

COMPLEJOS PARA LA POLIMERIZACION ANIONICA DEL METACRILATO DE METILO

POR

A. ROIG, J. E. FIGUERUELO y J. M.^a GUTIÉRREZ*Instituto de Química Física «Rocasolano». Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.**Presentado en la XII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química,
Salamanca, junio 1965.**Recibido el 30 de julio de 1965.*

RESUMEN

A search is made for a complex of the type aromatic hydrocarbon or ketone/alkali metal capable of eliminating all active impurities but not reactive enough to polymerize methyl methacrylate; benzil-Na and 1,3-diphenyl-1,3,3-propanetrione-Na have been found.

INTRODUCCIÓN

La polimerización aniónica puede dar en determinadas condiciones polímeros con distribución estrecha de pesos moleculares, como los que hemos obtenido del metacrilato de metilo (1), (2), (3). De todas las condiciones que se han de reunir para la obtención de muestras homodispersas (3) hay una que destaca sobre todas ellas, y es la de conseguir la exclusión completa de impurezas reactivas, tales como oxígeno y agua, que desactivarían instantáneamente los complejos organometálicos empleados como iniciadores. Si siempre es difícil la eliminación de sustancias como las anteriores, en reacciones de este tipo el problema es vital, ya que por el elevado peso molecular, el número de aniones es muy pequeño, necesitando puresas del orden de 1/10.000, porcentaje no posible de alcanzar con los métodos convencionales de purificación.

El problema de purificación de los disolventes y del medio se ha resuelto efectuando «purgas» con disoluciones del iniciador a emplear en la polimerización, pero en el caso del monómero no es posible este procedimiento, ya que polimerizaría instantáneamente. Este trabajo estuvo encaminado a la obtención de un complejo organometálico que no iniciara la poli-

(1) ROIG, A., FIGUERUELO, J. E. y LLANO, E.; *J. Polymer Sci.*, B-3, 171 (1965).

(2) ROIG, A., FIGUERUELO, J. E. y LLANO, E.; Comunicación presentada al International Symposium on Macromolecular Chemistry, Praga, septiembre 1965; *J. Polymer Sci.* (en prensa).

(3) ROIG, A. y FIGUERUELO, J. E.; *Estos ANALES*, 62, 1073 (1966).

merización del metacrilato de metilo, pero que sí fuera, en cambio, lo bastante reactivo para eliminar las impurezas (3). Para cada monómero será necesario realizar una investigación semejante para determinar el correspondiente complejo, lo que se facilitaría mucho con el conocimiento de los potenciales electroquímicos, la mayor parte de ellos desconocidos.

FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Como es sabido, la iniciación en uno de los tipos de polimerización aniónica de interés aquí (3) se produce por una transferencia electrónica de iniciador a monómero, que puede representarse por el equilibrio



donde I^- es el anión proveniente de la disociación del iniciador, que suele ser un complejo de tipo hidrocarburo o cetona aromática/metal alcalino, y M el monómero. La constante del equilibrio anterior vendrá dada por

$$\frac{RT}{F} \ln K = -(E_{(M)}^* - E_{(I)}^*)$$

suponiendo iguales a la unidad los coeficientes de actividad de iniciador y monómero, por conveniencia. Si $|E_{(M)}^*| \gg |E_{(I)}^*|$, entonces tendremos un buen iniciador, por el contrario, si $|E_{(I)}^*| > |E_{(M)}^*|$, el equilibrio se desplazará a la izquierda y no se produce iniciación. Este es el camino para la búsqueda de un complejo adecuado, que será aquel que esté por debajo del monómero en la serie electroquímica.

Estos potenciales suelen medirse por polarografía, y se da por supuesto que coinciden los potenciales de onda media y los «standard», en primera aproximación (4), (5). A continuación (tabla I) incluimos una serie de potenciales de onda media obtenidos por polarografía, a 25° C., en hexano/agua al 75 % (4), (6).

(4) HOYTINE, G. J.; *Recueil Trav. Chim. Pays Bas*, **74**, 1525 (1955).

(5) HOYTINE, G. J., de BOER, E., van der HEEJ, P. H. y WETJLAND, W. H.; *Recueil Trav. Chim. Pays Bas*, **75**, 487 (1956).

(6) LATTIMER, H. A. y WAWZONEK, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1765 (1942).

TABLA I

Potenciales de algunos complejos en dioxano/agua al 75 % a 25° C (4,6)

Sustancia	E° (voltios)
Bifenilo	-2,70
Naftaleno	-2,50
Fenantreno	-2,46
Estireno	-2,37
Pireno	-2,12
Antraceno	-1,96
Fluorantreno	-1,77
Metacrilato de etilo	-1,70
Tetraceno	-1,58
Trifenilmetano	-1,05

En la tabla no se incluye el potencial del metacrilato de metilo, cuyo valor no se encuentra en la bibliografía; no obstante, su valor es más bajo que el del estireno y, probablemente, más bajo que el metacrilato de etilo.

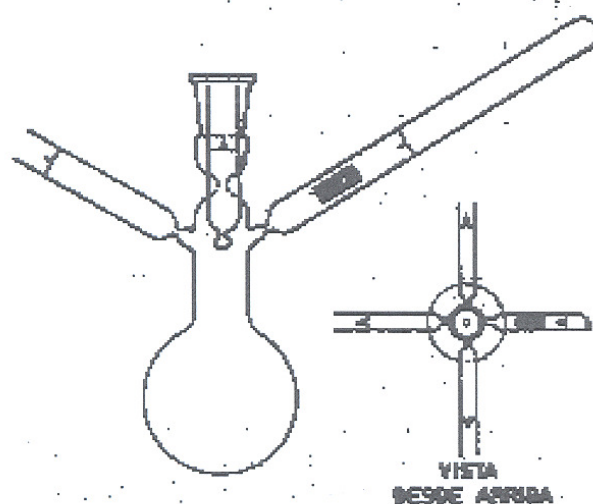


Figura 1

Aparato de reacción

Por este camino, pues, preparamos una serie de iniciadores de tipo hidrocarburo/metal alcalino de progresivamente menor potencial, hasta llegar al trifenilmetano-Na. Los resultados se incluyen en la tabla II.

Otro camino seguido lo hemos basado en una referencia descrita por Wenger (7) en la polimerización de estireno. Wenger purifica el monómero tras una purga con el complejo benzofenona-Na. Con el empleo de ese complejo, no obstante, se produce la polimerización instantánea del metacrilato de metilo, lo que nos indica su menor potencial con respecto al estireno. Siguiendo por este camino sintetizamos la serie homóloga de iniciadores de tipo cetona aromática/metal alcalino (benzofenona, bencilo, 1,3-difenil-1,2,3-propanotriona) (8), comprobando su reactividad frente al monómero, en la esperanza de que esta reactividad disminuyera con el número de grupos cetona entre los dos anillos aromáticos, como así ha sido. También se ha estudiado la influencia del disolvente en la reactividad del complejo.

PARTE EXPERIMENTAL

A) *Obtención de iniciadores.*—Los iniciadores se obtienen en disolución, destilando el disolvente, a vacío, de una disolución de bifeníl-Na, a un aparato de 16 a 20 ampollas, que se cierra herméticamente a la llama una vez acabada la destilación del disolvente, y en el que se encuentra el metal alcalino y el hidrocarburo o cetona cuyo complejo se quiere formar. Esta obtención se encuentra descrita con todo detalle en un trabajo previo (3).

B) *Reactivos utilizados.*—Los hidrocarburos aromáticos (naftaleno, antraceno y triféniltetra) y las cetonas aromáticas (benzofenona, cetona de Michler y bencilo) son productos comerciales, químicamente puros. La 1,3-difenil-1,2,3-propanotriona ha sido preparada por nosotros en tres pasos (9), a través de la benzalacetofenona y el dibenzilmetano, siendo purificada por recristalización en *n*-heptano; es amarilla y muy higroscópica, por lo que debe conservarse con precaución.

C) *Ensayos de reactividad.*—Los ensayos realizados para determinar la reactividad de los dos tipos de iniciadores formados han sido de tipo semicuantitativo; el procedimiento experimental ha consistido sencillamente en poner en contacto una solución de iniciador con el monómero, en unos casos tomando como criterio de polimerización la pérdida de color del complejo, en otros el aumento rápido de la viscosidad del medio, y aún en unos terceros, sacando muestras cada cierto tiempo y determinando por precipitación la cantidad de polímero formado.

El metacrilato de metilo, previamente purificado (3), se destila en línea de vacío al aparato de la figura 1, que consta de un balón de unos 100 cc, del que salen cuatro ramas unidas a su cuello por un estrechamiento. Una de las ramas contiene una ampolla del iniciador a ensayar y las otras son ampollas vacías de volumen calibrado; el aparato ha sido pesado antes de ser colocado en el sistema. Una vez destilado el monómero se cierra a la llama del baloncito y se separa del sistema, así como el esmerilado, que se pesan para obtener por diferencia de pesadas la cantidad de monómero destilado.

(7) WENGER, F.; *Makromol. Chem.*, **64**, 151 (1963).

(8) El empleo del bencilo nos fue sugerido por el Dr. M. Guzmán, del Departamento de Plásticos, C. S. I. C.

(9) BLATT, A. H., Ed.; *Síntesis Orgánicas*, Gustavo Gili, Barcelona, 1960, Vol. III, página 243.

Se rompe la ampolla de complejo y la disolución se distribuye entre las tres ampollas vacías de que consta el aparato, aislándoselas a la llama; como conocemos el peso de monómero y el volumen de las ampollas, tenemos conocida la concentración de aquél. El complejo en contacto con el monómero se decolorará polimerizando a éste, o seguirá inalterable en caso de no ser lo suficientemente activo, siéndolo entonces frente a las pequeñas impurezas que puedan estar presentes. Las ampollas pueden abrirse en el momento oportuno y su contenido vertido sobre metanol para observar la formación de polímeros por precipitación.

RESULTADOS

A continuación se incluyen en la tabla II los diferentes ensayos realizados, así como los resultados obtenidos.

TABLA II

Comportamiento de algunos iniciadores aniónicos

INICIADOR	Disolvente	Color	Polimerización
Naftaleno-Na	THF*	Verde	Instantánea
Antraceno-Na	THF	Verde	Instantánea
Trifenilmetano-Na	THF	Rojo	Instantánea
Benzofenona-Na	THF	Azul	Instantánea
Benzofenona-Li	THF	Azul	Instantánea
Cetona Michler-K	Dioxano	Verde - azul	Instantánea
Benzofenona-Na	Dioxano	Azul	Rápida
Bencilo-Na	THF	Violeta	≈ 10 horas
Bencilo-Na	Glime**	Violeta	≈ 10 horas
1,3-difenil-1,2,3-propanotrión-Na... ..	Glime	Rojo	No polimeriza

* THF = tetrahidrofurano.

** Glime = 1,2-dimetoxietano.

Los complejos del tipo hidrocarburo/metal alcalino son todos ellos demasiado reactivos. En el grupo de cetonas aromáticas vemos que tanto la benzofenona como la cetona de Michler, en THF, dan reacción instantánea. Se pensó en la posible influencia del disolvente y del contraión en la reactividad: el cambio por K o Li no parece influir, pero el disolvente sí, ya que la benzofenona-Na en dioxano muestra una reactividad bastante menor. Esto sugiere la posibilidad de encontrar disolventes apropiados en los que tales complejos pudieran ser utilizados en la purificación del MMA. Al pasar a términos superiores de la serie observamos que el bencilo es mucho

menos reactivo (tanto en THF como en glime), y la difeniltricetona ya no reacciona con el MMA. El bencilo-Na puede ser utilizado para nuestros fines, aunque no de manera muy conveniente, por el plazo de tiempo limitado de que se dispone; en cambio, la difeniltricetona constituye un complejo muy apropiado, y que ha sido utilizado satisfactoriamente.

Uno de nosotros (J. E. F.) agradece a la Comisaría General de Protección Escolar una beca, concedida durante la realización de este trabajo.