

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLIMEROS DE ÉTERES VINÍLICOS

M. Pérez-Alvarez², I. Palos-Pizarro³, M. García-Zamora¹, A. Álvarez-Castillo², E. Jiménez-Regalado¹, G. Cadenas-Pliego*¹

1) Departamento de Síntesis de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna # 140, C.P. 25253, Saltillo, Coahuila, México. Correo electrónico: gpliego@cqua.mx

2) Instituto Tecnológico de Zacatepec, Departamento de Ing. Química y Bioquímica, Ciencias Básicas y División de Estudios de Postgrado e Investigación, Calzada Instituto Tecnológico 27, C.P. 62780; Apartado Postal 45, Zacatepec, Morelos, México

3) Unidad Académica Multidisciplinaria Reynosa Aztlán, UAT, Calle 16 y Lago de Chapala s/n colonia Aztlán, Reynosa Tamaulipas, C.P 88700

Recibido: Febrero 2012; Aceptado Agosto 2012

RESUMEN

Fue realizada la síntesis de la homo y copolimerización de éteres vinílicos [VE] con el sistema catalítico $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ a diferentes temperaturas y con disolventes de diferente polaridad. La polimerización procede por mecanismo carbocatiónico tradicional. Los pesos moleculares promedios en número, M_n , aumentaron con la conversión y las polidispersidades (M_w/M_n) fueron estrechas. Estas características sugieren una reacción viviente en la polimerización, por lo que, fue posible obtener copolímeros en bloques por adición secuencial de los diferentes monómeros. La homo y copolimerización del vinil éter (EV) se realizó con facilidad y generalmente se logró con conversiones altas, mientras que, la incorporación del monómero estireno, acetato de vinilo y butadieno fue limitada; sólo se logró insertar bajos porcentajes de estos comonómeros. Empleando el presente método de polimerización es posible obtener copolímeros anfífilos, es decir, copolímeros con un bloque hidrófilo y otro hidrófobo. Los copolímeros de poli(isobutil vinil éter-block-vinil alcohol) [PIBVE-b-PVA] son un ejemplo de estos materiales; son difíciles de obtener por métodos de polimerización convencionales, a pesar de que estos son de un gran interés académico e industrial debido a su aplicación en diferentes tecnologías

Palabras claves: poli(vinil éteres), complejos medio sándwich, copolímeros en bloque, copolímeros anfífilos.

ABSTRACT

The synthesis of homo and copolymerization of vinyl ethers) [VE] using $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ catalytic system was done at different temperatures and solvent polarities. Polymerization follows the traditional carbocationic mechanism. The average number molar masses (M_n) increase with conversion and polydispersity (M_w/M_n) were narrow. These characteristics suggest a living reaction polymerization, therefore, it was possible to get block copolymers by sequential addition of different monomers. Homo and copolymerization of vinyl ethers (VE) was done easily and generally with a high conversion, whereas, copolymerization with styrene, vinyl acetate and butadiene ethers was limited, due to, it was possible to insert low percentages of them in the chain. It was possible to get amphiphilic copolymers, that is, copolymers with a hydrophilic block and another hydrophobic. The copolymers of poli(isobutyl vinyl ether-block-vinyl alcohol) [PIBVE-b-PVA], an example of these materials, are difficult to obtain by conventional polymerization methods, in spite of, they are of a great industrial and academic interest due to their application in different technological.

Key words: poly(vinyl ethers), half-sandwich complex, block copolymers, amphiphilic copolymers.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros de éteres vinílicos (EV) presentan amplias aplicaciones como adhesivos, en protección a superficies, lubricantes y grasas, elastómeros, compuestos para moldeo, fibras y películas; en particular el poli(etil vinil éter) es usado en spray para el cabello y en películas para la preservación del papel [1]. El politerbutilvinil éter (PTBVE) es un precursor para la obtención de polímeros de interés industrial, la hidrólisis en medio ácido conduce a la obtención de poli vinil-alcohol (PVA) *Aoshima et al.* [2], *Cadenas et al.* [3]. La obtención de PVA se ha estudiado en diferentes poli éteres vinílicos (PVE) que presentan grupos pendientes susceptibles de ser hidrolizados en la Figura 1 se ilustra la hidrólisis de diferentes PVE *Murahashi et al.* [4-5]

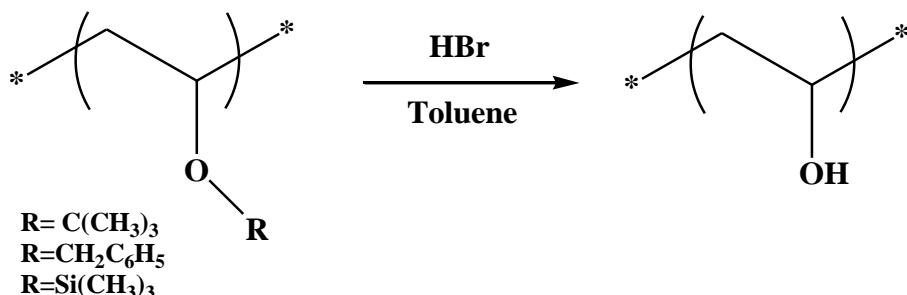


Figura 1. Obtención de PVA mediante la hidrólisis de PVE.

La síntesis de copolímeros en bloque de PVE, que contengan en su estructura un bloque con grupos hidrolizables también presenta interés industrial debido a que pueden ser usados para obtener copolímeros con un bloque hidrófilo y otro hidrófobo, que son empleados para aplicaciones en nanotecnología *Lazzari et al.* [6].

En general los copolímeros de PVE presentan aplicaciones importantes que son de interés industrial y comercial por ejemplo la compañía BASF emplea copolímeros de isobutil vinil éter en pinturas para incrementar la flexibilidad y la adhesión. Esta compañía también ofrece productos elaborados a base de copolímeros de cloruro de vinilo e isobutil vinil éter (CV-*co*-IBVE), los cuales se caracterizan por su excelente adhesión a los metales, el campo de aplicación de estos productos es como películas anticorrosivas en equipos industriales, como por ejemplo: contenedores, embarcaciones y tanques de almacenamiento [1].

La polimerización catiónica de éteres vinílicos se ha desarrollado con sistemas binarios en los que involucran un ácido de *Lewis* y un protón ácido (HB) *Higashimura et al.* [7]. *Sawamoto et al.*

[7] desarrollaron la polimerización catiónica de éteres vinílicos utilizando catalizadores de titanio como cloruros y alcóxidos de fórmula general $Ti(OR)_nCl_{4-n}$, donde R puede ser un grupo alquilo o arilo; por este método se logró obtener poli (isobutilvinil éter) con isotacticidad alta. Otro trabajo muy interesante fue reportado por *Baird et al.* [8], en donde la polimerización de éteres vinílicos se realizó con el sistema catalítico $(\eta^5-C_5Me_5)TiMe_3/B(C_6F_5)_3$, los PVE se sinterizaron con alto rendimiento y tiempo de polimerización muy corto, la polimerización procede por vía catiónica.

El presente trabajo de investigación discute y analiza los resultados de la homo y copolimerización de éteres vinílicos empleando el catalizador medio sandwich tricloro indeniltitanio ($IndTiCl_3$) activado con metilaluminoxano (MAO), la síntesis de los PVE se realizó con diferentes temperaturas y disolventes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

2.1.1 Especificaciones de los materiales utilizados. El catalizador tricloro indeniltitanio ($IndTiCl_3$) fue sintetizado de acuerdo a lo reportado por *Rausch et al.* [10], realizando algunas modificaciones, se logró obtener el catalizador en 70% de rendimiento. El metilaluminoxano (MAO) fue adquirido de la compañía *Aldrich*, se almacenó a 5°C para evitar su descomposición. Los monómeros isobutilvinil éter (IBVE) y terbutilvinil éter (TBVE) fueron adquiridos de la compañía *Aldrich*, se purificaron antes de ser empleados, se colocaron en agitación 24 h con CaH_2 y fueron destilados a presión normal. El estireno fue destilado de $LiAlH_4$ a vacío y se almacenó a –20°C en atmósfera de argón. Todos los disolventes empleados fueron secados y destilados antes de ser empleados.

2.2. Métodos

2.2.1. Métodos de polimerización. La polimerización de éteres vinílicos se realizó empleando la técnica *Schlenk*, las polimerizaciones se realizaron en condiciones anhidras e inertes ya sea bajo atmósfera de nitrógeno o argón. La técnica consiste en trabajar en ausencia de oxígeno, para eliminarlo completamente se realizaron ciclos alternados de vacío–argón. El material de vidrio se secó en la estufa a 120°C durante 6 horas y se enfrió a vacío. Las homo y copolimerizaciones se realizaron en matraces *Schlenk*, una vez que el monómero y el disolvente se colocaron dentro del matraz, se llevó a la temperatura de polimerización, mientras en otro matraz, se preparó el sistema catalítico mediante la reacción del catalizador $IndTiCl_3$ y MAO a temperatura ambiente, después de reaccionar de 1–3 minutos, se adicionó con jeringa al matraz de polimerización. Después de un

determinado tiempo de reacción la polimerización se terminó con una solución metanol/HCl al 1%, el polímero se recuperó al precipitarlo en metanol limpio.

2.2.2. Método de hidrólisis de copolímeros de PVE. Los copolímeros de IBVE–b–TBVE fueron hidrolizados a 0°C con ácido bromhídrico (HBr) gaseoso, una solución del copolímero en tolueno fue burbujeada con HBr durante 5 minutos, los sólidos obtenidos fueron lavados con hexanos a 0°C y posteriormente con, metanol a temperatura ambiente con la finalidad de eliminar IBVE y residuos de HBr.

2.3. Caracterización de materiales poliméricos.

2.3.1. Resonancia magnética nuclear (RMN). Los homopolímeros y copolímeros de éteres vinílicos obtenidos en el presente trabajo de investigación, se caracterizaron por RMN de ^1H y ^{13}C , empleando un espectrómetro *JEOL Eclipse*–300 (300MHz). Los PVE se analizaron a 25 y 50°C en cloroformo deuterado. La composición molar de los copolímeros de IBVE se determinó por RMN ^1H .

2.3.2. Cromatografía de exclusión molecular (GPC). Los pesos moleculares promedio en número, M_n , e índice de polidispersidad (M_w/M_n), de los homopolímeros y copolímeros de éteres vinílicos obtenidos en el presente trabajo, se determinaron en un equipo *Hewlett Packard HPLC* 1.100, empleando estándares de poliestireno y tetrahidrofurano (THF) como fase móvil, a temperatura ambiente.

2.3.3. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR). Los espectros de infrarrojo de los PVE se realizaron en un espectrómetro *Nicolet Magna IR* 5.100, en solución de cloroformo, mediante esta técnica se identificaron los grupos funcionales presentes en los materiales poliméricos.

2.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis de los PVE se realizó en un calorímetro diferencial de barrido DSC 2920 de *TA Instrument*, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. con flujo de nitrógeno (N_2). Se realizaron tres barridos para cada muestras, un primer calentamiento para borrar la historia térmica, enfriamiento y finalmente un segundo calentamiento para determinar las transiciones térmicas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Polimerización de IBVE en diferentes disolventes. La polimerización de IBVE con el sistema catalítico $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$ con una relación molar $[\text{MAO}]/[\text{Ti}]$ de 10, se realizó a temperatura ambiente durante 24 horas, empleando los disolventes CH_2Cl_2 , hexanos y tolueno, la

polimerización fue muy favorecida en todos los disolventes (Tabla 1).

Tabla 1. Polimerización de IBVE en diferentes disolventes.

Disolvente	Rendimiento ^a (%)	M _n ^b (g/Mol)	(M _w /M _n) ^b
CH ₂ Cl ₂	99	49.400	2,3
Hexanos	75	37.000	3,3
Tolueno	96	43.000	2,9

a) Determinado por gravimetría, y b) Determinado por GPC

La polimerización realizada en los disolventes CH₂Cl₂ y tolueno con la mayor polaridad presentó rendimientos superiores al 80% en los primeros 5 minutos de reacción, después de este tiempo la conversión de monómero a polímero aumenta lentamente, la polidispersidad (M_w/M_n) varía dentro del intervalo de 2,3–3,3 en los diferentes disolventes. La polimerización de IBVE realizada a -78°C conduce a un PIBVE con polidispersidad de 1,7, el peso molecular promedio en número, M_n, se incrementa a medida que el tiempo de polimerización avanza este hecho sugiere que a baja temperatura se generan menos especies activas que participan en el proceso de polimerización.

3.2 Polimerización de IBVE con diferentes relaciones molares [IBVE]/[Ti]. La polimerización de IBVE con el sistema catalítico IndTiCl₃/MAO a temperatura ambiente procede muy rápido desde los primeros minutos de polimerización se observó un aumento significativo de la viscosidad, esta situación puede ser la razón para la obtención de PIBVE con polidispersidad alta, con la finalidad de comprobar esta suposición se estudió la polimerización de IBVE empleando diferentes relaciones molares de [monómero]/[catalizador] ([IBVE]/[Ti]) en la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos variando este parámetro.

Tabla 2. Polimerización de IBVE con diferentes relaciones molares [IBVE]/[Ti].

Exp No.	Catalizador (mg)	[IBVE]/[Ti]	Rendimiento (%)	M _n (g/mol)	(M _w /M _n) ^b
1	30	2400	18	3.300	4,6
2	60	800	46	2.600	3,3
3	15	692	94	47.300	3,0
4	30	345	98,2	23.000	2,3
5	60	170	96	16.400	1,7

a) Determinado por gravimetría, y b) determinado por SEC (GPC).

Los resultados indicaron que a medida que la relación molar [IBVE]/[Ti] aumenta, se presenta un descontrol de la polimerización, la conversión decrece significativamente y la polidispersidad aumenta, esto puede estar relacionado con el incremento de la viscosidad. La polimerización con la relación molar [IBVE]/[Ti] de 170 presentó un peso molecular promedio en número, M_n , muy próximo al teórico (17.000 g/mol), una situación similar se presenta a baja temperatura.

3.3. Mecanismo de polimerización. Los PIBVE fueron analizados por RMN¹H, los PIBVE que presentan M_n altos no presentan señales de grupos terminales que indiquen evidencias del mecanismo de polimerización. Los PIBVE obtenidos a temperaturas menores de 0°C y que presentan bajo peso molecular presentan una señal pequeña en 9,6 ppm característica de la función aldehído, la presencia del grupo terminal sugiere que la polimerización procede por un mecanismo catiónico. Otra evidencia que apoya el mecanismo fue la copolimerización secuencial con otros monómeros, tales como estireno y TBVE, al tratar de copolimerizar el acetato de vinilo, no se obtuvieron evidencias de la inserción de este monómero debido a que este monómero sólo puede ser polimerizado vía radical. Empleado condiciones de polimerización similares a las presentadas para el IBVE se polimerizó el monómero TBVE, los resultados obtenidos se presentan en la siguiente sección.

3.4. Polimerización de TBVE. La polimerización de TBVE se realizó empleando tolueno como disolvente, una relación molar de [MAO]/[Ti] = 10 y [TBVE]/[Ti] = 200, las temperaturas de polimerización fueron de -78 y 25°C. El sistema catalítico fue el mismo que se empleó en la polimerización de IBVE. La razón por la cual se usó una menor cantidad de TBVE son netamente económicas, el costo del TBVE es superior al IBVE el cual puede ser empleado en mayor cantidad, en la Tabla 3 se presentan los datos de polimerización de los dos experimentos realizados.

Tabla 3. Polimerización de TBVE a diferente temperatura.

Temperatura	Rendimiento	M_n (g/mol)	M_w/M_n
-78°C	82%	30.400	1,5
25°C	63%	3.600	1,8

[MAO]/[Ti] = 10, [TBVE]/[Ti] = 200

La polimerización de TBVE procede de manera aceptable, sin embargo el 63% de rendimiento logrado a 25°C indica que la polimerización de TBVE es menos favorecida en comparación al del IBVE (97%), esta preferencia puede ser atribuida al mayor efecto estérico que presenta el grupo ter-butilo respecto a grupo isopropilo y la menor estabilidad del carbocatión

generado en la homopolimerización del TBVE, la viscosidad que se presentó en las polimerizaciones realizadas fue mayor que la observada en la síntesis de PIBVE, este hecho también puede ser un factor importante que influye en el comportamiento de la reacción.

A pesar de los resultados obtenidos en la polimerización de TBVE, se estudió la copolimerización estadística de IBVE y TBVE a temperatura ambiente, sólo se logró obtener copolímero en 1% de conversión, la copolimerización secuencial de los monómeros (IBVE y TBVE) condujo a mejores resultados, se logró obtener copolímeros en diferente conversión, los mejores resultados se obtuvieron cuando la adición del segundo monómero TBVE se realiza lentamente y a temperatura menor que 0°C (Tabla 4).

Tabla 4. Copolimerización de IBVE y TBVE con diferentes condiciones de reacción.

Experimento	Etapa	Rendimiento (%)
COP5 ^{a, c}	Copolimerización a T.A	56
COP6 ^{b, c}	Adición de TBVE a -78°C	91
COP7 ^{b, c}	Adición de TBVE a -78°C	87
COP8 ^{b, c}	Polimerización a -78°C	88

Mediante este método es posible obtener copolímeros en bloque donde el contenido de los monómeros se puede variar según la relación de los dos monómeros, la copolimerización funciona bien para monómeros del tipo VE.

La hidrólisis con HBr de un copolímero de PIBVE-b-PTBVE, que contiene una relación molar de los monómeros 14:86% conduce al copolímero poli(isobutil vinil éter-bloque-vinil alcohol), el análisis por DSC confirmó la presencia de los dos bloques, el PIBVE presentó una T_g en 16,5°C y el bloque de PVA en 83,9°C.

La copolimerización con otros monómeros como el estireno es más limitada y sólo se logró incorporar el estireno en bajo porcentaje aun cuando la relación de los monómeros es 1:1, un estudio más detallado de la copolimerización se presentará próximamente.

4. CONCLUSIONES

La homo y copolimerización de éteres vinílicos se realizó con éxito empleando el sistema catalítico $\text{IndTiCl}_3/\text{MAO}$, el mecanismo presentó características del tipo catiónico, la copolimerización con estireno fue más complicada debido a que la inserción del monómero es poco

favorecida, este hecho se atribuye a la diferencia de reactividades entre los EV y estireno. Mediante este método fue posible obtener el copolímero PIBVE–b–PVA que es difícil obtener por métodos de polimerización tradicionales.

Agradecimientos. Los autores agradecen al CONACYT el apoyo financiero del proyecto 0132578 y la beca doctoral de *Marissa Pérez Alvarez*, también se agradece el apoyo técnico de *Guadalupe Méndez P.* y *José G. Telles P.*

BIBLIOGRAFÍA

1. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Third edition, Wiley Interscience, 1983
2. Aoshima S, Shachi K, Kobayashi E, *Polymer J.*, **26**, 3350 (1994)
3. Palos–Pizarro I, Cadenas–Pliego G, Knjazhanski SY, Jiménez–Regalado EJ, de Casa Ortiz E, Ponce–Ibarra VH, *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 264 (2005).
4. Murahasi S, Yuki H, Yonemura U, Tadokoro T, Chatani Y, *J. Polym. Sci.*, **62**, 77 (1962)
5. a) Murahasi S, Nozakura S, Sumi MJ, *Polym. Sci. B.*, **3**, 245 (1965); b) Murahasi, S.; Nozakura, S, Sumi M, Yuki H, Hatada K, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **4**, 65 (1966)
6. Lazzari M, Lopez Quintela A, *Adv. Mater.*, **19**, 1583 (2003)
7. Higashimura, T. Aoshima, S. Sawamoto, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 457 (1998)
8. Makoto Ouchi, Masami Kamigaito, Mitsuo Sawamoto. *Macromolecules*, **32**, 6407, (1999)
9. Qinyan Wang, Michael C. Baird. *Macromolecules*, **28**, 8021 (1995)
10. Ready TE, Day RO, James CW, Marvin D, Rausch D, *Macromolecules*, **2**, 5822, (1993).