a partir de ella, de la masa molecular media de los polímeros.

Con intención de establecer la influencia de las condiciones de reacción en la magnitud molecular del polímero, se han -realizado determinaciones viscosimétricas con muestras obtenidas -manteniendo constantes dos de las tres variables que intervienen en el proceso.

A la vista de los valores hallados se deduce que la temperatura de polimerización, en el caso del poliestireno atáctico, -ejerce una influencia moderada en la magnitud de las cadenas poliméricas: ésta disminuye de 57.000 a 28.000 cuando aquélla aumenta de 50 a 110°C (pág.157). El tiempo de reacción determina un ligero aumento en la magnitud molecular a tiempos mayores. En cuanto a la influencia de la razón molar co-catalizador/catalizador, los resultados obtenidos demuestran que la magnitud molecular más alta se obtiene cuando la relación molar Al/Ti es igual a 2, valor al que aparece únicamente fracción de polímero soluble en etilmetilcetona. En el caso de la poli-4-vinilpiridina cristalina, la temperatura de polimerización ejerce una influencia en la magnitud molecular en el -sentido que se indica en la tabla correspondiente (pág.159).

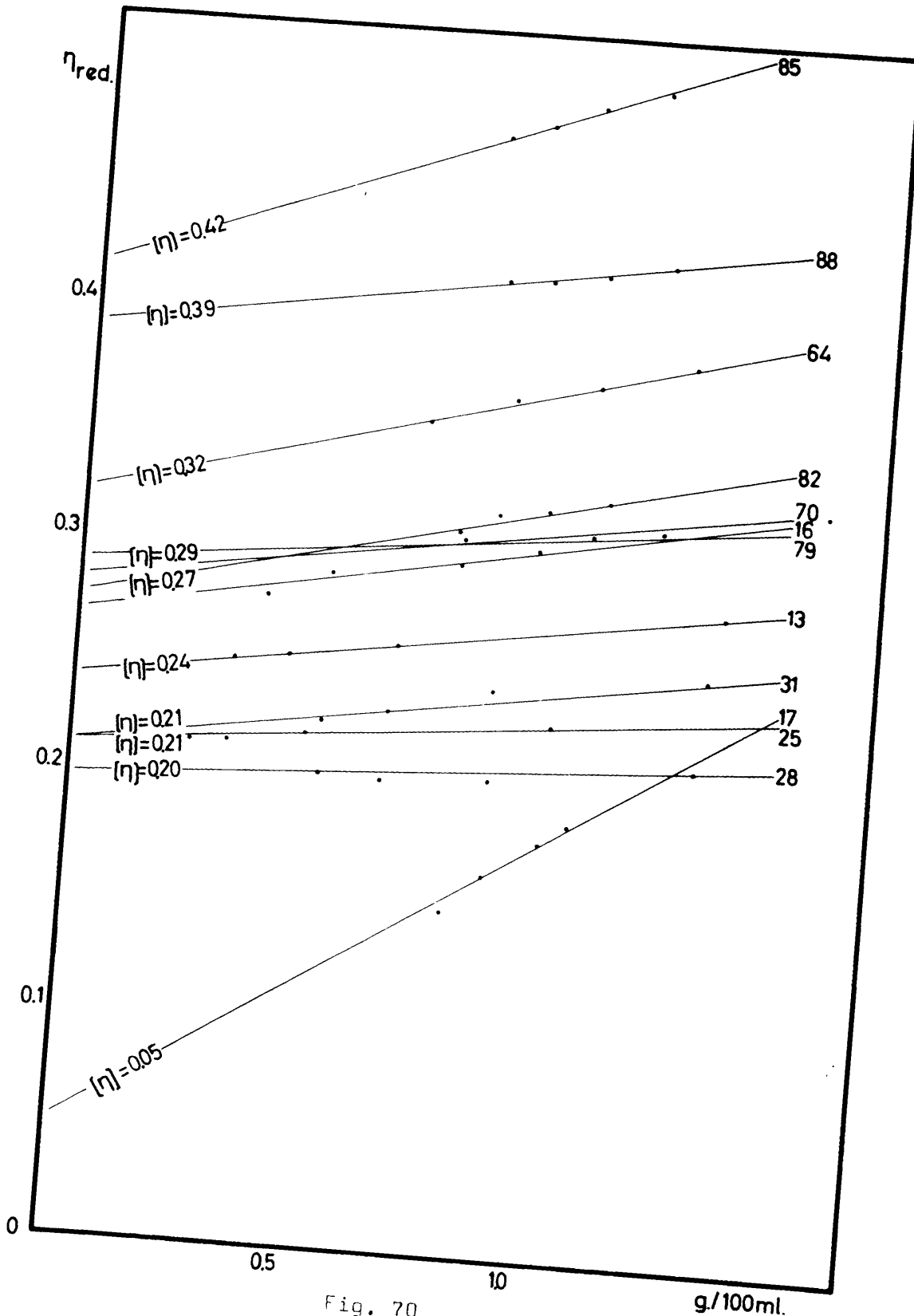


Fig. 70

Viscosidades intrínsecas de muestras de poliestireno amorfo.

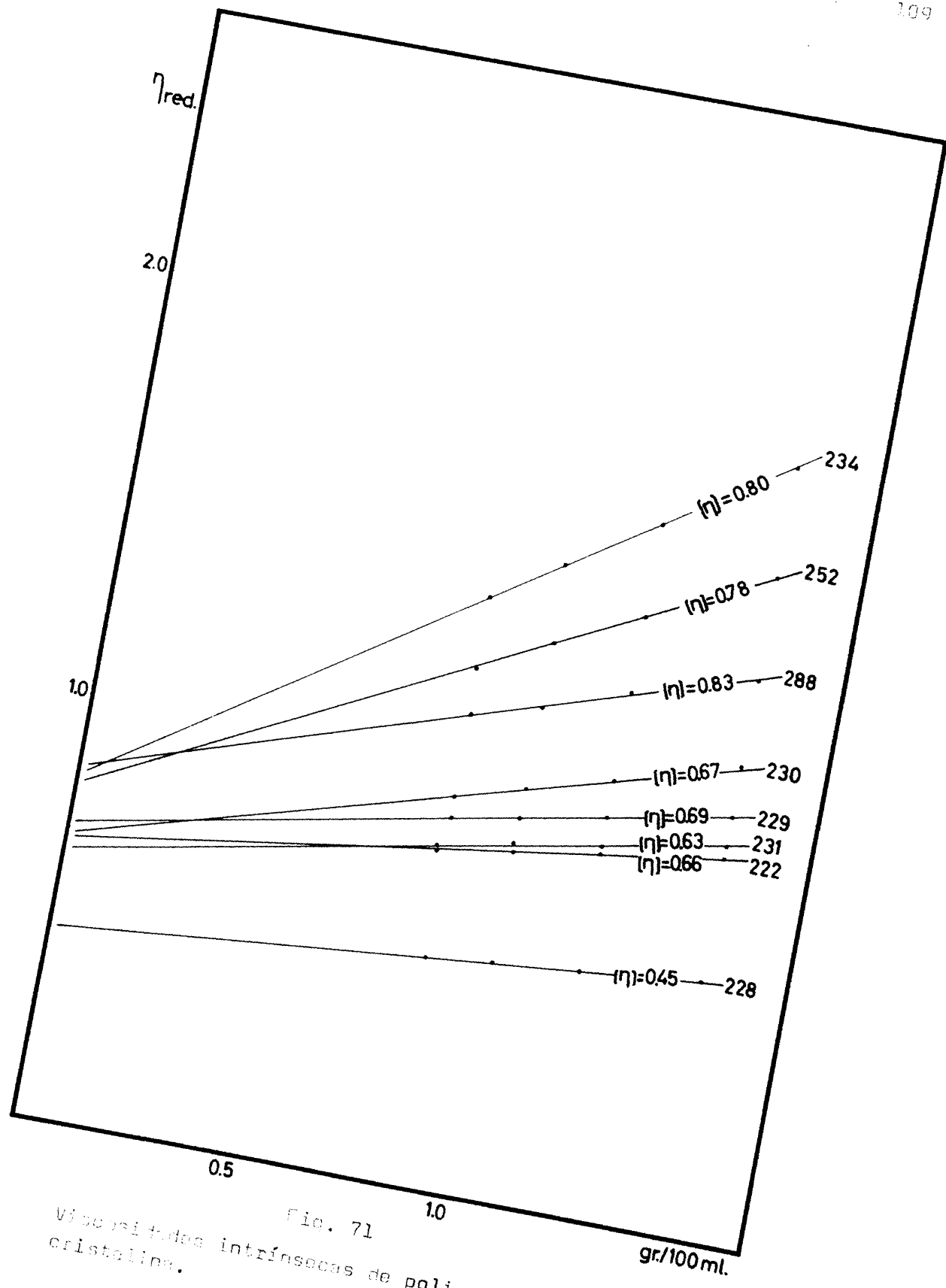


Fig. 71  
Viscosidades intrínsecas de poli-4-vinilpiridina  
cristalina.

En el capítulo DISCUSION DE RESULTADOS nos referiremos a la influencia que ejerce la temperatura de reacción en el rendimiento cuantitativo y cualitativo de polímero, así como a la propia del sistema catalítico.

### 3. Difracción de rayos X

La aplicación de los métodos röntgenográficos al estudio de los polímeros obtenidos, presenta una doble finalidad: de una parte, establecer el carácter cristalino o amorfo de los mismos, y de otra, desde un punto de vista cuantitativo, calcular el grado de cristalinidad de los productos resultantes en los distintos ensayos de polimerización.

El análisis de poliestirenos obtenidos con todos los sistemas catalíticos revela una distribución irregular de sus unidades estructurales (fig. 72,A) mientras que las poli-4-vinilpiridinas obtenidas en las mismas condiciones de reacción, originan líneas de difracción bien definidas (fig. 72,B) que ponen de manifiesto su gran regularidad estructural.

En lo que se refiere al grado de cristalinidad, no existe un método absoluto para definirlo. El procedimiento ideado por Goppel (65) consiste en calcular la relación entre el halo difuso correspondiente a la parte amorfa y una línea de referencia del diagrama de difracción; la técnica seguida hace uso de película fotográfica y de medidas microfotométricas. Posteriormente, Arlman (66) y Hermans y Waldinger (67) mejoran el método con el empleo de haces de rayos X monocromáticos midiendo, bien el halo amorfo entre  $5, 7$  y  $12^{\circ}5'$ , bien la intensidad en función del área integrada entre  $7$  y  $42^{\circ}$ .



Fig. 72

Difracción de rayos X por poliestireno atáctico (A) y poli-4-vinilpiridina estéricamente ordenada (B). Diagramas de polvo obtenidos en un espectrógrafo Philips con la radiación  $K\alpha$  del cobre (filtro de níquel), a 40 Kvolt. y 20 mAmp. Tiempos de exposición 2 horas (A) y 3 horas (B).

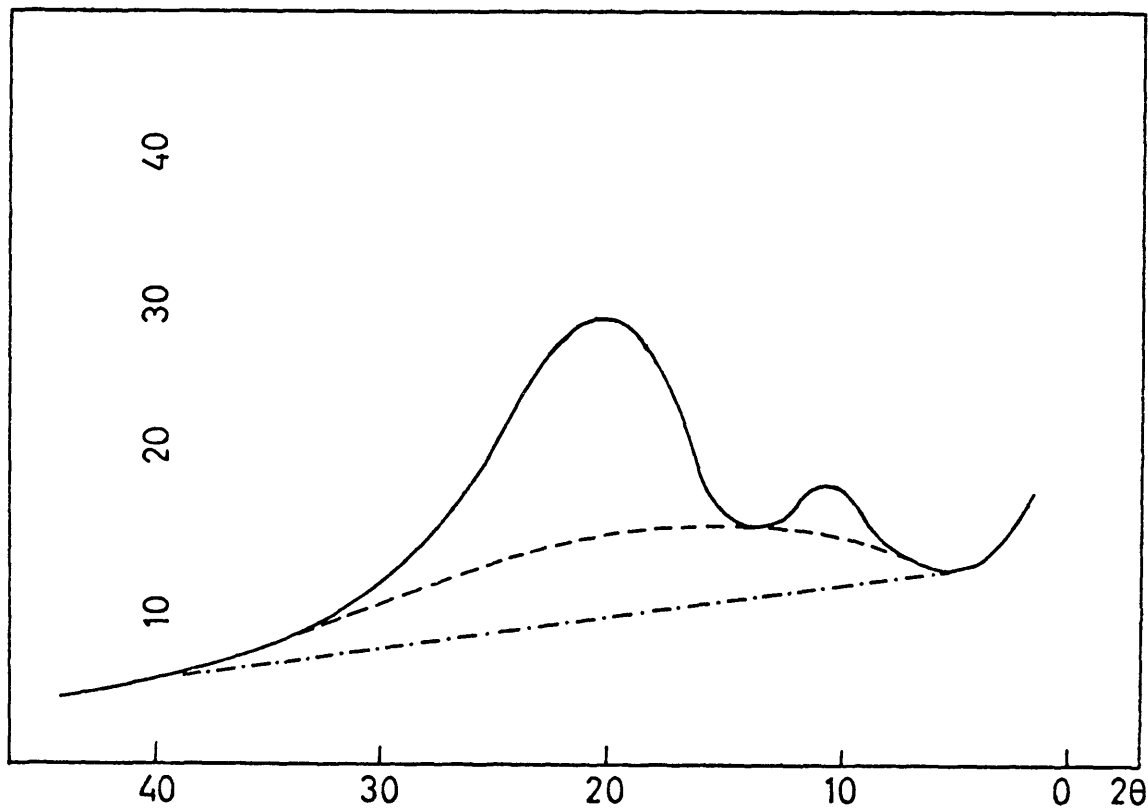


Fig. 73

Krim y Tobolsky (68) calculan la cristalinidad empleando un difractómetro con contador geiger, por comparación de la banda amorfa registrada con la sustancia problema a cualquier temperatura, con la misma banda de una muestra totalmente amorfa del propio polímero; la fracción cristalina se calcula por diferencia entre ambas.

En el presente trabajo se adopta la definición de cristalinidad propuesta por Natta y col. (69) según la cual,

$$c = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

en donde  $c$  representa el grado de cristalinidad y  $I_c$  e  $I_a$  son, res-

pectivamente, la intensidad de las partes cristalina y amorfa, proporcionales a las áreas integradas en el difractograma. En la figura 73 se representa el diagrama correspondiente a una de las muestras analizadas.

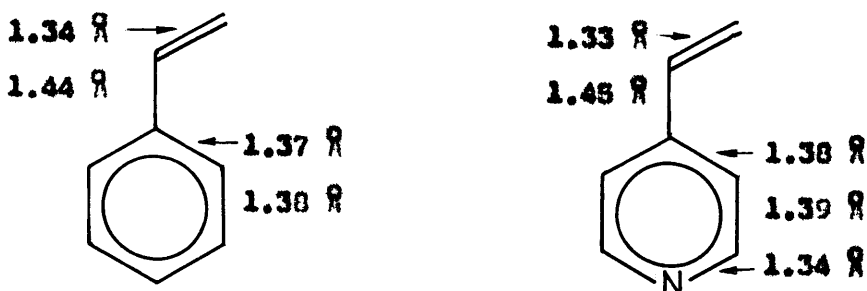
## DISCUSION DE RESULTADOS

El estudio crítico de los resultados experimentales expuestos en el capítulo precedente permite dar una nueva dimensión al problema de las causas y el curso de la polimerización estereoespecífica de olefinas y plantearlo en un dominio más amplio del propuesto por Coses (35).

Refiriéndonos en primer lugar a la actividad catalítica de los sistemas estudiados, aparece bien de manifiesto que los alcóxidos de metales de transición -ejemplos típicos, hasta el presente, de catalizadores muy poco activos- pueden inducir la formación de altos polímeros estereorregulares cuando se enfrentan a un monómero de estructura conveniente. Los resultados obtenidos con 4-vinilpiridina contrastan con los descritos para el etileno (40, 41), el propileno (44) y el propio estireno, considerado también por nosotros. Existe, pues, una dependencia muy estrecha entre la actividad de un sistema catalítico -microheterogéneo o, en términos más generales (60), heterogéneo- y la estructura de la olefina cuya polimerización gobierna; el comportamiento de un determinado conjunto catalizador/co-catalizador/monómero no es generalizable en principio a otro diferente.

En relación con lo expuesto es interesante discutir los resultados obtenidos en la polimerización de estireno y de 4-vinilpiridina con los sistemas catalíticos utilizados en este trabajo en términos de la geometría y de la estructura electrónica de los monó

meros. La hipótesis de Coese (35) condiciona la estereorregularidad del polímero a una rígida preorientación del alqueno en el estado de transición motivada por su total encajamiento en el hueco que se origina al liberarse un anión superficial del catalizador. Según esto, de la gran semejanza geométrica entre las moléculas de monómero utilizadas en nuestro estudio (70), debería derivarse un comporta-



miento análogo en los procesos de polimerización; no obstante, si la 4-vinilpiridina conduce a un polímero notablemente cristalino, el estireno origina tan solo materiales amorfos.

Por otra parte, la falta de generalidad de la teoría de Coese aparece también de manifiesto al comparar los resultados obtenidos en la polimerización de 4-vinilpiridina con ambos sistemas catalíticos. La formación de polímero cristalino en las experiencias de polimerización con tetróxido de titanio/trisililaluminio podría ser interpretable de acuerdo con la mencionada hipótesis por cuanto el volumen medio del grupo etóxido (70) es comparable al tamaño del enlace olefínico (fig. 74) y, en consecuencia

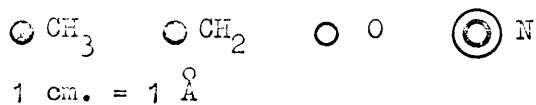
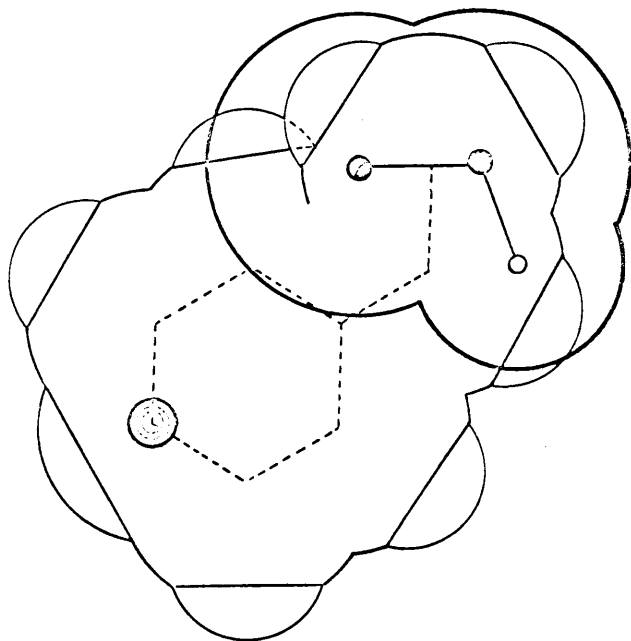


Fig. 74

el monómero podría alojarse con rigidez en el hueco correspondiente. No obstante, según la misma línea de razonamiento, al utilizarse un catalizador con aniones más voluminosos —tetra-*n*-butóxido de titanio— en cuyos huecos el monómero puede adoptar numerosas orientaciones no rígidas (fig. 75), debería obtenerse polímero atáctico; las predicciones no se cumplen en nuestro caso y se forma igualmente poli-4-vinilpiridina estéricamente ordenada de características similares a la que resulta cuando se emplea el sistema catalítico "rígido".

Como resumen de cuanto antecede, el comportamiento opues-

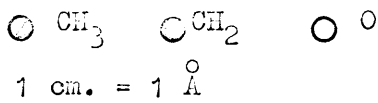
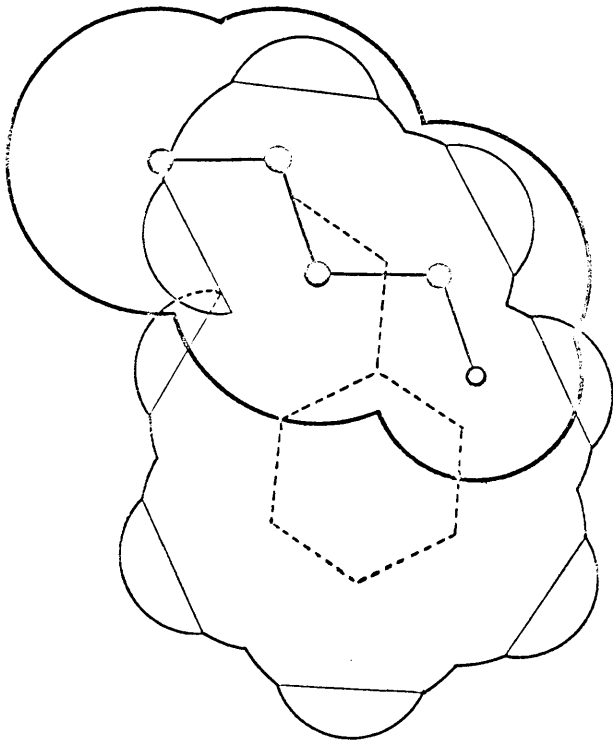


Fig. 75

to frente a los mismos catalizadores del estireno y la 4-vinilpiridina -dos monómeros de geometría semejante- y la idéntica acción del tetraóxido y del tetra-*n*-butóxido de titanio -geométricamente diversos- sobre un mismo alqueno permite concluir que el factor geométrico -relación de tamaños huesco/monómero- puede no ser elemento determinante en la formación de polímeros estereoespecíficos.

En lo que se refiere a la estructura electrónica de las olefinas estudiadas se observa entre ambas una diferencia fundamen-

tal: la presencia de un par electrónico no compartido en el nitrógeno de la 4-vinilpiridina que confiere a ésta un carácter nucleófilo muy acusado. Tal circunstancia es de especial interés habida cuenta que la deficiencia electrónica del trialquilaluminio le lleva a captar dicho par con formación del complejo respectivo (fig.76). De hecho la adición de monómero al sistema catalítico tenía que realizarse con refrigeración exterior por el carácter fuertemente exo-

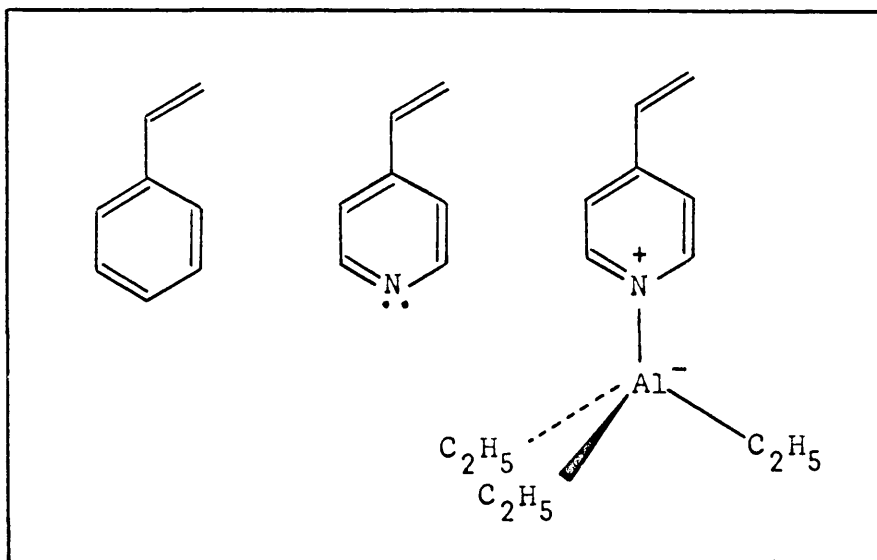


Fig. 76

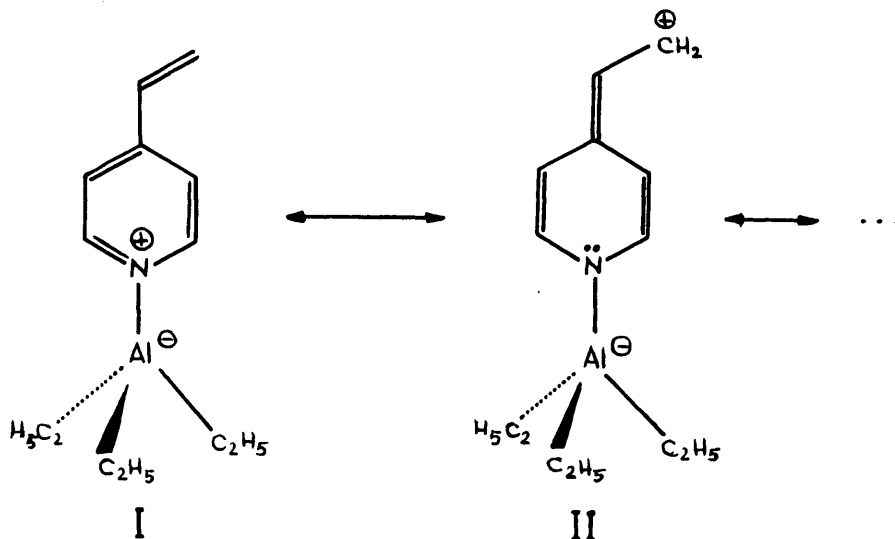
térmico del proceso que conduce al complejo.

El comportamiento de la olefina resultante -cuya separación de cargas en el enlace nitrógeno/aluminio ha de alterar necesariamente la distribución electrónica inicial- puede enfocarse desde los dos puntos de vista que tratamos seguidamente:

a) La presencia de dos zonas exteriores con elevada -densidad electrónica -el enlace olefínico y el ahora anión metálico- puede motivar la unión rígida del monómero a la especie catá-

lítica en dos iones metálicos de ésta. La preorientación definida y fija -causa de la estereoespecificidad, según Coates- sería consecuencia de un "apoyo en dos puntos" del monómero aunque en cada uno de ellos no poseyera rigidez suficiente. Según este esquema de razonamiento, una unión aluminio/titanio completaría la rigidez del estado de transición aun en el caso de un hueco de grandes dimensiones creado por eliminación de un resto n-butóxido.

b) Desde el punto de vista puramente electrónico, la aparición de una carga positiva sobre el nitrógeno cíclico motivaría un fuerte efecto mesómero en el sistema etilenoaromático cuya estructura llegaría a ser muy próxima a la que ilustra la forma límite II.



Con independencia de las modificaciones geométricas que pueda introducir este reajuste electrónico -variaciones en las longitudes y ángulos de enlace-, se genera una notable diferencia entre las densidades electrónicas de ambos carbonos olefínicos que puede comportar grandes variaciones en la quimisorción del monómero en los centros activos y, por otra parte, una especial sensibilidad

del carbono ( $\omega$ ) al ataque de agentes nucleófilos; el último de los hechos citados marcaría una selectividad notable en cuanto a la ordenación regular cabeza/cola en la macromolécula resultante, de acuerdo con nuestra experiencia.

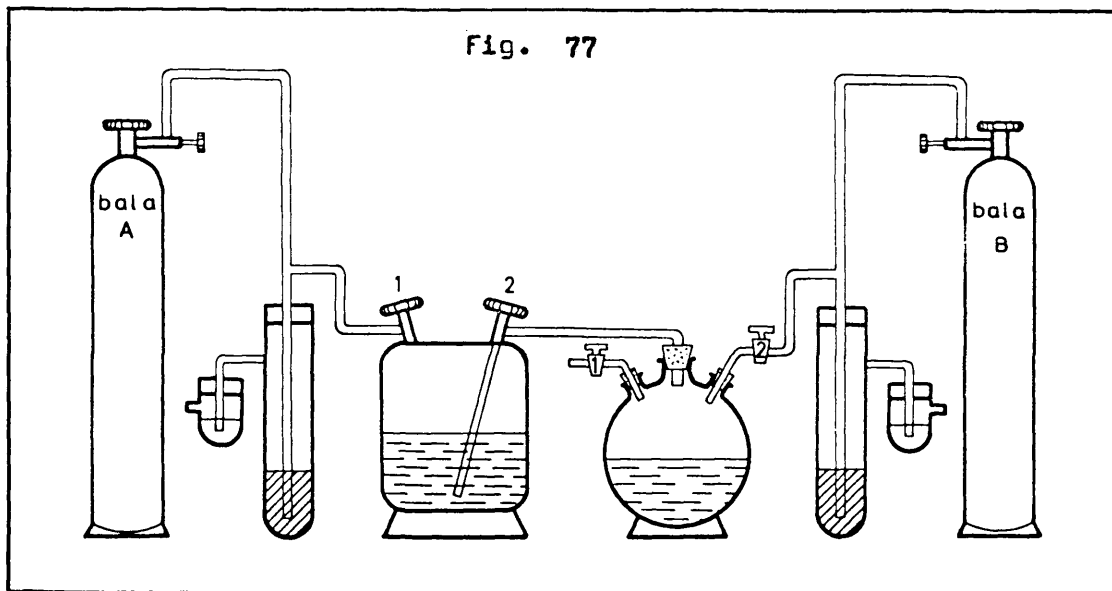
Los hechos expuestos en esta memoria, coincidentes con resultados obtenidos por Alberola y Gómez-Antón (60) en la polimerización estereoespecífica de estireno con el sistema yoduro de vanadio (III) trietilaluminio -se obtiene poliestireno isotáctico no obstante el gran diámetro del anión yoduro-, permiten concluir que el esquema de formación de polietileno y polipropileno estereorregulares propuesto por Cossee no es generalizable a otras olefinas o sistemas catalíticos. La notable complejidad de los procesos implicados y las posibles peculiaridades de cada sistema catalizador/cocatalizador/monómero (60) obligan a considerarlos como independientes sin posibilidades al presente de formular un mecanismo general de polimerización.

TECNICA EXPERIMENTAL

## I. PURIFICACION DE PRODUCTOS

La naturaleza del trabajo y la gran reactividad del trietilaluminio ha exigido el empleo de reactivos y disolventes de gran pureza; los obtenidos según los métodos que se detallan a continuación han cubierto todas las exigencias.

Fig. 77



### Trietilaluminio

El trietilaluminio ha sido suministrado por L. Light & Co. Ltd., Londres, en balas de acero inoxidable cerradas herméticamente en atmósfera de nitrógeno. El dispositivo representado en la fig. 51 permite trasvasar el trietilaluminio a un matraz con un margen de seguridad suficiente.

Se lava el matraz de tres bocas con nitrógeno procedente de la bala B, que se introduce por la llave 2 y se deja escapar por la 1 que está abierta. Se abren las válvulas 1 y 2 de la bombona que contiene el trietilaluminio y, mediante una corriente de nitrógeno procedente de la bala A, se hace pasar el líquido al matraz. La presión de nitrógeno en el interior de la bombona debe ser ligeramente superior a la que existe en el matraz colector. La bala B se utiliza solamente para regular el caudal del líquido y mantener el matraz en atmósfera inerte mientras dura la operación. Para interrumpir el paso del líquido se cierra la bala A y, con las válvulas 1 y 2 abiertas y la llave 1 cerrada, se aumenta la presión de nitrógeno en el matraz (bala B); de éste modo, el trietilaluminio que queda en el tubo de conexión retorna a la bombona. Seguidamente se cierran las válvulas 1 y 2 y después la llave 2, cortando a continuación el nitrógeno en la bala B.

El trietilaluminio se purifica por destilación a vacío en atmósfera inerte. Para ello, el aparato de destilación -cabeza Claisen de 2 cm de diámetro interior que evita los sobresaltos, aislada con lana de vidrio y amianto y refrigerante de 30 cm de longitud- se purga con nitrógeno a través de la llave que el colector lleva en una boca B-14. La cabeza se conecta al matraz en atmósfera inerte: en éste se introduce el gas a través de un capilar unido a la bala a través de una válvula de mercurio; en aquél, por la boca del colector ya citada, unida asimismo a otra bala mediante una segunda válvula. El nivel de mercurio en ambas válvulas debe ser tal que el líquido no ascienda por el capilar.

Durante el montaje, hay que tener especial cuidado en -

lubricar todos los ensamblados con la cantidad justa de grasa de silicona para alto vacío.

La calefacción se realiza con un baño de aceite mineral mantenido a unos 150° C. El trietilaluminio destila con normalidad a 128-130° C/50 mm, siempre que el capilar no sea demasiado estrecho y la corriente de nitrógeno excesivamente viva; ésta última puede regularse en el tubo de entrada mediante una pinza de Mohr.

#### Estireno.

En un matraz de 2 l se disponen 1.500 ml de estireno comercial secado previamente con cloruro cálcico durante dos días en la oscuridad. El producto se destila a presión reducida en corriente de nitrógeno (P.e., 40°5-41° C/15 mm) y se conserva, en presencia de trazas de hidroquinona como inhibidor de polimerización, en un matraz de dos bocas mantenido en atmósfera inerte y a 0° C de temperatura.

#### Isopreno.

En un matraz de 250 ml se disponen 100 ml de isopreno, secado previamente con cloruro cálcico durante varios días. El producto se destila a presión atmosférica en corriente de nitrógeno - (P.e. 34° C) que se admite a través de un tubo con pentóxido de fósforo. Se conserva en un matraz de dos bocas mantenido en atmósfera inerte y a 0° C.

#### 4-Vinilpiridina.

El producto puro comercial (Fluka A.G.) se seca con po-

tasa durante cuatro días, se destila a presión reducida en corriente de nitrógeno y se conserva a 0°C en un frasco tapado al abrigo de la luz para evitar los posibles oxidación y polimerización.

#### Tolueno.

En un erlenmeyer de 10 l de capacidad se disponen 5 l de tolueno y 2 kg de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agita mecánicamente hasta que se observa un aumento progresivo de la temperatura. En este momento se detiene el motor y el erlenmeyer se enfría exteriormente con agua para evitar la sulfonación del producto. Cuando la mezcla esté a unos 15° C se prosigue la agitación, controlando la temperatura para que no excede los 40-50° C. Transcurridos 15 minutos se aumenta la velocidad del motor hasta conseguir una emulsión muy fina y se continúa agitando media hora más. Se deja reposar la mezcla hasta su separación completa en dos fases, se decanta la superior, que se lava repetidas veces con hidróxido sódico concentrado y agua, y, por último, el tolueno se seca con cloruro cálcico y se destila sobre sodio en una columna de relleno de un metro de longitud. P. e. 110°5' C. El destilado se conserva en un matraz de dos bocas mantenido en atmósfera de nitrógeno y con sodio hilado.

#### Benceno.

Se purifica y conserva de la misma manera que su homólogo superior. P. e. 80°0' C.

#### Anilina.

La anilina comercial pura se seca con potasa durante dos

días y se destila a presión atmosférica (P. e. 104'5° C). Se conserva en la oscuridad a 0° C.

#### Anisol.

Producto comercial, seco con cloruro cálcico y destilado a presión reducida en atmósfera de nitrógeno (P. e. 155'5° C/10 mm). Se conserva en un matraz de dos bocas mantenido en atmósfera inerte.

#### n-Butanol.

A 1 l de alcohol n-butílico comercial contenido en un matraz de 2 l de capacidad, provisto de un refrigerante con tubo de cloruro cálcico, se adicionan 20 g de sodio en trozos pequeños. Al principio, la reacción es muy exotérmica y el alcohol comienza a hervir suavemente pero pronto decrece en intensidad y es necesario calentar la mezcla para que el sodio termine de disolverse. Se hierve a reflujo dos horas más y el n-butanol se destila en baño de aceite a la presión atmosférica (P. e. 117'7° C).

#### Etanol.

Se purifica de modo análogo (P. e. 78'3° C).

## II. SINTESIS DE CATALIZADORES.

Los catalizadores utilizados, tetratóxido y tetrabutóxido de titanio, se han preparado a partir de tetracloruro de titanio suministrado por la firma Fluka A.G., Chemische Fabrik, St. Gallen (Suiza).

En la obtención y purificación de dichos compuestos se ha utilizado un tipo especial de filtro que permite trabajar en atmósfera rigurosamente inerte; este dispositivo se describe en la preparación del tetratóxido de titanio.

### Tetratóxido de titanio.

#### a) Según Blechhoff y Adkins.

A una solución de óxido sódico obtenida por edición de 67 g de sodio a 1 litro de etanol anhidro se agregan durante dos horas, con agitación frecuente y refrigeración exterior, 70 ml de tetracloruro de titanio. Terminada la edición, la mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas y, al cabo de este tiempo, se elimina por destilación el exceso de alcohol. Por calefacción del residuo a 140°C - (10 mm de mercurio) se eliminan las sustancias volátiles remanentes y el tetratóxido de titanio se destila a presión reducida (P. s. 205°C/156 mm, 145°C/8,5 mm. Rendimiento, 20 por ciento). El producto se conserva a 0° en atmósfera de nitrógeno.

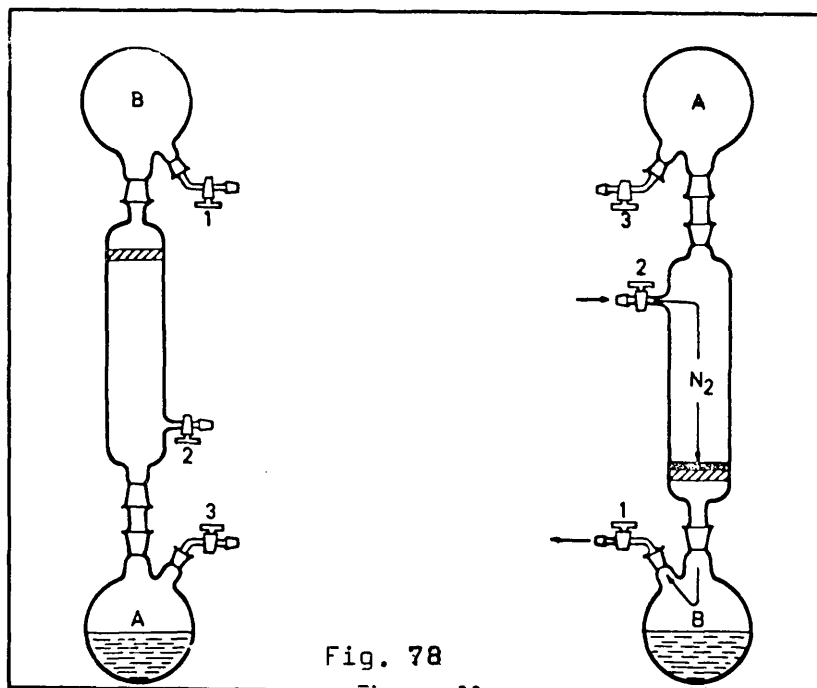
#### b) Según Nelles.

A una solución de 57,8 ml (100 g) de tetracloruro de titanio en 380 ml (300 g) de etanol anhidro se agrega -con refrigeración exterior y agitación mecánica- una solución de 38 g de amoníaco en 380 ml (300 g) del mismo disolvente. El cloruro amónico se separa

por filtración, el exceso de disolvente se elimina a presión reducida y, por último, se destila a 12-15 mm de mercurio el líquido residual.

c) Modificación del método anterior.

A una solución de 87.3 ml (150 g; 0.79 moles) de tetraclo-ruro de titanio en 225 ml (180 g; 3.9 moles) de alcohol etílico absoluto y 500 ml de benceno anhidro, se agregan gota a gota, con agitación bajo nitrógeno y con baño de agua a temperatura ambiente, una solución de 300 ml (300 g; 3.2 moles) de anilina de 353 ml de benceno anhidro; el tiempo de adición es de una hora. Terminada ésta, la masa se calienta



a reflujo dos horas más. Se deja enfriar y el hidrócloruro de anilina precipitado se filtra en atmósfera de nitrógeno. El disolvente se elimina a presión reducida y el producto se fracciona a 7.5 mm, obteniéndose 175 g (90%) de tetróxido de titanio de p.e. 150-62°C/7.5 mm.

Técnica de la filtración en atmósfera inerte.

En la figura 52 se representa de modo esquemático el procedimiento segundo para filtrar un compuesto en atmósfera inerte. La primera muestra el sistema ya montado y dispuesto para realizar la operación. Antes de adaptar el matraz A al filtro, es necesario crear en ambos una atmósfera de nitrógeno, lo que se consigue mediante cierre del filtro por el extremo inferior y conexión del sistema a un sistema de vacío y a una fuente de nitrógeno, alternativamente, por las llaves 1 y 2. La unión de ambas partes se realiza haciendo llegar nitrógeno de modo simultáneo por las llaves 1 y 3. El siguiente paso consiste en adaptar el matraz A al filtro, cerrar las llaves 1 y 3 y cortar el paso de nitrógeno. Una vez montado el aparato como representa la figura 52, se invierte el conjunto mediante un giro de 180°, el líquido del matraz A cae y el precipitado queda retenido por la placa filtrante. Durante la filtración se introduce nitrógeno por la llave 1, manteniendo abierta la 2, a la que se adapta un barbotsador de aceite de silicona. Este proceso es lento y normalmente se tardan varias horas hasta completar la filtración debido al carácter microcristalino del precipitado formado; no obstante no es conveniente acelerarlo haciendo vacío por la llave 2 pues el precipitado se apelmaza en la placa y resulta muy lenta la filtración.

#### Síntesis del tetrabutoxido de titanio.

Se obtiene de acuerdo con la variante c) descrita en el caso del tetraetóxido, con 80 g de sodio, 1.200 ml de alcohol n-butílico y 69 ml de tetracloruro de titanio. La temperatura del baño de aceite en la primera destilación es de 250°; los últimos resí-

duos de n-butanol se separan con  $160^{\circ}$  en el baño. El tetra-n-butóxido de titanio (80% de rendimiento) hierve a  $185-87^{\circ}/10-11$  mm —  
 $d_{20}^{20} = 0.993$ .

### III. EXPERIENCIAS DE POLIMERIZACION.

#### Preparación de las especies catalíticas.

La polimerización de olefinas con sistemas catalíticos heterogéneos o microheterogéneos exige la preparación previa de las correspondientes "especies catalíticas" por reacción del compuesto de titanio con el cocatalizador. Como ejemplo de la técnica general aplicada con este fin se detalla la preparación del complejo tetra-óxido de titanio-tri-etilaluminio en relación molar 1:2, con adición de anisol.

En un tubo de 200 ml con cono esmerilado y llave lateral para entrada de nitrógeno, se introducen 0.942 ml de tetra-óxido de titanio (1:1 en tolueno), medidos con una jeringa de 2 ml graduada en décimas. El tubo se provee de un termómetro y se introduce hasta los  $2/3$  de su altura en mezcla frigorífica hielo-cloruro sódico; se agregan entonces, en atmósfera de nitrógeno, 1.092 ml de una solución de tri-etilaluminio 1:1 en tolueno a la velocidad conveniente para que la temperatura se mantenga en todo momento a  $0-10^{\circ}$ . La adición del cocatalizador se realiza de modo muy satisfactorio —

utilizando asimismo una jeringuilla semejante a la anterior. Terminada ésta, se ajusta al tubo un tapón esmerilado y se deja reposar durante 15 minutos a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se agregan a la masa, siempre en atmósfera inerte, 0.216 ml de anisol (relación molar  $Ti^{4+}$ /anisol = 1:1) y se abandona de nuevo a temperatura ambiente 15 minutos más. Antes de iniciar la polimerización, el volumen de la masa se lleva a 10 ml por adición de tolueno anhidro.

#### Técnicas generales de polimerización.

##### Estireno. \*\*\*\*\*

La polimerización de estireno se lleva a cabo en un termostato de aceite mineral provisto de un regulador electrónico de temperatura que la mantiene con una precisión de  $\pm 0.1^{\circ}C$ . La calefacción se realiza mediante resistencias de inmersión de 500 y 1000 W de potencia. El líquido del baño se agita con aire perforada introducida en el fondo de la cuba. El sistema posee, además, una línea de vidrio con seis llaves para toma de nitrógeno, una válvula de mercurio y un barbotador de aceite de vaselina. La entrada de nitrógeno en los tubos de polimerización tiene lugar a través de sendos tubos de caucho que van desde la citada línea a una llave con cono esmerilado que encaja en la parte superior de los refrigerantes. El dispositivo descrito permite la realización de doce ensayos de polimerización simultáneos.

Antes de iniciar éstos se purga con nitrógeno el aire del sistema teniendo los refrigerantes cerrados por su parte inferior con

un cono esmerilado. Los tubos de polimerización se conectan sometiéndose al sistema a una sobrepresión de nitrógeno (barboteo en la válvula de mercurio) y se quita el cono que cierra el refrigerante por su parte inferior (solo con el que se opera); enseguida se coloca el tubo de polimerización con el monómero (10 ml) y se purga por la llave lateral con la misma corriente de nitrógeno. Una vez puesto el monómero a la temperatura de trabajo, cosa que se debe hacer inmediatamente antes de adicionar el catalizador para evitar el riesgo de una termoactivación de la polimerización, se adiciona la solución del complejo catalítico también a la temperatura de polimerización y se regula la sobrepresión de nitrógeno para toda la operación. Este proceso se repite en cada uno de los ensayos.

Terminada la polimerización, el contenido de cada tubo se telomeriza con alcohol metílico (50 ml); se cierra la llave de entrada de nitrógeno al tubo de polimerización y se saca éste del termostato; se vierte el contenido del mismo en un erlenmeyer de 250 ml de boca ancha y se le añade lentamente el metanol para evitar proyecciones. Se lava el tubo de polimerización con tolueno y con una solución acuosa de ácido clorhídrico comercial (1:1); los líquidos de lavado se adicionan al erlenmeyer, así como 10 ml más de ácido clorhídrico (1:1) para disolver sales inorgánicas. Se deja en reposo una noche, después de adicionarle 50 ml de agua.

#### Purificación y fraccionamiento del polímero.

La masa bruta de polimerización se traslada a un embudo de decantación de 250 ml de capacidad. Se espera la capa inferior acuosa y la fase orgánica se lava tres veces con solución di-

luda de hidróxido sódico; después, dos veces con agua, se pesa, - previo filtrado, a un erlenmeyer de 100 ml de boca ancha y se deja secar toda la noche con cloruro cálcico. Se vuelve a filtrar y se destila en vacío con baño de agua hasta total eliminación del disolvente. Se pesa, el polímero bruto se pasa a un cartucho de extracción y se somete a un fraccionamiento con metanol durante cinco horas. Terminado éste, se destila a vacío el metanol y se pesa el residuo, constituido casi exclusivamente por impurezas. El polímero remanente en el cartucho se vuelve a extraer durante cinco horas más con acetona. Se vuelve a destilar la acetona y se pesa el residuo. Por último se extrae con etilmetilcetona otras cinco horas con lo que el polímero se disuelve totalmente; se repite la operación de aislamiento del sólido.

Datos numéricos y resultados.

Las cantidades empleadas para preparar los respectivos complejos catalíticos son:

a) Tetraóxido de titanio:

Razón molar

2/1	$\frac{0'457 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'092 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$
3/1	$\frac{0'685 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'637 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$
4/1	$\frac{0'914 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{2'184 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$

## b) Tetrabutóxido de titanio:

Razón molar

2/1	$\frac{0'457 \text{ g Al}}{0'601 \text{ g Ti}} = \frac{1'092 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$
3/1	$\frac{0'685 \text{ g Al}}{0'601 \text{ g Ti}} = \frac{1'637 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$
4/1	$\frac{0'914 \text{ g Al}}{0'601 \text{ g Ti}} = \frac{2'184 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$

c) Anisol: Se adiciona al complejo catalítico en razón molar 1/1 respecto al titanio, lo que supone 0'216 ml de anisol.

d) Tablas de fraccionamiento: En total se han realizado 72 ensayos que van especificados en las siguientes tablas.

TABLA I  
 POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON EL SISTEMA CATALITICO  $AlEt_3 - (EtO)_2Ti$

ensayo N°	razon molar	T (°C)	tiempo (h)	polimero total	%	soluble $CH_3OH$	% (a)	soluble $CH_3COCH_3$	% (b)	soluble EMC	% (c)
7	2	50	6	1.65	18.1	trazas	—	0.64	41.5	0.90	58.4
8	3	50	6	2.93	32.4	2.71	95.7	0.12	4.20	trazas	—
9	4	50	6	2.03	22.3	1.85	94.3	0.11	5.60	"	—
10	2	50	9	1.67	18.4	trazas	—	0.40	27.2	1.07	72.7
11	3	50	9	3.62	39.8	3.10	93.6	0.21	6.30	trazas	—
12	4	50	9	2.35	25.9	2.01	100	trazas	—	"	—
13	2	90	6	4.26	46.8	trazas	—	0.29	7.20	3.73	92.7
14	3	90	6	3.80	41.8	0.99	28.2	1.41	40.2	1.10	31.4
15	4	90	6	3.72	40.9	3.07	90.8	0.31	9.10	trazas	—
16	2	90	9	4.97	54.6	trazas	—	0.25	5.30	4.42	94.6
17	3	90	9	4.65	51.1	"	—	1.75	39.7	2.65	60.2
18	4	90	9	4.06	44.6	3.14	81.9	0.69	18.0	trazas	—
25	2	110	6	6.03	66.3	trazas	—	0.94	15.6	5.06	84.3
26	3	110	6	4.19	46.1	2.12	54.2	1.79	45.7	trazas	—
27	4	110	6	4.44	48.8	2.88	65.7	1.50	34.2	"	—
28	2	110	9	6.98	76.8	trazas	—	1.51	22.2	5.27	77.7
29	3	110	9	5.30	58.3	2.32	46.5	2.66	53.4	trazas	—
30	4	110	9	4.06	44.7	2.63	69.2	1.17	30.7	"	—

TABLA II

POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON EL SISTEMA CATALITICO  $AlEt_3 - (BuO)_2Ti$

ensayo N°	razon molar	$T(°C)$	tiempo (h)	polimero total	% $CH_3OH$	soluble $CH_3OH$	% (a)	soluble $CH_3COCH_3$	% (b)	soluble EMC	% (c)
1	2	50	6	1.50	16.5	trazas	—	0.40	30.1	0.93	69.8
2	3	50	6	2.00	22.0	1.75	89.7	0.20	10.2	trazas	—
3	4	50	6	2.21	24.3	1.75	91.1	0.17	8.8	"	—
4	2	50	9	1.70	18.7	trazas	—	0.35	24.6	1.07	75.3
5	3	50	9	2.42	26.6	1.90	89.6	0.22	10.3	trazas	—
6	4	50	9	2.53	27.8	2.02	89.7	0.23	10.3	"	—
19	2	90	6	3.61	39.7	1.03	31.3	1.15	34.7	1.13	34.1
20	3	90	6	3.51	38.6	2.83	88.1	0.38	11.8	trazas	—
21	4	90	6	3.20	35.2	2.58	88.6	0.33	11.3	"	—
22	2	90	9	4.56	50.1	0.74	16.6	2.24	50.2	1.48	33.1
23	3	90	9	4.49	49.3	3.18	73.6	1.14	26.3	trazas	—
24	4	90	9	4.21	26.3	no determinado	—	0.62	—	"	—
31	2	110	6	6.72	73.9	trazas	—	2.38	37.0	4.04	62.9
32	3	110	6	5.38	59.2	3.12	61.7	1.93	38.2	trazas	—
33	4	110	6	4.66	51.3	3.34	77.3	0.98	22.6	"	—
34	2	110	9	7.08	77.9	trazas	—	1.60	23.6	5.17	76.4
35	3	110	9	6.08	66.9	1.87	32.4	2.82	48.8	1.08	18.7
36	4	110	9	5.22	57.4	2.63	52.6	1.84	36.8	0.53	10.6

TABLA III

POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON EL SISTEMA CATALITICO  $AlEt_3-(EtO)_2Ti$

ensayo Nº	razon molar	T(°C)	tiempo (h)	polimero total	%	soluble CH <sub>3</sub> OH	ANISOL		
							soluble (a) CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	soluble (b)	soluble (c)
55	2	50	6	0.88	96.8	—	—	—	—
56	3	50	6	0.49	5.39	—	—	—	—
57	4	50	6	0.62	6.82	—	—	—	—
58	2	50	9	1.18	1.30	—	—	—	—
59	3	50	9	0.56	6.16	—	—	—	—
60	4	50	9	0.72	7.92	—	—	—	—
61	2	90	6	5.90	64.9	trazas	0.59	10.4	5.11
62	3	90	6	4.85	53.4	"	0.87	18.7	3.78
63	4	90	6	4.35	43.9	"	3.60	86.7	0.55
64	2	90	9	6.15	67.7	"	0.67	11.2	5.33
65	3	90	9	5.14	56.5	"	0.92	18.5	4.06
66	4	90	9	2.61	28.7	"	1.74	72.2	0.67
67	2	110	6	7.82	86.0	"	0.23	3.02	7.39
68	3	110	6	7.83	86.1	"	0.67	85.7	7.14
69	4	110	6	5.29	58.2	"	1.69	33.2	3.41
70	2	110	9	8.76	96.4	"	0.27	30.4	8.28
71	3	110	9	8.32	91.5	"	0.85	10.5	7.28
72	4	110	9	6.66	73.3	"	2.60	40.2	3.86

TABLA IV  
POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON EL SISTEMA CATALITICO  $AlEt_3-(BuO)_2Ti$   
ANISOL

ensayo N°	razon molar	T(°C)	tiempo (h)	polimero total	%	soluble CH <sub>3</sub> OH	% (a)	soluble CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	% (b)	soluble EMC	% (c)
73	2	50	6	1.30	14.3	trazas	—	0.20	18.2	0.90	81.8
74	3	50	6	1.52	16.7	"	—	0.58	43.9	0.74	56.1
75	4	50	6	1.10	12.1	"	—	0.80	100	trazas	—
76	2	50	9	1.71	18.8	"	—	0.24	16.2	1.24	83.7
77	3	50	9	1.50	16.5	"	—	0.61	47.2	0.68	52.7
78	4	50	9	1.08	11.9	"	—	0.80	100	trazas	—
79	2	90	6	5.21	57.3	"	—	0.16	3.10	4.95	96.8
80	3	90	6	4.50	49.5	"	—	0.48	11.1	3.82	88.8
81	4	90	6	4.32	47.5	"	—	0.97	23.0	3.24	76.9
82	2	90	9	5.32	58.5	"	—	0.12	2.30	4.99	97.6
83	3	90	9	5.81	63.9	"	—	0.31	5.50	5.30	94.5
84	4	90	9	4.97	54.7	"	—	0.78	16.4	3.97	83.1
85	2	110	6	7.96	87.6	"	—	0.21	2.72	7.49	97.3
86	3	110	6	7.62	83.8	"	—	0.79	10.6	6.63	89.4
87	4	110	6	7.01	77.1	"	—	1.54	22.7	5.25	77.3
88	2	110	9	8.05	88.6	"	—	0.25	3.20	7.60	96.8
89	3	110	9	7.68	84.5	"	—	0.67	8.90	6.80	91.1
90	4	110	9	7.65	84.2	"	—	1.26	16.9	6.18	83.1

### Isopreno.

El punto de ebullición de este monómero, 34°C, ha exigido modificar las temperaturas de trabajo, fijadas en este caso en 3°, 17° y 34°C. Los ensayos a 34°C se han realizado en el termostato anteriormente descrito, siguiendo la misma técnica operatoria; las experiencias a 3° y 17°C se han llevado a cabo en un termostato circular de aluminio de 25 l de capacidad, con dobles paredes y aislamiento de 2 cm de serrín de corcho, con agua como líquido de baño.

En el caso de los ensayos a 3°C, no ha habido agitación y la temperatura del baño se ha mantenido constante (±0.5°C) mediante adición de hielo machacado. En los ensayos a 17°C, la temperatura del baño se ha mantenido constante con agua corriente. La entrada del agua se efectúa por el fondo del termostato y la salida a través de un sifón que mantiene constante el nivel de agua.

Salvo estas dos variantes, la mecánica del resto de los ensayos han sido totalmente paralelos a los ya descritos en el caso del estireno.

La reacción se ha interrumpido con 50 ml de metanol y ácido clorhídrico al 3% en volumen.

### Purificación y fraccionamiento del polímero.

Se ha seguido un método paralelo al utilizado en el caso del estireno, pero al destilar el disolvente donde debe ir el polímero, solo nos han aparecido trazas no mensurables de una goma amarillenta que no se ha podido fraccionar, debido a la pequeña cantidad que ha aparecido.

Datos numéricos y resultados.

Las cantidades empleadas para preparar los respectivos complejos catalíticos son:

a) Tetraetóxido de titanio:

Razón molar

2/1	$\frac{0'457 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'092 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$
3/1	$\frac{0'685 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'637 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$
4/1	$\frac{0'914 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{2'184 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$

b) Tetrebutóxido de titanio:

Razón molar

2/1	$\frac{0'457 \text{ g Al}}{0'681 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'092 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$
3/1	$\frac{0'685 \text{ g Al}}{0'681 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'637 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$
4/1	$\frac{0'914 \text{ g Al}}{0'681 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{2'184 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$

c) Anisol: Se adiciona el complejo catalítico en razón molar 1/1 respecto al Ti, lo que supone 0'216 ml de anisol.

d) Tablas de fraccionamiento: En total se han realizado 72 ensayos que no han sido tabulados ya que no se han producido cantidades mensurables de polímero.

#### 4-Vinilpiridina.

Las técnicas generales descritas en la polimerización de estireno no son exactamente aplicables al caso de la 4-vinilpiridina: la adición de la especie catalítica sobre el monómero a la temperatura de polimerización da como resultado una reacción violenta, acompañada de polimerización instantánea y destrucción casi completa de aquella.

Para paliar esta dificultad, la adición del sistema catalítico al monómero se efectuó refrigerando con hielo-sal y sumergiendo inmediatamente el tubo de polimerización en el baño termométrico a la temperatura de trabajo. Con este nuevo método, no se produce la proyección instantánea de la mezcla monómero-complejo catalítico; como ésta, sucede al alcanzar el sistema la temperatura de polimerización tampoco la citada modalidad proporcionó resultados satisfactorios.

El problema se resolvió por completo trabajando a mayor dilución y agitando intensamente la masa a lo largo de todo el proceso.

El método definitivo de polimerización implica el empleo de un termostato cilíndrico de doble pared aislado con grana de corcho; su capacidad es de 25 l y el líquido termostático eccl-

te mineral. Va provisto de un regulador electrónico que mantiene la temperatura del baño con una precisión de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Los elementos calefactores son dos resistencias de inmersión de 750 y 250 W que se utilizan conjuntamente para llevar el baño a una temperatura próxima a la de trabajo; se desconecta entonces la de mayor potencia y la temperatura se mantiene en su nivel correcto trabajando tan solo con la última. El sistema se agita por el aire procedente de un compresor que burbujea dentro de aquél desde dos tubos en forma de uve y, perforados que se hallan en el fondo del mismo.

Los distintos ensayos de polimerización, se lleven a cabo en sendos matraces de corazon de 500 ml de capacidad, provisto de tres bocas esmeriladas, en cada una de las cuales se sitúan respectivamente, el sistema de agitación, un refrigerante de reflujo y un embudo de llave para la adición del monómero. La agitación más eficaz se consigue mediante un agitador esmerilado KPC -lubricado con ftalato de dioctilo- boca B-29, conectado a un motor Metron con velocidad variable. Por la parte superior del embudo de bromo y del refrigerante, el sistema se conecta mediante 2 llaves a una toma de nitrógeno, provisto de una valvula de mercurio y un barboteador de vaselina.

El complejo catalítico se prepara directamente en el matraz de reacción o se ha indicado en los apartados a) y b); después de media hora de reposo, se completa su volumen hasta 50 ml por adición de tolueno anhidro. Se pone en marcha la agitación y -siempre en atmósfera de nitrógeno- se dispone el sistema en el termostato hasta que alcance la temperatura de trabajo. Se adicionan entonces lentamente los 10 ml de monómero-diluido en igual volumen de tolueno anhidro-; la operación debe durar unos 10 minutos.

La reacción se interrumpía en principio con 100 ml de una mezcla de metanol y ácido clorhídrico comercial (24:1). Posteriormente se ha desechado este método de telomerización por las razones que se exponen más adelante y se han utilizado 100 ml de etanol por cada ensayo.

El método seguido para aislar y fraccionar el polímero, depende del utilizado para detener la reacción. Cuando se telomeriza con ácido clorhídrico y metanol, el aislamiento se ha realizado diluyendo la solución con 200 ml de metanol y agua (1:1 en volumen) y haciéndola gotear sobre un litro de agua que contiene un 5% de amoníaco y 20 g de hidróxido sódico. Por agitación enérgica de la masa el polímero precipita en forma de copos blancos que se aglomeran rápidamente.

Si la polimerización se interrumpe con solo metanol el polímero se aísla vertiendo la solución y agitando fuertemente.

El polímero precipitado de este modo se deja lixiviar durante dos días y se filtra posteriormente en vacío a través de una placa filtrante de vidrio sinterizado C 3 provista de papel de filtro. Se corta posteriormente en trozos pequeños y se seca, durante 4 días, en un desecador sobre gel de sílice a 16 mm de mercurio.

En algunos ensayos se han observado rendimientos superiores al teórico, lo que es atribuible a un secado deficiente, a la presencia de sales inorgánicas procedentes de la descomposición del complejo catalítico  $Al(OH)_3$  y  $Ti(OH)_4$  o a la oclusión de cloruro sódico y cloruro amónico presentes o formados al pp el polímero. La presencia de estas sales se evita, utilizando exclusivamente el segundo de los métodos de telomerización citados.

Los intentos de purificación del polímero por eliminación de las sales inorgánicas que lo acompañan, no han tenido éxito. Entre ellos, cabe destacar:

1ª) Agitación del polímero -perfectamente pulverizado- con 250 ml de agua a 80°C durante 24 horas. El material se hincha y aglomera en el medio acuoso y no se disuelven las sales ocluidas.

2ª) Disolución del polímero en etanol absoluto caliente y filtrado posterior. No se obtienen resultados satisfactorios porque, aunque algunas de las sales son insolubles, las de aluminio se gelifican e impiden la filtración cuantitativa.

3ª) Centrifugación de las masas anteriores.

El fraccionamiento del polímero no ha podido realizarse por su insolubilidad en benceno, éter sulfúrico y xileno, siendo, por otra parte, totalmente soluble en metanol, butanol y ácido clorhídrico diluido.

Datos numéricos y resultados.

Las cantidades de reactivos empleadas para preparar - los sistemas catalíticos utilizados en los distintos ensayos son las siguientes:

## a) Tetraetóxido de titanio:

Razón molar

2/1	$\frac{0'457 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'092 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$
3/1	$\frac{0'685 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'637 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$
4/1	$\frac{0'914 \text{ g Al}}{0'456 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{2'184 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{0'942 \text{ ml (EtO)}_4\text{Ti}}$

## b) Tetrabutóxido de titanio:

Razón molar

2/1	$\frac{0'457 \text{ g Al}}{0'681 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'092 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$
3/1	$\frac{0'685 \text{ g Al}}{0'681 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{1'637 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$
4/1	$\frac{0'914 \text{ g Al}}{0'681 \text{ g Ti}}$	=	$\frac{2'184 \text{ ml Et}_3\text{Al}}{1'372 \text{ ml (BuO)}_4\text{Ti}}$

c) Anisol: Se adiciona al complejo catalítico en razón molar 1/1 respecto al Ti, lo que supone 0'216 ml de anisol.

d) Tablas de fraccionamiento: En total se han realizado 72 ensayos que van especificados en las siguientes tablas.

TABLA V

POLIMERIZACION DE 4-VINILPIRIDINA CON EL SISTEMA CATALITICO  $\text{AlEt}_3\text{-(EtO)}_2\text{Ti}$

SIN ANISOL							CON ANISOL						
ensayo N°	razon molar	T (°C)	tiempo (h)	polimero total	%	ensayo N°	razon molar	T (°C)	tiempo (h)	polimero total	%		
217	2	50	6	—	—	271	2	50	6	0.25	2.50		
218	3	50	6	4.59	45.9	272	3	50	6	2.62	26.2		
219	4	50	6	4.34	43.4	273	4	50	6	7.11	71.1		
220	2	50	9	0.50	5.00	274	2	50	9	1.29	12.9		
221	3	50	9	1.92	19.2	275	3	50	9	2.56	25.6		
222	4	50	9	9.61	96.1	276	4	50	9	6.75	67.5		
223	2	90	6	9.20	92.0	277	2	90	6	9.59	95.9		
224	3	90	6	2.08	20.8	278	3	90	6	10.00	100		
225	4	90	6	10.00	100	279	4	90	6	9.85	98.5		
226	2	90	9	10.00	100	280	2	90	9	9.79	97.9		
227	3	90	9	10.00	100	281	3	90	9	10.00	100		
228	4	90	9	9.61	96.1	282	4	90	9	9.96	99.6		
229	2	110	6	9.28	92.8	283	2	110	6	7.85	78.5		
230	3	110	6	9.51	95.1	284	3	110	6	9.39	93.9		
231	4	110	6	9.22	92.2	285	4	110	6	9.67	96.7		
232	2	110	9	0.47	4.70	286	2	110	9	1.72	17.2		
233	3	110	9	9.58	95.8	287	3	110	9	9.79	97.9		
234	4	110	9	10.00	100	288	4	110	9	10.00	100		

TABLA VI  
POLIMERIZACION DE 4-VINILPIRIDINA CON EL SISTEMA CATALITICO  $AlEt_3(BuO)_2Ti$

SIN ANISOL							CON ANISOL						
ensayo N°	razon molar	T (°C)	tiempo (h)	polimero total	%	ensayo N°	razon molar	T (°C)	tiempo (h)	polimero total	%		
235	2	50	6	—	—	289	2	50	6	—	—		
236	3	50	6	1.77	17.7	290	3	50	6	—	—		
237	4	50	6	4.03	40.3	291	4	50	6	—	—		
238	2	50	9	0.42	4.20	292	2	50	9	0.22	2.20		
239	3	50	9	10.00	100	293	3	50	9	—	—		
240	4	50	9	5.76	57.6	294	4	50	9	10.00	100		
241	2	90	6	9.67	96.7	295	2	90	6	10.00	100		
242	3	90	6	8.70	87.0	296	3	90	6	10.00	100		
243	4	90	6	9.86	98.6	297	4	90	6	10.00	100		
244	2	90	9	10.00	100	298	2	90	9	10.00	100		
245	3	90	9	9.25	92.5	299	3	90	9	9.88	98.8		
246	4	90	9	9.83	98.3	300	4	90	9	9.81	98.1		
247	2	110	6	9.21	92.1	301	2	110	6	9.48	94.8		
248	3	110	6	9.47	94.7	302	3	110	6	9.53	95.3		
249	4	110	6	9.02	90.2	303	4	110	6	10.00	100		
250	2	110	9	1.49	14.9	304	2	110	9	6.76	67.6		
251	3	110	9	10.00	100	305	3	110	9	10.00	100		
252	4	110	9	10.00	100	306	4	110	9	10.00	100		

## IV. CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN.

Las experiencias relativas al estudio de la cinética de polimerización de la 4-vinilpiridina, se han llevado a cabo en un termostato que permite un control de temperatura con una precisión no inferior a  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ . La técnica experimental utilizada es semejante a la seguida en las polimerizaciones de este monómero en serie. Las condiciones experimentales elegidas son las siguientes:

Temperatura . . . . .	50°C	
Monómero . . . . .	10 ml de 4-vinilpiridina	
Trietilaluminio . . . . .	1.64 ml	] Razón molar 3
Tatrabutóxido de titanio . . . . .	1.37 ml	
Disolvente . . . . .	47.99 ml de tolueno	
Tiempos . . . . .	los indicados en la tabla de resultados	

La descomposición del sistema catalítico al final de la reacción se realiza adicionando la cantidad necesaria de alcohol metílico. El polímero se aísla por precipitación en un litro de agua, se escurre a la trompa y se seca en un desecador a vacío con gel de sílice.

Las cantidades de polímero obtenido para cada uno de los tiempos de reacción se recogen en la siguiente tabla:

Tiempo (horas)	0'30	1'00	1'30	2'00	3'00	4'00	5'00
Polímero (gramos)	0'15	0'13	0'28	0'12	0'17	0'47	0'80
	6'00	6'30	7'00	7'30	8'00	8'30	9'00
	1'77	2'34	4'08	7'10	7'88	9'82	10'0

## V. CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS.

a) Análisis térmico.

Los intervalos de fusión del poliestireno atáctico se han determinado en un aparato para puntos de fusión de la firma Büchi, tomando como límites de dicho intervalo las temperaturas a la cual el polímero inicia la fusión y comienza a fluir por una de las ramas del tubo en U donde se realiza la experiencia. Las muestras ensayadas han presentado todos unos intervalos de fusión que oscilan entre 160 y 180°C, y se recogen en la tabla siguientes:

Muestra nº	7	10	13	16	25	28
Intervalo fusión (°C)	158 177	161 180	159 175	162 181	157 180	158 182

1	4	19	22	31	34	61	64
160 180	161 178	157 180	161 182	163 191	160 180	162 194	157 180

67	70	73	76	79	82	85	88
160 185	180 200	156 178	170 185	163 176	163 180	167 190	165 187

Los puntos de fusión de la poli-4-vinilpiridina isotáctica han sido determinados en un aparato de Kofler con luz polarizada. Los valores hallados se recogen en la tabla siguiente:

Muestra nº	222	224	226	228	229	233
Intervalo	227	232	230	205	220	225
Fusión (°C)	240	240	245	212	246	240

236	240	241	242	244	245	272	273
330	220	235	235	245	234	217	210
*	245	252	246	265	250	230	220

275	276	277	278	282	284	286	291
250	264	230	212	220	220	258	300
270	275	240	230	235	245	280	*

\* Descompone

Las cenizas se han obtenido por calcinación de las distintas muestras de polímero en un crisol hasta combustión total y -tratamiento posterior a 900°C durante 2 horas en un horno de sufla. El análisis de las cenizas resultantes ha demostrado que están constituidas por óxidos de aluminio (III) y de titanio (V); en un caso cuyo tanto por ciento de residuo resultó especialmente alto, se ha puesto de manifiesto asimismo, la presencia de iones amonio y cloruro, procedentes acaso de las operaciones de aislamiento del polímero. Los valores de las cenizas halladas se indican seguidamente:

Muestra nº	222	225	226	227	228	229
% cenizas	2'4	2'1	2'9	2'6	2'8	2'9

231	233	234	242	243	244	245	246
6'3	5'7	6'7	5'0	6'1	4'5	4'3	6'1

247	276	278	281	282	284	287	288
4'1	7'9	2'5	4'7	4'6	5'8	6'0	5'9

**b) Análisis viscosimétrico.**

Las medidas de viscosidad de las soluciones de poliestireno atáctico en benceno y poli-4-vinilpiridina en alcohol etílico, se han realizado en un viscosímetro Ubbelohde con nivel suspendido y un bulbo de 50 ml de capacidad. El aparato se termostetiza a 25  $\pm$  0.05°C mediante una camisa por la que circula agua inyectada por un termostato Cyclotherm.

La preparación de las soluciones de poliestireno atáctico en benceno no presenta dificultad alguna. Se parte de soluciones al 1-2 por ciento de polímero en benceno Merck para análisis filtradas cuidadosamente a través de un filtro de placa de vidrio sinterizado G3.

La preparación de las soluciones de poli-4-vinilpiridina ha resultado más compleja, debido a la gran resistencia a la filtración que presentan estas soluciones de polímero. Las destinadas a medidas viscosimétricas se han preparado como se describe a continuación. Una cantidad pesada de poli-4-vinilpiridina se suspende en la necesaria de alcohol etílico para obtener una solución del 1 al 2 por ciento, aproximadamente. Se calienta a 72°C, se deja enfriar, se completa su volumen en un matraz aforado y, finalmente, se separa por centrifugación el sólido suspendido procedente de restos de catalizador. La concentración real de esta solución se establece llevando a sequedad una parte alícuota de la misma y determinando por pesada el polímero disuelto.

El cálculo de las viscosidades intrínsecas se ha realizado con base en los siguientes hechos:

Siendo  $\eta$  la viscosidad absoluta de un líquido, la viscosidad relativa de una solución se define por

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0}$$

$\eta_0$  = viscosidad absoluta del disolvente puro

$\eta_s$  = viscosidad absoluta de la solución

De igual modo, la viscosidad específica se define por

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$$

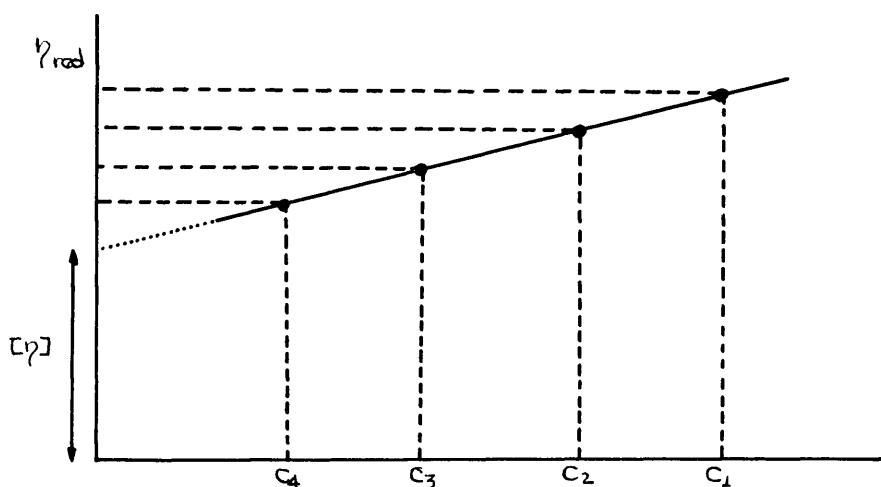
Si la viscosidad específica se refiere a la concentración unidad, se obtiene la viscosidad reducida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

y el valor de ésta cuando  $c \rightarrow 0$ , esto es:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right), \text{ si } c \rightarrow 0, \text{ se denomina viscosidad intrínseca}$$

En la práctica, ésta se obtiene por extrapolación para  $c = 0$  de la recta que resulta al representar  $\eta_{red}$  vs.  $c$  (gr/100 ml)



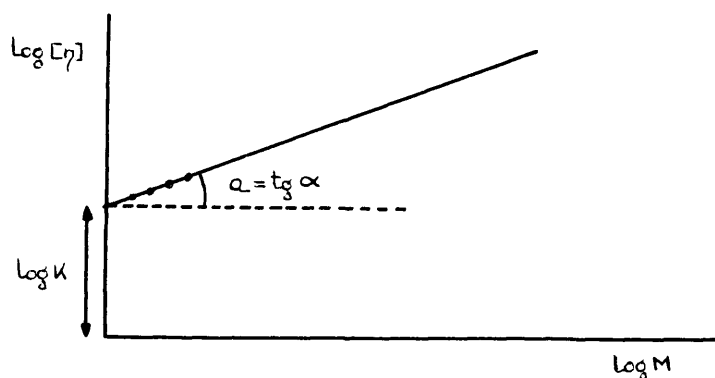
La viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular del polímero por una ecuación viscosimétrica del tipo

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M$$

en la que  $a$  es una constante característica de cada tipo de sustancia, disuelta en un determinado disolvente y a una temperatura fijada.  $K$  y  $a$  son dos constantes numéricas y  $M$  la masa molecular media del material macromolecular.

Así pues, si se dispone para un determinado polímero de una ecuación viscosimétrica del tipo citado, conocidas las constantes  $a$  y  $K$  el problema de determinar la masa molecular media de una sustancia polimérica se reduce a determinar su viscosidad reducida a distintas diluciones y extrapolar a dilución infinita para establecer el valor de la viscosidad intrínseca. En la representación gráfica de la ecuación viscosimétrica  $-\log [\eta]$  vs.  $\log M$  los valores de  $\log M$  y, por consiguiente, de la masa molecular, son inmediatos.



En nuestro caso se han utilizado las ecuaciones siguientes:

Para el poliestireno, en benceno a 25°C, la ecuación de-

da por Flory y col. ( 71 ):  $[\eta] = 9.52 \times 10^{-5} . M^{0.744}$

Para la poli-4-vinilpiridina en etanol a 25°C, la ecuación establecida por Serkowitz ( 72 ):  $[\eta] = 25.0 \times 10^{-5} . M^{0.68}$

#### Determinación práctica del peso molecular.

En un viscosímetro tipo Ubbelohde, la viscosidad relativa de una solución es sensiblemente igual al cociente entre los tiempos que tarda en fluir la solución y el disolvente puro. En efecto, considerando que -en soluciones muy diluidas- la densidad de aquella puede considerarse igual a la de ésta,

$$\eta_s = k \rho_s t_s \quad \eta_r = \frac{\rho_s t_s}{\rho_c t_c} \approx \frac{t_s}{t_c}$$

$$\eta_o = k \rho_o t_o$$

Como ejemplo de una medida, se recogen las determinaciones realizadas con el polímero 34 C .

$\eta_r = \frac{t_s}{t_o}$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	$c = (g/100 ml)$	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
$\eta_{r1} = \frac{60.4}{48.9} = 1.419$	$\eta_{sp1} = 0.419$	$c_1 = 1.369$	$\eta_{red1} = 0.306$
$\eta_{r2} = \frac{58.5}{48.9} = 1.196$	$\eta_{sp2} = 0.196$	$c_2 = 0.885$	$\eta_{red2} = 0.286$
$\eta_{r3} = \frac{55.2}{48.9} = 1.129$	$\eta_{sp3} = 0.129$	$c_3 = 0.456$	$\eta_{red3} = 0.283$
$\eta_{r4} = \frac{53.5}{48.9} = 1.094$	$\eta_{sp4} = 0.094$	$c_4 = 0.342$	$\eta_{red4} = 0.275$

$c(x)$	$\eta_{red}(y)$	$c^2(x^2)$	$\eta c(xy)$
1'369	0'306	1'874	0'419
0'685	0'286	0'469	0'196
0'456	0'283	0'208	0'129
0'342	0'275	0'117	0'094
2'052	1'150	2'668	0'838

$$a = \frac{(\sum x)(\sum y) - n \sum xy}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{2'052 \times 1'150 - 4 \times 0'838}{2'052^2 - 4 \times 2'668} = \frac{-0'072}{-2'538} = 0'0284$$

$$b = \frac{(\sum xy)(\sum x) - (\sum y)(\sum x^2)}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0'838 \times 2'052 - 1'150 \times 2'668}{2'052^2 - 4 \times 2'668} = \frac{-0'678}{-2'538} = 0'2671$$

$$\eta_{red} = 0'0284c + 0'2671 ; \text{ si } c = 0 \quad \eta = 0'2671$$

$$\lg \eta = -4'021 + 0'744 \lg c$$

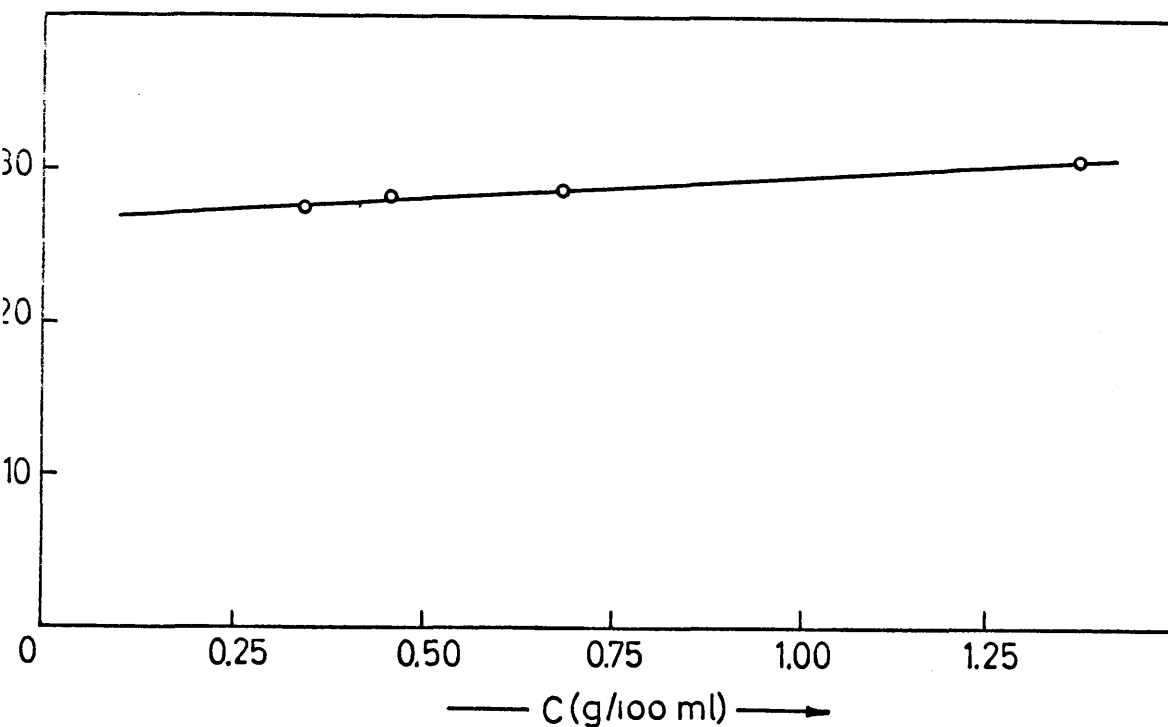
$$\lg 0'2671 = -4'021 + 0'744 \lg c$$

$$1'42667 = -4'021 + 0'744 \lg c$$

$$-0'5733 = -4'021 + 0'744 \lg c$$

$$\lg c = \frac{3'448}{0'744} = 4'63575$$

$$c = 43230$$



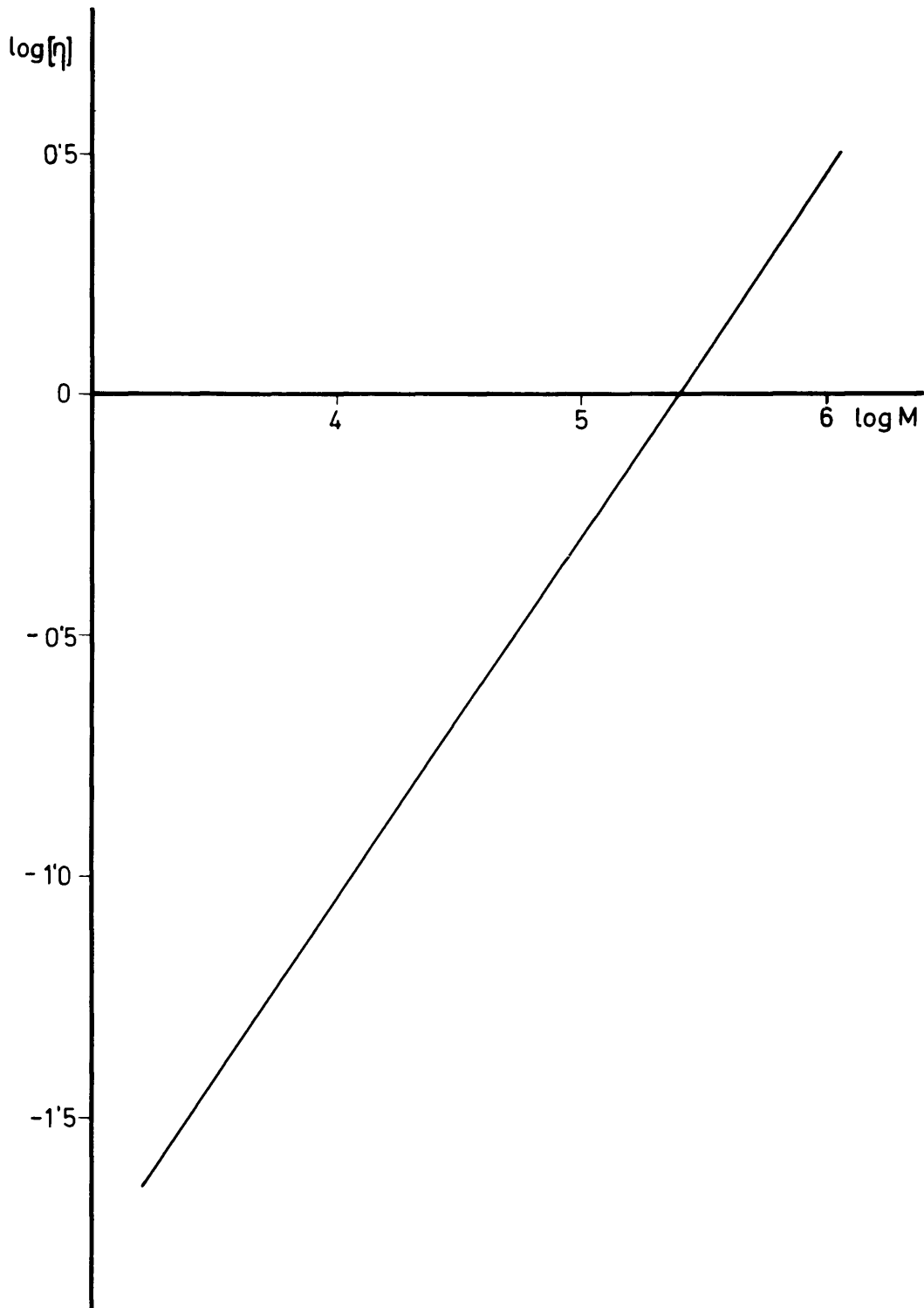
c) Difracción de rayos X.

Los diagramas de polvo se han realizado en un difractómetro Philips 1010 utilizando la radiación  $K\alpha$  del cobre con filtro de níquel, a 40 Kvolt y 20 mA de corriente de haz.

Los difractogramas de las distintas muestras se han registrado en el mismo aparato provisto de contador geiger, con igual tipo de radiación sin monocromatizar. Definido el grado de cristalinidad como el cociente entre las áreas correspondientes a las partes cristalinas y amorfa  $c = \frac{S_c}{S_c + S_a}$ , éstas se han medido en un planímetro tomando para cada una de ellas la media de 5 a 6 determinaciones. En la tabla siguiente se recogen los valores hallados.

Muestra nº	222	224	227	228	229	232	
Cristalinidad %	53'3	53'6	51'7	49'5	46	*	
236	239	240	242	244	245	272	273
34	55	48	57	56	54'5	41'2	51'3
275	276	277	282	284	286	291	300
52'3	42	50	48'2	52'3	41	*	41

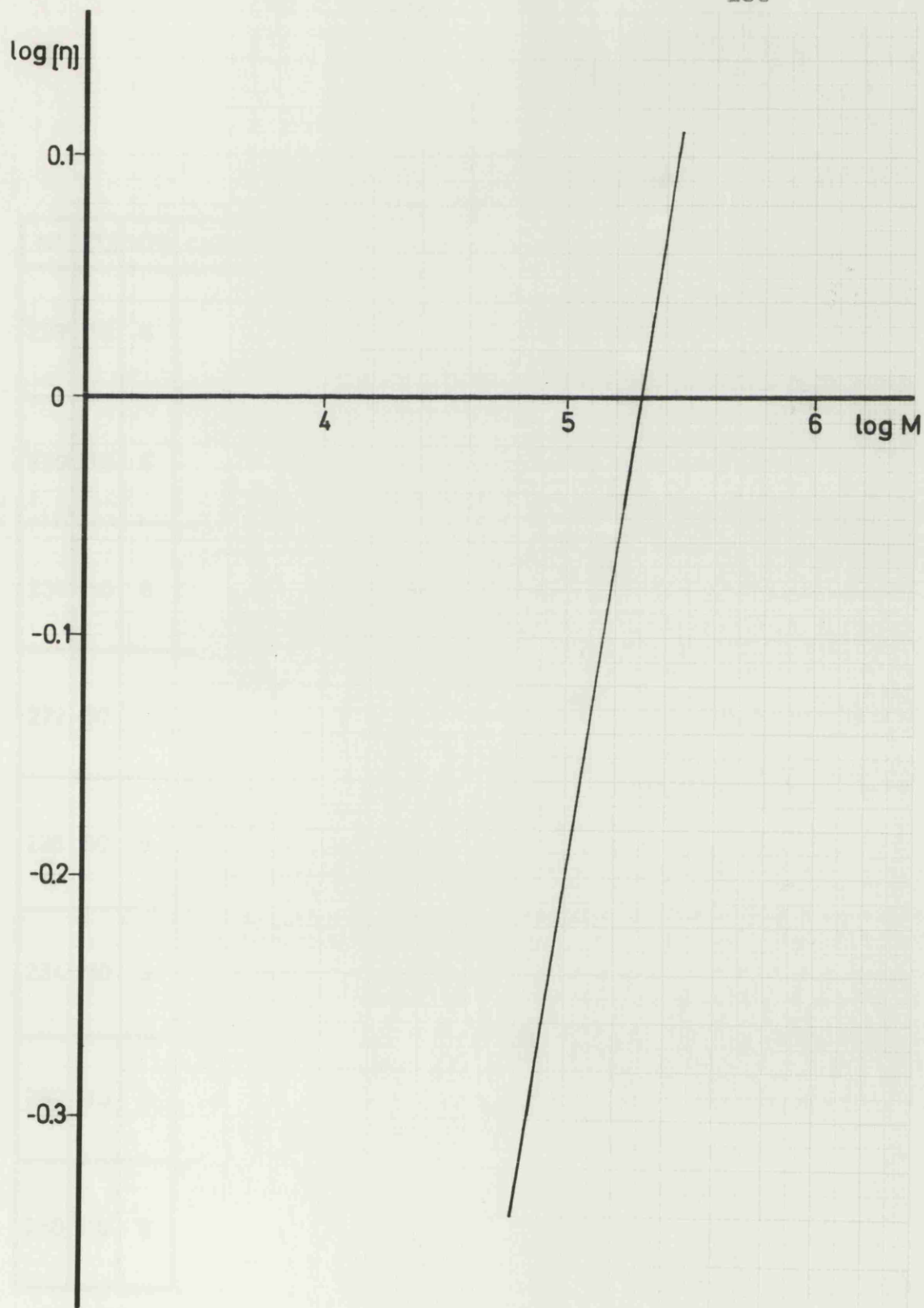
\* Amorfo



Representación gráfica de la ecuación viscosimétrica de Flory para poliestireno.

N°	T(°C)	t(h)	catalizador	$[\eta]$	$\bar{M}$	
7	50	6	R=2	(EtO) <sub>4</sub> Ti	0.33	57.000
10	50	9	R=2		0.34	60.000
13	90	6	R=2		0.24	37.000
14	90	6	R=3		0.05	5.000
16	90	9	R=2		0.27	43.000
17	90	9	R=3		0.05	5.000
25	110	6	R=2		0.21	32.000
28	110	9	R=2		0.20	28.000
1	50	6	R=2	(BuO) <sub>4</sub> Ti	0.32	54.000
4	50	9	R=2		0.32	55.000
19	90	6	R=2		0.27	43.000
22	90	9	R=2		0.27	46.000
31	110	6	R=2		0.21	32.000
34	110	9	R=2		0.26	40.000
61	90	6	R=2	(EtO) <sub>4</sub> Ti	0.32	55.000
64	90	9	R=2		0.32	54.000
67	110	6	R=2	anisol	0.27	44.000
70	110	9	R=2		0.27	46.000
73	50	6	R=2	(BuO) <sub>4</sub> Ti	0.26	41.000
76	50	9	R=2		0.26	43.000
79	90	6	R=2		0.29	47.000
82	90	9	R=2		0.27	50.000
85	110	6	R=2	anisol	0.42	74.000
88	110	9	R=2		0.39	71.000

Masa molecular media de poliestireno atáctico



Representación gráfica de la ecuación viscosimétrica de Berkowitz para poli-4-vinil piridina

N°	T(°C)	t(h)	catalizador	conc.	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$[\eta]$	$\bar{M}$
229	110	6	(EtO) <sub>4</sub> Ti R=2	1.500	2.470	1.470	0.980	0.69	115.000
				1.219	2.123	1.123	0.922		
				1.026	1.907	0.907	0.885		
				0.866	1.749	0.749	0.865		
230	110	6	(EtO) <sub>4</sub> Ti R=3	1.500	2.650	1.650	1.100	0.67	110.000
				1.219	2.218	1.218	1.015		
				1.026	1.985	0.985	0.961		
				0.866	1.789	0.789	0.911		
231	110	6	(EtO) <sub>4</sub> Ti R=4	1.500	2.380	1.380	0.920	0.63	100.000
				1.219	2.051	1.051	0.863		
				1.026	1.835	0.835	0.814		
				0.866	1.689	0.689	0.795		
222	50	9	(EtO) <sub>4</sub> Ti R=4	1.500	2.327	1.327	0.885	0.66	110.000
				1.219	2.052	1.052	0.842		
				1.026	1.831	0.831	0.810		
				0.866	1.679	0.679	0.785		
228	50	9	(EtO) <sub>4</sub> Ti R=4	1.500	1.893	0.893	0.595	0.45	60.000
				1.219	1.694	0.694	0.569		
				1.026	1.563	0.563	0.549		
				0.866	1.464	0.464	0.535		
234	110	9	(EtO) <sub>4</sub> Ti R=4	1.500	3.714	2.714	1.808	0.80	143.000
				1.219	3.014	2.014	1.653		
				1.026	2.530	1.530	1.492		
				0.866	2.196	1.196	1.380		
252	110	9	(BuO) <sub>4</sub> Ti R=4	1.500	3.315	2.315	1.545	0.78	140.000
				1.219	2.709	1.709	1.400		
				1.026	2.334	1.334	1.302		
				0.866	2.052	1.052	1.214		
288	110	9	(EtO) <sub>4</sub> Ti R=4 anisol	1.500	2.962	1.962	1.306	0.83	150.000
				1.219	2.483	1.483	1.219		
				1.026	2.175	1.175	1.145		
				0.866	1.958	0.958	1.105		

Masa molecular media de poli-4-vinilpiridina cristalina

## CONCLUSIONES

Con el objetivo último de contribuir al conocimiento de las causas y del curso de la polimerización estereoespecífica de  $\alpha$ -olefinas en presencia de catalizadores microheterogéneos, se ha estudiado el comportamiento del estireno y la 4-vinilpiridina en presencia de los sistemas tetróxido de titanio/trietilaluminio y tetra-*n*-butoxido de titanio/trietilaluminio, en tolueno como agente dispersante, proporciones molares co-catalizador/catalizador variables entre 2 y 4, en presencia o en ausencia de anisol y a temperaturas de 50°, 90° y 110°C, durante 6 y 9 horas.

Los resultados obtenidos han permitido obtener las siguientes conclusiones:

1. Los dos sistemas catalíticos estudiados inducen la transformación de estireno en el correspondiente polímero atáctico -de magnitudes moleculares medias comprendidas entre 30.000 y 70.000- en cualesquiera condiciones de relación molar co-catalizador/catalizador, tiempo y temperatura, con independencia asimismo de que se actúe en presencia de trietilaluminio en exceso o se elimine éste - por coordinación.

2. La influencia de las variables externas en el curso de la reacción permite deducir la formación de polímero, a través -

de tres mecanismos simultáneos:

- a) Un proceso a través de radicales libres -de tipo térmico- cuya contribución aumenta cuando lo hace la temperatura y disminuye con la concentración de trietilaluminio, que actúa como inhibidor.
- b) Un proceso de tipo aniónico cuyo origen sería la acción del trietilaluminio sobre el alqueno -análoga a la que se ejerce en la síntesis de  $\alpha$ -olefinas según Ziegler-, que se inhibe cuando el co-catalizador en exceso se elimina por coordinación con anisol.
- c) Un proceso aniónico coordinado -caso inicialmente estereoespecífico- cuya contribución es máxima a bajas temperaturas y el volumen del anión del catalizador no excede en mucho al propio del monómero.

3. A diferencia del monómero a que se refieren las conclusiones anteriores, la 4-vinilpiridina origina polímero estéricamente ordenado tanto en presencia del sistema tetróxido de titanio/trietilaluminio como del integrado por tetrabutóxido de titanio y el mismo co-catalizador. El rendimiento en poli-4-vinilpiridina -de alto grado de cristalinidad llega a ser cuantitativo en muy variadas condiciones de fracción molar co-catalizador/catalizador, - tiempo y temperatura. Las magnitudes moleculares medias del polímero obtenido -independientes asimismo de las condiciones de trabajo- oscilan entre 100.000 y 150.000; sus intervalos de fusión varían entre 210° y 300°C.

4. En términos generales, las variables del proceso -en especial la proporción molar alcóxido metálico/trialquilaluminio y la temperatura de polimerización- ejercen en este caso una influencia más destacada. Los hechos observados se interpretan admitiendo la existencia de dos reacciones simultáneas: el crecimiento macromolecular y la acción del compuesto organometálico sobre el catalizador que motiva una modificación constante del número y naturaleza de los centros activos hasta alcanzar un equilibrio dinámico. La influencia del anisol puede explicarse asimismo sobre estas bases puesto que, al formar un complejo con trietilaluminio, lo elimina parcialmente del sistema reaccionante.

5. La curva cinética del proceso de polimerización revela que, a un periodo inicial de profundas mutaciones en la especie catalítica -en el que su acción es muy escasa-, sucede otro de equilibrio, al que se ha aludido ya en la conclusión anterior, caracterizado por una actividad notable y uniforme que lleva a la conversión total en tiempos cortos.

6. El alto grado de cristalinidad que, aun sin fraccionamiento previo, posee la poli-4-vinilpiridina obtenida, evidencia la escasa contribución de otros mecanismos de polimerización distintos del estereoespecífico aun a temperaturas elevadas.

7. El estudio comparativo de los resultados obtenidos - con estireno y 4-vinilpiridina -monómeros de geometría análoga y distribución electrónica diversa- permite dar una nueva dimensión al -

problema del mecanismo de formación de polímeros isotácticos. El factor geométrico, presunto responsable de la estereorregularidad de la poliolefina en cuanto condiciona la rígida preorientación del alqueno en el estado de transición, no parece ejercer en estos casos una influencia decisiva. Por otra parte, la identidad del comportamiento de la 4-vinilpiridina frente a dos catalizadores -óxido y n-butóxido de titanio- con aniones lo bastante distintos por apreciar diferencias sustanciales en el grado de rigidez del monómero, corrobora asimismo la afirmación anterior.

8. Las peculiaridades observadas en el comportamiento de la 4-vinilpiridina han de atribuirse a la presencia en el nitrógeno de un par electrónico no compartido que, coordinándose con una molécula de trietilaluminio, origina un complejo en el que se hallan alteradas tanto la geometría como la distribución de cargas eléctricas iniciales. La estereorregularidad de los polímeros que origina sería atribuible, por consiguiente:

a) A la presencia de dos zonas exteriores con densidad electrónica elevada que pueden motivar la unión rígida del monómero a la especie catalítica a través de dos iones metálicos de ésta. La preorientación sería consecuencia de un "apoyo en dos puntos".

b) A la notable diferencia de densidad de carga entre los átomos de carbono no saturados motivada por un fuerte efecto mesómero cuyo origen es el nitrógeno positivo del complejo. Ello puede comportar grandes variaciones en la quimisorción del monómero sobre los centros activos, una especial reactividad del carbono  $\omega$  frente a -



## BIBLIOGRAFIA

1. Staudinger, H.; Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, J. Springer, Verlag, Berlin, 1932.
2. Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H. y Martín, H.; Angew. Chem, 67, 426 (1955).
3. Natta, G.; Cahiers Ciba. 3, 2 (1964).
4. Natta, G. y Danusso, F.; Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations, Pergamon Press, Oxford, 1967, 2 vols.
5. Natta, G. y Danusso, F.; Chim. e Ind. (Milan) 40, 743 (1952).
6. Natta, G.; Makromol. Chem. 45, 93 (1960).
7. Cooper, W.; "Stereospecific Polymerization", en Progress in High Polymers, (J.C. Robb y F.W. Peaker, editores). Vol. I, Haywood - and Co. Ltd., London 1961, pág. 281.
8. Gaylord, N.G. y Mark, H.F.; Linear and Stereoregular Addition - Polymers, Interscience Publ., Inc., New York, 1959.
9. Natta, G., Danusso, F. y Pasquon, I; Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 22, 191 (1957).
10. Badin, E.J., J. Am. Chem. Soc., 80, 6545 (1958).
11. Welch, F.J., Thompson, B.R., Bailey, F.E. y Gates, S.; Abstracts of Papers, 130<sup>th</sup> Meeting of the American Chemical Society, Atlantic City, New Jersey, Septbre. 1956, pág. 135.
12. Julia, M.; Compt. rend., 245, 70 (1957).
13. Robinson, R.; Chem. Age (London), 74, 997 (1956).
14. Natta, G.; Comunicaciones al XVI<sup>th</sup> International Congress of Pure and Applied Chemistry, París, julio 1957; y al International Meeting on Chemistry of Coordination Compounds, Roma, septiembre 1957.

15. Friedlander, H.N. y Oita, K.; Ind. Eng. Chem., 49, 1885 (1957).
16. Friedlander, H.N. y Oita, K.; Abstracts of Papers, 130<sup>th</sup> Meeting of the American Chem. Soc., Atlantic City, New Jersey, septiembre. 1956, pág. 135.
17. Duck, E.W.; J. Polymer Sci., 34, 86 (1959).
18. Alberola, A. y López Hernando, M<sup>a</sup> C.; Comunicación a la XIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química. San Sebastián, julio 1967. An. Fís. Quím., en prensa.  
Alberola, A. y Fernández, M<sup>a</sup> I.; Comunicación a la XIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, San Sebastián, julio 1967.
19. McGowan, J.C. y Ford, B.M.; J. Chem. Soc., 1149 (1958).
20. Ludlum, D.B., Anderson, A.W. y Ashby, C.E.; J. Am. Chem. Soc., - 80, 1380 (1958).
21. Melzmann, H.; J. Polymer Sci., 32, 457 (1958).
22. Bier, G.; Kunststoffe, 48, 354 (1958).
23. Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G., Giannini, U., Mantica, E. y Peraldo, M.; J. Polymer Sci., 26, 120 (1957).
24. Patat, F. y Sinn, H.; Angew. Chem., 70, 496 (1958).
25. Breslow, D.S. y Newburg, N.R.; J. Am. Chem. Soc., 81, 81 (1959).
26. Breslow, D.S. y Newburg, N.R. Chem. Eng. News, 39, 56 (1958).
27. Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G. y Giannini, U.; J. Am. Chem. Soc., 79, 2975 (1957).
28. Natta, G., Corradini, P. y Bassi, I.W.; J. Am. Chem. Soc., 80, - 755 (1958).

29. Uirich, F. y Marck H.; J. Colloid Sci., 11, 743 (1956).
30. Mark, H.; Comunicación en la British Plastics Exhibition, London, Julio 1957.
31. Gilchrist, A.; J. Polymer Sci., 34, 49 (1959).
32. Cram, D.J. y Kopecky, K.R.; J. Am. Chem. Soc., 81, 2748 (1959).
33. Hargitay, B., Rodríguez, L. y Miotta, M.; J. Polymer Sci., 35, 559 (1959).
34. Furukawa, J. y Tsuruta, T.; J. Polymer Sci., 36, 275 (1959).
35. Cossee, P.; Tetrahedron Letters, 12, 17 (1960). Trans. Faraday Soc., 58, 1226 (1962).
36. Chatt, J. y Duncanson, J.; J. Chem. Soc., 2939 (1963).
37. Chatt, J. y Shaw, B.L.; J. Chem. Soc., 705 (1959).
38. Natta, G., Farina, M. y Peraldo, M.; Rend. Acad. Naz. Lincei, 25 424 (1959).
39. Herman, D.F. y Nelson, W.K.; J. Am. Chem. Soc., 75, 3877 (1953); *ibid.*, 74, 2695 (1952).
40. Martín, H.; Angew. Chem., 68, 306 (1956).
41. Farina, M. y Regazzini, M.; Chim. e Ind. (Milán), 40, 816 (1958).
42. Farina, M.; Comunicación privada.
43. Montecatini, s.p.A. Pat. belga 549, 554 (14.VII.1956).
44. Natta, G.; J. Polymer Sci., 34, 21 (1959).
45. Natta, G.; Chem. and Ind., 296, 1520 (1957).  
Bawn, C.E.H. y Simcox, R.; J. Polymer Sci., 34, 139 (1959).

46. Drucker, A. y Daniel, J.H.Jr.; J. Polymer Sci., 37, 553 (1959).  
Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G., Gianini, U., Mantica, E. y Peraldo, M.; Chim. e Ind. (Milan), 39, 19 (1957). J. Polymer Sci. 26, 220 (1957).  
Natta G. y Mazzanti, G.; Tetrahedron, 8, 86 (1960).  
Broslow, D.S. y Newburg, N.R.; J. Am. Chem. Soc., 81, 81(1959).
47. Breslow, D.S. y Long, L.; J. Am. Chem. Soc., 82, 1953 (1960).
48. Carrick, W.L., Chasar, A.G. y Smith, J.J.; Abstracts of papers, 134<sup>th</sup> Meeting of Am. Chem. Soc., Chicago, 1958, pág. 2T.  
Carrick, W.L.; J. Am. Chem. Soc., 80, 6455 (1958).
49. Baundi, R.H. y Boyer, R.F.; "Styrene: its polymers, copolymers and derivatives". Reinhold Publ. Corp. New York, 1952.
50. Natta, G. y Danusso, F.; Chim. e Ind. (Milan), 40, 445 (1958).
51. Morton, A.A.; Ind. Eng. Chem., 42 1488 (1950).
52. Williams, J.L.R., van der Berghe, J., Dulmage, W.J. y Dunham, K. R.; J. Am. Chem. Soc., 78, 1260 (1956); *ibid.*, 79, 1716 (1957).
53. Danusso, F. y Sianesi, D.; Chim. e Ind. (Milan), 40, 450 (1958).
54. Natta, G.; Atti Accad. Naz. Lincei, Mem., 8, 4 (1955).  
Natta, G., Pino, P., Corradini, P., Danusso, F., Mantica, E., Mazzanti, G. y Moraglio, G.; J. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955); J. Polymer Sci., 16, 143 (1955); Chim. e Ind. (Milan), 37, 888(1955); *ibid.*, 38, 124 (1956); 38, 751 (1956).  
Natta, G. y Corradini, P.; Makromol. Chem., 16, 77 (1955).  
Danusso, F. y Moraglio, G.; J. Polymer Sci., 24 161 (1957).
55. Danusso, F., Sianesi, D. y Calcagno, B.; Chim. e Ind. (Milan), 40, 628 (1958).
56. Danusso, F. y Sianesi, D.; Chim. e Ind. (Milan), 40, 909 (1958).
57. Danusso, F., Calcagno, B. y Sianesi, D.; Chim. e Ind. (Milan), 41, 13 (1959).

58. Kern, R.J., Hurst, H.G. y Richard, W.L.; J. Polymer Sci., 45, 195 (1960).
59. Natta, G., Mezzanti, G., Longi, P., dall'Asta, G. y Bernardini, F.; J. Polymer Sci., 51, 487 (1961).
60. Alberola, A. y Márquez, C.; Comunicación al Symposium de Altos Polímeros, XII Reunión Bienal de la Real Soc. Esp. de Fís. y Quím. Salamanca, 1965.  
Márquez, C.; Tesis doctoral, Madrid, 1965.  
Alberola, A. y Esteban, M<sup>a</sup> S.; trabajo en curso.  
Alberola, A. y Gómez, M<sup>a</sup> R.; trabajo en curso.
61. Alberola, A. y López Hernando, M<sup>a</sup> C.; trabajo en curso.
62. Bischoff, F. y Adkins, H.; J. Am. Chem. Soc., 46, 259 (1924).
63. Nallas, J.; Pat. USA 2.187.821; 2 de marzo, 1937.
64. Ziegler, K.; Angew.Chem., 64, 323 (1952).
65. Goppel, J.E.; J. Appl. Phys., 12, 23 (1941).
66. Arlman, J.J.; Appl. Sci. Res., A1, 347 (1949).
67. Hermans, P.H. y Weidinger, A.; J. Appl. Phys., 19, 491 (1948).
68. Krim, S. y Tobolsky, A.V.; J. Polymer Sci., 7, 57 (1951).
69. Natta, G. Corradini, P. y Cesari, M.; Rend. Acc. Naz. Lincei, 22 11 (1957).
70. Pauling, L.; The Nature of the Chemical Bond, 3<sup>a</sup> ed., Cornell - University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pág. 300. De esta misma - fuente (págs. 229, 230, 260 y 261) se han tomado los radios covalentes y de van der Waals utilizados para construir las figuras 74 y 75.  
Wheland, J.W.; Resonance in Organic Chemistry, J. Wiley and Sons, Inc., London, 1961, pág. 192.

71. Flory, P.J. et al., J. Polymer Sci., 11, 37 (1953).
72. Berkowitz, J.B., Polymer Sci., 28, 69 (1958).