

Sobre la polimerización del estireno por el ácido sulfúrico

C. PENICHE Y A. GANDINI

Laboratorio de polímeros, CNIC, Habana

ABSTRACT. The polymerization of styrene by sulphuric acid in 1,2-dichloroethane was studied in a closed system. The kinetic features obtained differ from those reported previously. A mechanism is postulated to interpret the general behaviour of the system, based upon the activation of ester molecules by the acid and their deactivation by the monomer.

RESUMEN. Se estudió la polimerización del estireno por el ácido sulfúrico en 1,2-dicloroetano en un sistema cerrado encontrándose un comportamiento cinético distinto a lo reportado anteriormente. Se ofrece un mecanismo para el conjunto de reacciones que conducen a una (parcial) polimerización del monómero, basado en la activación de moléculas de éster por el ácido y en su desactivación por el monómero.

INTRODUCCION

De las poliadiciones conocidas, la polimerización catiónica es la menos íntimamente dominada a pesar de la enorme cantidad de estudios científicos publicados sobre este tema en los últimos veinticinco años.^{1,2} Si bien algunos de los sistemas no son en apariencia tan complicados, queda casi siempre sin demostrar irrefutablemente la naturaleza de los centros activos y su concentración durante la polimerización.

Se acostumbraba aplicar de una forma general la teoría de Whitmore sobre la presencia de iones carbonium en las reacciones catalizadas por ácidos de Brønsted y de Lewis a las polimerizaciones llamadas catiónicas sin una comprobación directa (que sin embargo no es cosa fácil), hasta que el descubrimiento de la polimerización pseudocatónica puso en duda la validez de tal generalización. Este trabajo³ demostró que los centros activos en varios sistemas considerados hasta entonces catiónicos no eran iones carbonium sino moléculas de éster polarizado formadas en la interacción del catalizador ácido con el monómero.

El ácido sulfúrico es un iniciador "catiónico" bien conocido y muchos monómeros polimerizan bajo su acción; sin embargo no se encuentran en la literatura¹ estudios científicos profundos sobre la cinética y el mecanismo de polimerización con este catalizador salvo uno,⁴ recientemente extendido por otros autores:⁵ la polimerización

del estireno en 1,2-dicloroetano (DCE), un caso cinético relativamente insólito de no-estacionareidad que conduce a conversiones incompletas.

Analizando este trabajo a la luz de los aportes más recientes a la teoría de la polimerización catiónica, se puede observar que:

- a) No se da una comprobación directa de la naturaleza ni de la variación de concentración de los portadores de cadena durante la polimerización.
- b) El paso de terminación postulado para explicar las conversiones incompletas no parece el más adecuado (ver discusión).
- c) Las técnicas experimentales utilizadas no fueron las más rigurosas para un sistema sensible a trazas de humedad en los reactivos; el trabajo en atmósfera controlada no ofrece las mismas garantías que el de alto vacío.

Sobre la base de las observaciones anteriores decidimos repetir algunas de las experiencias reportadas usando una técnica de trabajo más estricta; a continuación nos proponemos analizar nuestros resultados, compararlos con los que se publicaron anteriormente y ofrecer una interpretación alternativa para explicar el comportamiento del sistema.

PARTE EXPERIMENTAL

El estireno (ofrecido por el Laboratorio de Desarrollo del Plástico del Ministerio de la Industria Ligera) fue purificado, secado, almacenado en la línea de vacío y dosificado según la técnica reportada;⁶ las ampollas frágiles utilizadas en las polimerizaciones se llenaron al vacío inmediatamente antes de iniciar la experiencia para evitar la polimerización térmica del monómero; dichas ampollas contenían ya una solución de estireno en DCE de manera que al mezclar su contenido con la solución de ácido se minimizaran los efectos de concentración local.

Las soluciones saturadas de ácido sulfúrico en DCE se prepararon de la forma siguiente (Fig. 1): aproximadamente dos ml de ácido (98% AnalaR, BDH) fueron colocados en el bulbo A, se evacuó el sistema durante tres horas y se procedió entonces a destilar una porción del ácido hacia el balón de sifonamiento B; se selló el bulbo A y se destiló en B una cantidad de DCE almacenado en la línea; y se procedió entonces a sellar el sistema de sifonamiento en C del resto de la línea. Una vez fundido el solvente se agitó a temperatura ambiente durante una hora, sirviéndose del imán encajado en vidrio D. El ácido sulfúrico es poco soluble en DCE

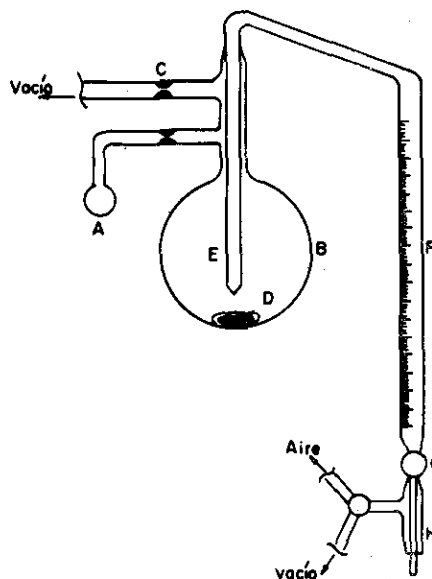


Fig. 1. Aparato para la preparación de soluciones de ácido sulfúrico en 1,2-dicloroetano. A: bulbo para la introducción del ácido; B: balón de sifonamiento; C: punto de sellaje; D: imán para la agitación; E: sifón; F: bureta de medición; G: junta interna; H: junta cónica esmerilada.

pero puede formar suspensiones relativamente estables; se dejó por lo tanto que la solución-suspensión decantara durante tres días. Se obtuvieron así aproximadamente 100 ml de una solución saturada del ácido en DCE por encima de una pequeña capa de ácido. El dispositivo de sifonamiento E permitía trasladar parte de esta solución a la bureta F de 10 ml unida en su fondo con una llave Teflon-Borosilicato (Rotaflor, Quickfit) que la hacía comunicar a través de una junta interna G con la línea de vacío y con un reactor cualquiera por la junta cónica esmerilada H. La titulación de la solución obtenida dio una concentración de ácido de 7.3×10^{-3} M a 22° (8.95×10^{-3} a 25° según Hayes y Pepper⁴).

El 1,2-dicloroetano (Schuckardt) se purificó, secó, almacenó y dosificó en vacío según el método descrito.⁶

El trifenilmetilcarbinol se sintetizó y purificó por recristalización en nuestro laboratorio (p.f. 163°).

El N-vinilcarbazol y la solución de ácido trifluoroacético en DCE estaban disponibles en nuestro laboratorio, ambos en grado de pureza muy elevado.

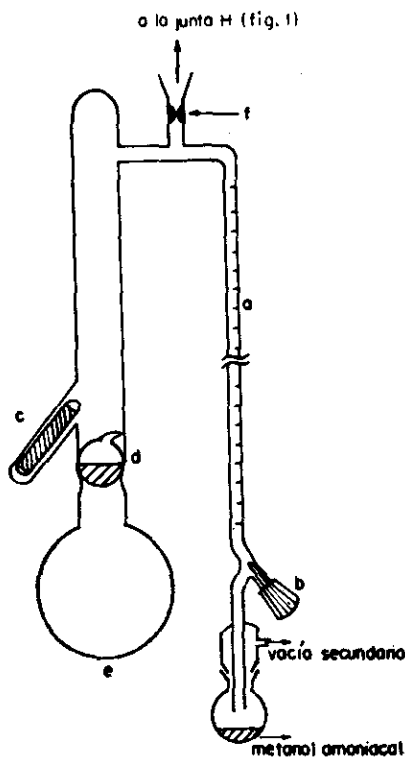


FIG. 2. Equipo para las polimerizaciones a: bureta; b: llave Rotaflo; c: imán; d: ampolleta de monómero; e: reactor; f: tubo de conexión con la línea y con la bureta del catalizador.

El ácido tricloroacético (Merck, p.a.) se secó en la línea de vacío antes de usarse.

Los demás reactivos eran productos comerciales de buena pureza.

El reactor utilizado fue el reactor de vacío para pruebas gravimétricas ilustrado en la Fig. 2. La ampolleta de solución de estireno *d* estaba colocada en el tubo de mezcla con el imán *c*; después de una evacuación de tres horas se introducía en el reactor la cantidad de solución de ácido requerida la cual caía por el tubo *f* directamente en el baloncito *e* del reactor. Se destilaba entonces la cantidad de solvente necesaria y se procedía a lavar el tubo por donde había caído el ácido con el DCE contenido en el reactor, para evitar que se quedara ácido en la pared del

mismo; se sellaba en fin el reactor de la línea de vacío. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se daba inicio a la reacción rompiendo la ampollita de monómero y agitando rápidamente la mezcla obtenida. Se procedía inmediatamente a verter parte de la solución en la bureta *a* y a extraer muestras de volumen conocido a intervalos de tiempo regulares. En general el tiempo transcurrido entre el inicio de la reacción y la extracción de la primera muestra era de 40-50 segundos .

Las muestras obtenidas se neutralizaban inmediatamente con unas gotas de metanol amoniacal y se llevaban a peso constante en cápsulas de aluminio eliminando todo el material volátil en una estufa de vacío a 50-60°.

RESULTADOS

Puesto que el equipo de polimerización no podía termostatarse se trabajó a temperatura ambiente; de allí las diferencias notables de temperatura entre una experiencia y otra. Sin embargo podemos afirmar que para una polimerización dada las fluctuaciones de temperatura en la solución no pasaron de 0.5°.

La Tabla I da las condiciones de trabajo de tres grupos de polimerizaciones con tres concentraciones de ácido distintas.

Para las polimerizaciones 1, 2 y 3 se obtuvo una conversión límite de 20-25% alcanzada en 30-40 minutos; en estas condiciones Pepper y Hayes⁴ obtuvieron aproximadamente 60% de conversión límite a los 10 minutos, a 25°.

Las experiencias 4 y 5 dieron una polimerización más rápida y una mayor conversión límite: 67% de polímero en 8 minutos. Pepper y Hayes⁴ reportaron un rendimiento máximo de 77% en 10 minutos a 25°.

Las polimerizaciones 6 y 7 fueron muy rápidas y en 2 minutos dieron conversión completa en polímero. Pepper y Hayes obtuvieron 90% de polímero como conversión límite a los 10 minutos a 25°.

La reproducibilidad de nuestras curvas conversión-tiempo fue buena en todos los casos de dos polimerizaciones conducidas en condiciones prácticamente iguales, como lo ilustra la Fig. 3 para la pareja 4-5.

Las soluciones al final de la reacción contienen a veces una fuerte cantidad de monómero sin polimerizar; sin embargo se demuestra que ellas están todavía ácidas. En efecto, si se añade a estas soluciones una pequeña cantidad de trifenilmetilcarbinol

TABLA I
POLIMERIZACIONES EN DCE.

[HA]₀, Concentración inicial de Acido Sulfúrico. [M]₀, Concentración inicial de Estireno

<i>Expt.</i>	[HA] ₀ (M)	[M] ₀ (M)	<i>T</i> (°C)
1	8.1×10^{-4}	0.35	23
2	7.0×10^{-4}	0.34	30
3	8.1×10^{-4}	0.43	28
4	1.7×10^{-3}	0.37	30
5	1.7×10^{-3}	0.37	30
6	3.7×10^{-3}	0.44	25
7	3.7×10^{-3}	0.44	23

se observa la aparición del color amarillo típico del ion carbonium trifenilmtilo; también estas soluciones catalizan la polimerización total de N-vinilcarbazol, un monómero mucho más básico que el estireno.

Se procedió a ejecutar dos experimentos en los cuales, al terminarse la polimerización a baja conversión, se añadió a las soluciones una pequeña alícuota de ácido trifluoroacético o ácido tricloroacético. En ambos casos se observó el desarrollo de una ulterior polimerización del estireno libre que paró a su vez dejando una conversión final en polímero superior a la encontrada antes de la adición del ácido trihaloacético (Fig. 4). Naturalmente estas adiciones se llevaron a cabo en condiciones cerradas, rompiendo juntas frágiles que hacían comunicar la solución polimerizada conteniendo estireno libre con la solución del ácido trihaloacético. Es importante subrayar que ni el ácido tricloroacético ni el ácido trifluoroacético pueden producir una cantidad apreciable de poliestireno por catálisis directa en estas condiciones de trabajo. Se hicieron las reacciones con una concentración de ácido trifluoroacético de 5.5×10^{-2} M y una concentración de ácido tricloroacético de aproximadamente 0.2 M, ambas muy por debajo de la posibilidad de polimerización directa.

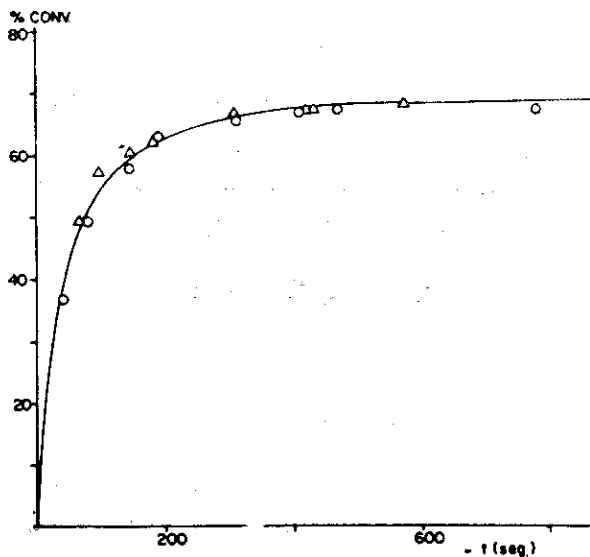


FIG. 3. Diagrama de conversión-tiempo para las polimerizaciones 4 y 5; $\Delta = 4$; $\circ = 5$.

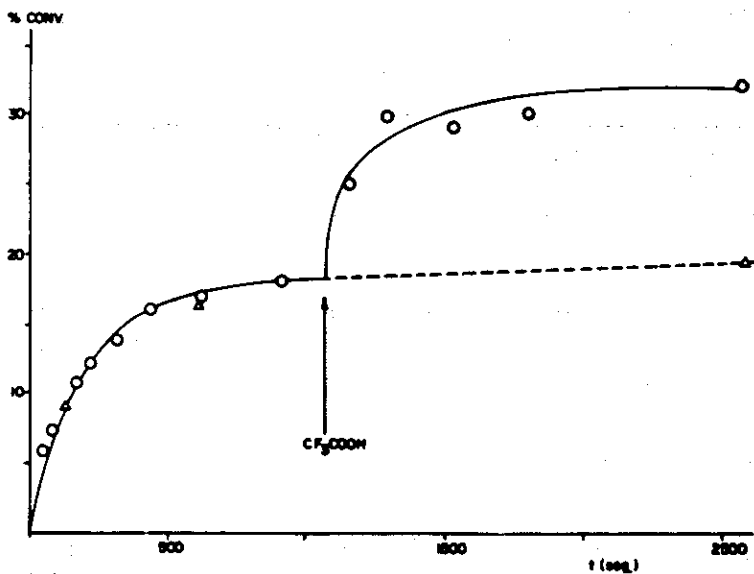
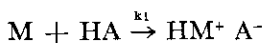


FIG. 4. Diagrama de conversión-tiempo para reacción con adición de ácido trifluoroacético. $\Delta =$ polimerización blanco; $\circ =$ polimerización seguida por la introducción del ácido trifluoroacético. La flecha indica el tiempo en el cual se efectuó la adición del ácido.

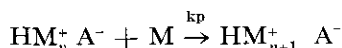
DISCUSION

Analizaremos primero el mecanismo postulado por Hayes y Pepper:⁴

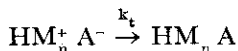
I. La iniciación es rápida y total, o sea el ácido se consume completamente en los primeros instantes de la reacción produciendo un número igual de centros activos (iones carbonium apareados de tipo l-feniletílicos):



II. La propagación es convencional:



III. Existe una reacción de terminación espontánea en la cual el par iónico activo se recombina dando el éster correspondiente (sulfato ácido de polifeniletilo):



Aquí HA es el ácido sulfúrico, M el estireno, $HM^+ A^-$ es el par iónico formado del ion carbonium l-feniletilo y del anión bisulfato, y el subscrito n se refiere a una cadena polimérica de n unidades estirénicas.

No consideraremos aquí las reacciones de transferencia que sólo afectan el peso molecular del polímero formado.

Un desarrollo cinético de este mecanismo conduce a una formulación cuantitativa de la variación de la concentración de centros activos (decremento exponencial entre los valores límites HA_0 a $t=0$ y prácticamente cero para tiempos relativamente cortos) demostrándose que en un rango de concentraciones las polimerizaciones tienen que detenerse antes que todo el monómero se haya consumido. Las ecuaciones cinéticas permiten hallar valores de k_p y k_t de las curvas de conversión vs. tiempo.

El mecanismo propuesto explica los rendimientos parciales pero tiene las siguientes deficiencias:

- a) No todos los experimentos reportados por Hayes y Pepper siguen la ley cinética prevista por el mecanismo y un análisis detallado de los valores publicados muestra algunas desviaciones muy serias. Además, nuestras experiencias tampoco concuerdan.

- b) La formación de una concentración inicial de iones carbonium tan elevada debería revelarse con la aparición de un color amarillo; sin embargo las soluciones polimerizantes son incoloras y su espectro ultravioleta no da ninguna absorción por encima de 320 nm^6 indicando que la concentración de iones carbonium l-feniletílicos debe ser menor que 10^{-6} M , si tomamos los valores conocidos de su coeficiente de extinción.
- c) El ácido sulfúrico no está apreciablemente disociado en DCE y su reacción con el estireno debe ser esencialmente molecular; si es que hay una terminación por recombinación iónica, entonces no está claro cómo a principio de la reacción todo el ácido dé lugar a iones en vez de éster.

En efecto no se producen cambios de constante dieléctrica notables durante la polimerización y si existe una tendencia de los iones a recombinarse no vemos cómo puedan formarse con tanta facilidad y velocidad al inicio.

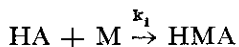
- d) El valor de k_p calculado por Hayes y Pepper a 25° (7.6 l/mol seg.) es muy bajo para una propagación iónica.

Pasando a analizar nuestros resultados podemos afirmar que ellos deben tener un buen grado de confiabilidad: la reproducibilidad fue buena y la mecánica de mezclado garantiza que no pueden ocurrir fenómenos locales. Sin embargo ellos difieren notablemente de los reportados por Hayes y Pepper no solamente en los valores de la conversión límite, sino también en la forma de las curvas conversión-tiempo: mientras que según esos autores el valor límite de la conversión se alcanza en un tiempo que no depende de la concentración de ácido usada, que solamente influye sobre el rendimiento, nuestros resultados indican una fuerte dependencia. Así se pasa de 30 a 8 a 2 minutos cuando la concentración inicial de ácido sube de $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ a $3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$.

No estamos en la posibilidad de ofrecer una razón válida que explique esta fuerte discrepancia.

A continuación ofrecemos un mecanismo alternativo al de Hayes y Pepper que nos parece más apto a satisfacer todas las observaciones experimentales, aunque hace falta notar que no tenemos ninguna prueba sustancial para corroborarlo y que solamente pretende ser un primer esbozo cualitativo:

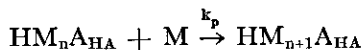
- a) la reacción entre el ácido sulfúrico y el estireno produce bisulfato de l-feniletilo a una velocidad apreciable pero no extremadamente grande:



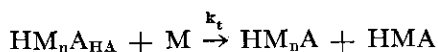
b) el éster no tiene la "fuerza" suficiente para inducir la polimerización del estireno. Sin embargo este éster puede reaccionar con otra molécula de ácido y formar un centro activo, sea el éster activado o par iónico:



esta especie produce la polimerización del estireno:



c) pero también puede sufrir una desactivación reaccionando con el estireno para dar dos moléculas de éster "neutro":



esta última reacción es en nuestro caso la terminación.

El mecanismo propuesto explica los rendimientos parciales, su dependencia con la concentración inicial de ácido y el hecho que no se observen iones durante la polimerización pues aunque el complejo activo sea iónico, su concentración es en todo momento muy inferior a la concentración inicial del ácido. Una formulación cuantitativa de este mecanismo no puede ser hallada fácilmente puesto que implica un conocimiento del valor relativo de las tres constantes de reacción, dato que las curvas conversión-tiempo no pueden ofrecer.

La acidez de las soluciones al término de la polimerización viene del segundo protón del ácido sulfúrico en las moléculas de éster inactivas; esto explica las reacciones con el trifenilmetilcarbinol y con el N-vinilcarbazol.

Los experimentos de adición de un ácido relativamente débil al final de la polimerización parcial fueron conducidos para ver si el éster desactivado podía ser reactivado por solvatación específica de una sustancia ácida que no fuera necesariamente el ácido sulfúrico mismo. La respuesta parece ser positiva y el hecho de que la segunda polimerización tampoco llegue a completarse puede ser explicado recordando que los dos ácidos utilizados no polimerizan el estireno en estas condiciones pero sí reaccionan con él formando los acetatos correspondientes; o sea que aquí también se produce un fenómeno competitivo donde el monómero puede recomenzar a polimerizar pero también puede secuestrar el ácido añadido reaccionando directamente con él y desactivando de nuevo las moléculas de bisulfato solvatadas.

El valor de la constante de velocidad para la reacción de propagación k_p , reportado por Hayes y Pepper resultaba muy bajo para una reacción iónica; sin embargo había

sido calculado sobre la base de una fuerte concentración de iones. Si se acepta el nuevo mecanismo es probable que la concentración de especies activas sea de 100 a 1000 veces menor que la postulada con el primero, lo que daría una k_p de 700 a 7000 l/mol seg, o sea un valor plausible para portadores de cadena en forma de pares iónicos.

El mecanismo propuesto indica que el sistema es muy sensible a las operaciones mecánicas que se llevan a cabo para empezar la reacción, puesto que concentraciones locales elevadas de uno de los reactivos, aun momentáneas, pueden causar fuertes desviaciones cinéticas; en efecto, si los centros activos son muy eficaces y muy sensibles a la atmósfera solvatante que los rodea de cerca, se hace más probable la influencia de la falta de homogeneidad. Un fenómeno análogo fue observado en la polimerización verdaderamente catiónica del estireno por el ácido perclórico a baja temperatura.^{6,7}

CONCLUSIONES

No pensamos haber aclarado irrefutablemente el problema de mecanismo en la polimerización del estireno por el ácido sulfúrico en DCE, pero confiamos que nuestra interpretación de la fenomenología del sistema se acerca más a la realidad que las alternativas precedentes. El sistema se ha revelado más complejo de lo esperado y hará falta un trabajo mucho más profundo para poder llegar a conclusiones sólidas sobre su comportamiento detallado.

REFERENCIAS

- 1) *Plesch P.H.* The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, 1963.
- 2) *Vogl. Q. Progr. Polym. Sci.*, **3**, 199, 1971.
- 3) *Gandini A. and Plesch P. H. Soc. Chem. Ind. Monograph*, **20**, 107, 1966.
- 4) *Hayes M. J. and Pepper D. C. Proc. Roy Soc. A*, **263**, 63, 1961.
- 5) *Okamura S. and Higashimura T. Chem. High Pol. Japan*, **289**, 369, 1969.
- 6) *Gandini A.* Thesis, Keele, 1965,
- 7) *Pepper D. C.* Comunicación Personal, 1971.