



Aspectos de la polimerización de glicidil metacrilato y sulfuro de propileno, usando difenilcinc como iniciador

Jesús Contreras*, Alejandra Del Valle, Carlos Torres

Grupo de Polímeros, Departamento de Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes
Mérida 5101-Venezuela

(*) jeco@ula.ve

Recibido: 10/12/2009

Revisado 22/03/2010

Aceptado: 09/04/2010

Resumen:

La actividad catalítica del difenilcinc como iniciador en la polimerización por apertura de anillo de glicidil metacrilato (MAG) y sulfuro de propileno (SP) fue analizada. Los resultados obtenidos muestran que este iniciador muestra una alta actividad catalítica hacia la polimerización de ambos monómeros, donde los rendimientos y los pesos moleculares de los polímeros obtenidos dependen del heteroátomo y del grupo sustituyente en el monómero. El análisis espectroscópico de los PMAG indica que el grupo sustituyente en el monómero influye fuertemente en el mecanismo mediante el cual transcurre la polimerización, sugiriendo que la reacción podría estar ocurriendo a través de un mecanismo de polimerización aniónica a través del doble enlace C=C del grupo sustituyente y no mediante la polimerización por apertura del anillo oxiránico del MAG. En el caso de la polimerización del SP, la reacción transcurre mediante la apertura del anillo tióxido y el análisis estructural mediante espectroscopia de ^{13}C -RMN de los polímeros obtenidos, indica que la polimerización del SP iniciada con el Ph_2Zn es poco selectiva, en lo que respecta al tipo de apertura (α ó β).

Palabras claves: difenilcinc; glicidil metacrilato; sulfuro de propileno; apertura de anillo

Abstract

The catalytic activity of diphenylzinc as initiator in the ring opening polymerization of glycidyl methacrylate (GMA) and propylene sulfide (PS) was analyzed. Diphenylzinc exhibited high activity as initiator in the polymerization of both monomers. The yields and the molecular weights of the obtained polymers depend strongly of the structure of the monomer. The spectroscopic analysis of PMAG show that the substituent group in the monomer influenced strongly the reaction mechanism, suggesting it reaction could be happening through an anionic polymerization mechanism through of the double bond C=C of the substituent group and not by means of the polymerization by opening of the oxiranic ring of the MAG. Ring-opening Polymerization of PS happen and structural analysis by means of ^{13}C -NMR indicate that this polymerization is few selective respect to the opening type (α or β).

Keywords: Diphenylzinc; Glycidyl methacrylate; Propylene sulfide; Ring opening

Introducción

La polimerización por apertura de anillo de monómeros heterocíclicos¹, ha sido iniciada con una gran variedad de sistemas iniciadores entre los que se cuentan compuestos básicos, compuestos ácidos y compuestos organometálicos, destacándose entre estos últimos los organocinc.

Entre los compuestos organocinc estudiados están: dietilcinc²⁻⁵, difenilcinc⁶⁻¹⁴. Los resultados obtenidos no han sido satisfactorios en lo que respecta a altas conversiones a polímero y pesos moleculares altos, por lo que se han intentado variaciones en las que se ha empleado

el compuesto organocinc en presencia de agua^{2,6-8,10-13}, alcoholes^{4,15-17} y cetonas^{3,5,9,11-13}.

En nuestro grupo, se ha utilizado el difenilcinc y se han realizado modificaciones tales como; introducir sustituyentes en el anillo bencénico¹⁸, así como también el uso de diferentes sistemas iniciadores difenilcinc-cocatalizador⁶⁻¹³. De este modo, en trabajos previos desarrollados en nuestro laboratorio se ha reportado la polimerización de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP) utilizando sistemas difenilcinc/agua⁶⁻⁸ y difenilcinc/cetonas⁹ como iniciadores. De acuerdo con los resultados obtenidos se ha postulado que en el proceso de

polimerización están involucradas más de una especie activa capaz de producir poli(óxido de etileno) (POE) y poli(óxido de propileno) (POP), estableciéndose además que la polimerización estaba fuertemente influenciada por la proporción de cocatalizador a organocinc. La polimerización de óxido estireno (OS)¹⁰ y epiclohidrina (EPC)¹¹ también fue estudiada, pudiéndose establecer que la polimerización de oxiranos no solo depende del sistema iniciador usado sino también del grupo sustituyente en el anillo, el cual puede influenciar el curso de la reacción ya sea por efecto estérico¹⁰ o por efecto inductivo¹¹. Por este motivo, en la primera parte de este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la polimerización de glicidil metacrilato iniciada con difenilcinc solo. Este monómero oxiránico contiene un grupo sustituyente que puede influenciar la polimerización por efecto estérico y efecto inductivo. La polimerización de este monómero ha sido llevada a cabo por otros autores¹⁹ vía radicales libres a través del doble enlace, sin embargo, en la bibliografía no existen trabajos en los que se haya intentado su polimerización por apertura del anillo oxiránico.

Más recientemente, hemos extendido el uso de este sistema iniciador hacia la polimerización de las lactonas, obteniéndose resultados satisfactorios¹²⁻¹⁴. Los resultados indican que el difenilcinc sólo o en combinación con cocatalizadores induce la polimerización de estos monómeros mediante un proceso de coordinación con carácter iónico, en el que el éster cíclico sufre una apertura del anillo a través del enlace acil-oxígeno, y que además la actividad catalítica del iniciador depende del tamaño del anillo.

Tanto en los oxiranos⁶⁻¹¹ como en las lactonas¹²⁻¹⁴, el heteroátomo en el compuesto cíclico es el oxígeno. Otro tipo de monómeros heterocíclicos, cuya polimerización puede ser inducida vía iónica o por coordinación^{1,20}, son los tioranos los cuales contienen un átomo de azufre como heteroátomo. Por tanto, en la segunda parte de este trabajo se evaluó la actividad catalítica del difenilcinc como potencial iniciador en la polimerización por apertura de anillo del sulfuro de propileno (SP), y de esta manera poder analizar a manera comparativa con la polimerización del OP el efecto del heteroátomo en el monómero.

Parte Experimental

Reactivos:

- Monómeros: el glicidil metacrilato (MAG) (Aldrich) y el sulfuro de propileno (SP) (Aldrich) fueron usados sin purificación previa.

- Benceno: se dejó secar sobre hidruro de calcio (CaH₂) durante 24 horas y después se destiló fraccionadamente,

recogiéndose la fracción que destila entre 72-74 °C sobre hidruro de calcio.

- Iniciador: el difenilcinc se preparó de acuerdo al método de Wittig, Meyer y Lange, a partir del fenil-litio (PhLi) y cloruro de cinc¹⁸:

1. En la primera parte de la síntesis, se preparó el fenil-litio haciendo reaccionar bromobenceno con virutas de litio usando éter etílico como solvente. La reacción se llevó a cabo en un balón de 3 bocas de 500 mL equipado con un condensador de reflujo y un embudo de adición. Se introdujeron el éter etílico y las virutas de Li, se hizo pasar nitrógeno (g) y posteriormente se adicionó lentamente el bromobenceno. Seguidamente se reflujo durante 3 horas en un baño de aceite a una temperatura entre 34-37 °C y posteriormente la solución se filtró bajo atmósfera de nitrógeno, sobre lana de vidrio, para separar el litio que no haya reaccionado. Luego, se determinó la concentración de fenil-litio en la solución etérea, por estimación, de su contenido de litio, mediante la titulación del exceso de HCL (0,1N) con NaOH (0,1N), después de haber agregado 1 mL de la solución de fenil-litio a 25 mL de HCL (0,1N).

2. En la segunda parte de la síntesis, la solución de PhLi se hizo reaccionar bajo atmósfera inerte con un exceso de ZnCl₂. Se adicionó lentamente y bajo agitación la solución de PhLi, contenida en un embudo de adición, a una solución etérea de ZnCl₂ previamente preparada en un balón de destilación de dos bocas equipado con un condensador de reflujo. Posteriormente, la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 3 horas en un baño de maría a 40 °C. Se eliminaron el éter etílico y las impurezas volátiles por destilación simple bajo atmósfera inerte.

3. Finalmente, el ZnPh₂ se purificó por destilación bulbo a bulbo al vacío y se almacenó en ampollas selladas al vacío.

4. Por último, se preparó la solución de ZnPh₂ trasvasando por destilación al vacío el contenido de una de estas ampollas hacia un recipiente y posteriormente disolviéndolo en benceno. La concentración de difenilcinc en la solución fue establecida por el contenido de cinc, siendo este valorado con una solución de 0,01 M de EDTA.

Polimerización:

Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en reactores de vidrio Pyrex, los cuales fueron cargados usando la técnica de la línea de alto vacío⁷. La solución de ZnPh₂ en benceno y la cantidad requerida de monómero se

transfirieron mediante una jeringa bajo una presión positiva de argón. Las mezclas de reacción fueron desgasificadas, congeladas con nitrógeno líquido y luego los reactores fueron sellados a la llama en la línea de vacío. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, los reactores fueron introducidos durante el tiempo requerido en un baño termostatizado a la temperatura previamente establecida. Las polimerizaciones fueron terminadas por la adición de cloroformo y un pequeño exceso de ácido acético con respecto al que se requiere para precipitar el iniciador. Los residuos de iniciador fueron removidos por centrifugación. Los PMAG obtenidos fueron lavados con acetona, a fin de eliminar los posibles rastros de monómero que hubiesen quedado sin reaccionar. Los PSP obtenidos fueron aislados por disolución en benceno y posteriormente sometidos a secado en frío hasta obtener peso constante.

Caracterización:

Los espectros FTIR fueron registrados en un equipo Perkin-Elmer modelo 2000, a partir de muestras de polímero sobre pastillas de KBr. Los espectros de RMN de los PSP obtenidos fueron registrados a partir de soluciones en cloroformo deuterado, en un espectrofotómetro RMN Bruker, modelo Advance DRX 400 MHz.

La distribución de los pesos moleculares de los PSP obtenidos, fueron determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), usando un equipo GPC marca Waters modelo 150 CV, operando a 40 °C y equipado con tres columnas rellenas con ultrastyrigel con permeabilidad 10^5 , 10^4 , 10^3 . Se usó THF como solvente y el instrumento se calibró con patrones de poliestireno monodisperso.

Las propiedades térmicas se analizaron mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), usando respectivamente un equipo DSC Perkin-Elmer 7 y un termoanalizador Perkin-Elmer TGA-7.

Discusión de resultados

Síntesis de los Polímeros:

Polimerización de MAG. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos en la polimerización de MAG iniciada con difenilinc a diferentes temperaturas de reacción. Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo en masa, variando la temperatura de reacción entre 60 y 120 °C, a fin de determinar el efecto de esta sobre los rendimientos y otras características de los polímeros obtenidos.

Tabla 1: Polimerización de glicidil metacrilato (MAG) usando Ph_2Zn como iniciador^(a)

Exp.	T_r ^(b) (°C)	Conv. (%) ^(c)	T_d ^(d) (°C)	T_g ^(e) (°C)
PMAG-1	60	78,1	318,1	Nd
PMAG-2	90	92,6	283,7	61
PMAG-3	120	70,7	335,7	Nd
PMAG-4 ^(f)	90	36,5	307,6	69

a) MAG: 7,330 mmol; Ph_2Zn : 0,037 mmol, tiempo de reacción = 24 h; productos insolubles en solventes orgánicos comunes.

b) Temperatura de reacción

c) Valores aproximados de conversiones a polímero basados en la cantidad de monómero inicial.

d) Temperatura de descomposición al 10% de pérdida de masa.

e) Temperatura de transición vítrea, obtenida mediante DSC.

f) Polimerización térmica.

Se puede notar que los rendimientos aumentan al pasar de 60 °C a 90 °C y luego decrecen drásticamente a la temperatura de 120 °C. Este comportamiento indica que la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura; sin embargo, la disminución en la conversión a temperaturas mayores a 90 °C puede atribuirse a procesos de degradación térmica. A manera comparativa se realizó un experimento de polimerización térmica (exp. PMAG-4, sin iniciador); la cual debería ocurrir vía radicales libres a través del doble enlace del grupo sustituyente del anillo oxiránico¹⁹. Se puede observar que en este caso, el rendimiento obtenido (36,5%) es menor que el obtenido cuando se usó el iniciador (92,6% en el exp. PMAG2), el cual debería inducir la polimerización mediante la apertura del anillo oxiránico. Este resultado estaría indicando que el Ph_2Zn presenta actividad como iniciador en la polimerización del MAG. Los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico indican que la descomposición térmica de estos materiales ocurre en una sola etapa, siendo relativamente estables ya que la temperatura a la que comienza la degradación es mayor a 300 °C.

Polimerización de SP. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en la polimerización de SP, a 60 y 90 °C, tanto en masa como en solución bencénica.

Se puede observar que el SP puede polimerizar, y en este caso, se obtienen polímeros con rendimientos más altos y con mayores pesos moleculares que los obtenidos cuando se estudió la polimerización de oxiranos, usando este mismo iniciador⁶⁻¹¹. Al ser el átomo azufre de mayor tamaño que el átomo de oxígeno, puede coordinarse más fácilmente al átomo de cinc del iniciador (Ph_2Zn) o de la

especie en crecimiento, lo que podría explicar que este iniciador sea más activo en la polimerización de SP que en la de oxiranos.

Aspectos mecánicos de la polimerización:

Cuando se usan compuestos organometálicos para inducir la polimerización de compuestos heterocíclicos (oxiranos, tiiranos, lactonas, etc), es un hecho reconocido que la misma transcurre mediante un mecanismo de coordinación/inserción, en el que el monómero se coordina al átomo metálico del iniciador a través del heteroátomo (oxígeno o azufre) y posteriormente ocurre la ruptura del anillo,

seguido por la inserción del monómero en el enlace metal-oxígeno o metal-azufre de la especie activa^{6-11,15,16,18, 21}. En el caso de los oxiranos²¹⁻²⁵ y tiiranos^{27,28} sustituidos, la dirección de la apertura del anillo es de gran importancia dado que determina la regularidad estructural y las propiedades de los polímeros formados. En este sentido, tal y como se muestra en el esquema 1, tres posibles rutas son posibles: 1) puede ocurrir en la posición α (apertura del enlace Y-CHR); 2) en la posición β (apertura del enlace Y-CH₂) y 3) una combinación de ambas:

Tabla 2: Polimerización de sulfuro de propileno mediante el Ph₂Zn^(a).

Exp.	Tr(°C)	Conversión a polímero (%) ^(b)	T _d ^(c) (°C)	M _n x 10 ⁻⁴ ^(d)	M _w x 10 ⁻⁴ ^(d)	D ^(d)
PSP-1 ^(e)	60	98,2	264	8,4	19,1	2,3
PSP-2 ^(f)	60	97,6	187	9,9	19,4	2,0
PSP-3 ^(e)	90	75,2	291	7,1	17,7	2,5
PSP-4 ^(f)	90	97,8	268	12,6	21,4	1,7

(a) SP: 12,800 mmol; Ph₂Zn: 0,064 mmol; Tiempo de reacción = 24 h.

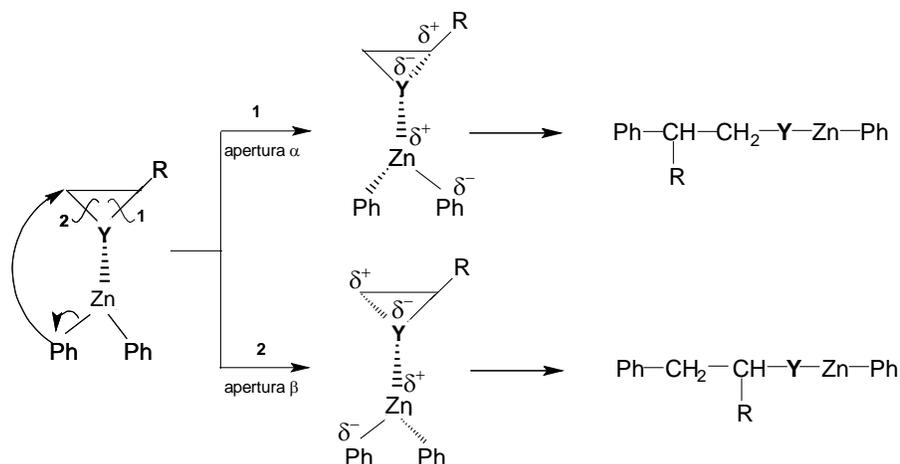
(b) Conversión obtenida en base a la cantidad de monómero inicial.

(c) Temperatura de descomposición al 10 % de pérdida de masa, obtenida mediante TGA.

(d) Mn, Mw, D: peso molecular promedio en número, promedio en peso y polidispersidad determinada por cromatografía de permeación de geles (GPC) en THF a 40 °C.

(e) Polimerización en masa.

(f) Polimerización en solución



Esquema 1: Tipos de apertura del anillo en oxiranos y tiiranos sustituidos (Y= O ó S).

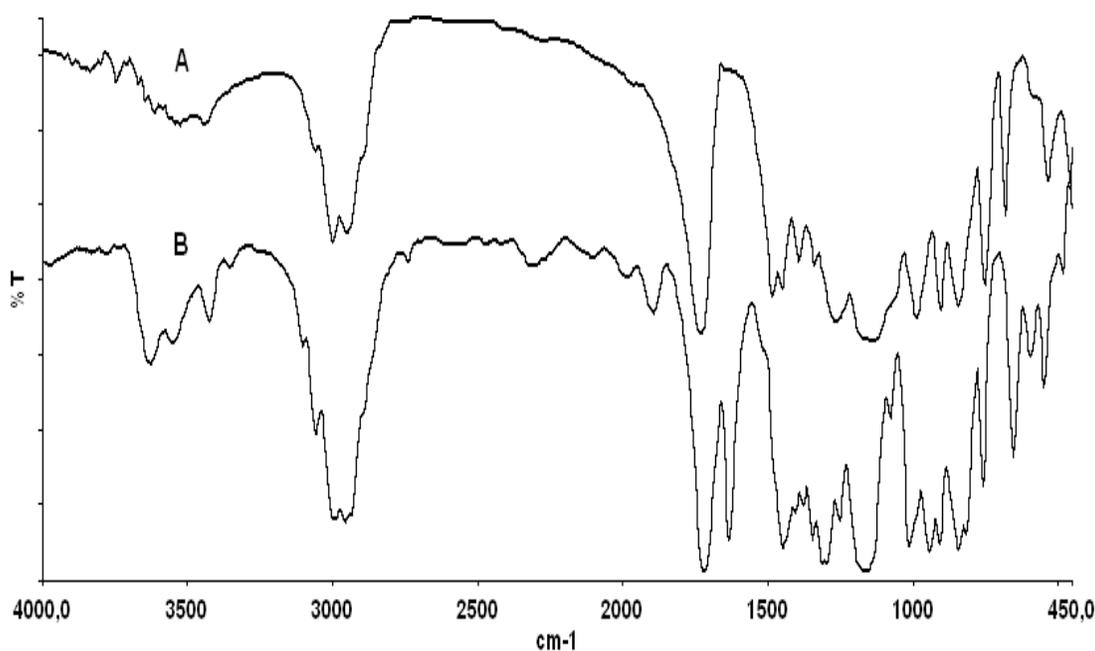
Las dos primeras rutas dan lugar a polímeros con estructura regular, en la que predominan las uniones cabeza-cola, mientras que cuando la polimerización ocurre por una combinación de ambos tipos de ruptura los polímeros obtenidos tienen una estructura irregular, con

una gran proporción de uniones cabeza-cabeza y cola-cola. El análisis estructural mediante técnicas espectroscópicas ha permitido establecer que el predominio de un tipo de ruptura (α ó β) depende del grupo colgante R²¹, del iniciador²¹ y también del heteroátomo^{27, 28}. Por esta razón,

la estructura de los diferentes PMAG y PSP obtenidos fueron analizadas mediante técnicas espectroscópicas FT-IR y RMN.

Análisis estructural de los PMAG. En el caso del MAG, todos los productos obtenidos resultaron ser sólidos rígidos de color blanco e insolubles en: CHCl₃, benceno y THF; solventes en los cuales se esperaba fuesen solubles tomando en cuenta el trabajo de polimerización radicalaria de este monómero desarrollado previamente en nuestro laboratorio¹⁹, lo que no permitió la determinación de los pesos moleculares y su distribución (SEC y/o viscosimetría). Tampoco, se pudo realizar el análisis de la estructura

de los polímeros obtenidos mediante RMN. Esta insolubilidad sugiere que durante el proceso de polimerización pudo haber ocurrido entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en crecimiento, en el que podría estar involucrado el grupo sustituyente del MAG o el anillo oxiránico. Por esta razón, a fin de proponer un posible mecanismo mediante el cual pudo haber ocurrido el entrecruzamiento de estos polímeros, se les realizó el análisis estructural mediante espectroscopia FT-IR. En la Figura 1, se presenta un espectro típico de los polímeros obtenidos y el espectro del monómero. La asignación de las señales se hizo de acuerdo con la bibliografía¹⁹.

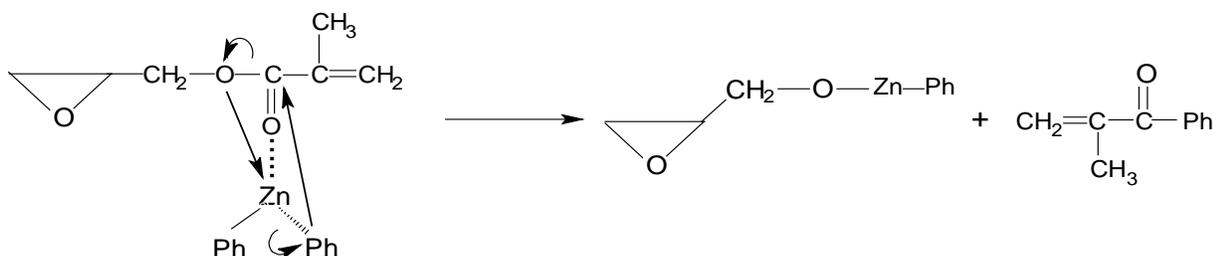


Muestra	Nº de onda (cm ⁻¹)	Grupo	Tipo	Nº de onda (cm ⁻¹)	Muestra
	--	-CH ₂ -	Tensión	3.060	
	--	C-H	Tensión	3.002	
	2.995-2.945	Csp ³ -H	Tensión	2.957	
PMGA	1.738	C=O	Tensión	1.720	MGA
	--	CH=CH	Tensión	1.636	
	1.485-1.452	C-H	Deformación	--	
	1.147	C-O-C	Tensión éster	1.166	
	907	Deformación	epóxido	909 y 945	
	845	CH	Balanceo epóxido	844 y 761	

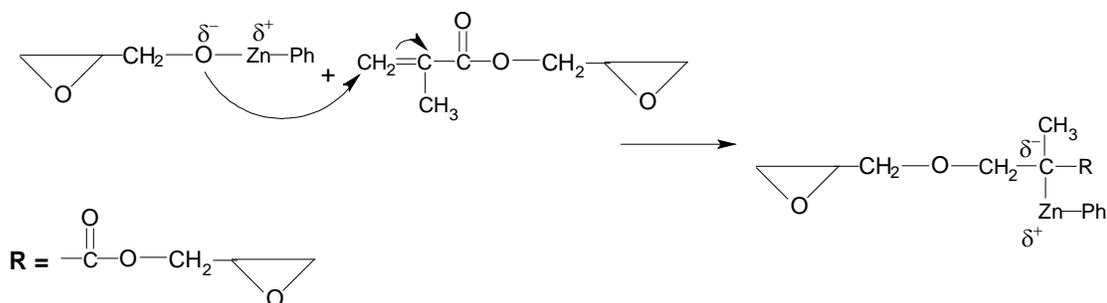
Figura 1: Espectros IR: A) Poliglicidil metacrilato (PMAG) y B) el monómero (MAG)

En el espectro del polímero (Figura 1A) se pueden observar las señales correspondientes a las vibraciones de los enlaces del anillo oxiránico y también, la desaparición de la señal a 1636 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$, presente en el espectro del monómero. Estos dos hechos sugieren que la polimerización de este monómero no estaría transcurriendo mediante la polimerización por apertura del anillo

oxiránico, sino por intermedio de un mecanismo de polimerización aniónica a través del doble enlace del grupo sustituyente. En dicho proceso podría estar involucrado como especie iniciadora el grupo alcóxido que se forma en la reacción de adición al grupo carbonilo del grupo sustituyente del MAG^{12-14, 26}, tal como se muestra en el esquema siguiente:



Esquema 2: Reacción de adición del difenilzinc al grupo carbonilo del MAG^{12-14,26}.



Esquema 3: etapa de iniciación de la polimerización del MAG²⁶.

La polimerización se iniciaría por el ataque del grupo alcóxido al doble enlace carbono-carbono del grupo sustituyente del MAG²⁶, tal como se muestra en el Esquema 3. La polimerización continuaría mediante una propagación aniónica a través del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, quedando como grupo colgante de la cadena polimérica el grupo R^{26} . La disminución de la intensidad de las señales correspondientes al anillo oxiránico, en el espectro FT-IR del polímero (Figura 1A), sugiere que este podría estar involucrado en el proceso de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas¹⁹.

Análisis estructural de los PSP. Al contrario de la polimerización del MAG, la polimerización del SP transcurre mediante la apertura del anillo Tióxido^{27, 28}. En este caso, el grupo metilo por su efecto inductivo dador de electrones, tendería a estabilizar la carga parcial positiva sobre el carbono α ; por lo que la ruptura α debería predominar sobre la ruptura β . La propagación continuaría

por coordinación del monómero a través del átomo de azufre al átomo de Zn de la especie en crecimiento y la posterior inserción del mismo en el enlace Zn-S. A fin de verificar esto, se realizó el análisis estructural de los polisulfuros obtenidos mediante espectroscopia de RMN. En este sentido, un espectro de ¹³C-NMR típico de los PSP obtenidos es presentado en la Figura 2. Se pueden observar tres picos principales a, b, c que se asignan respectivamente a los carbonos $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ y $-\underline{\text{C}}\text{H}$ presentes en la unidad monomérica $-\text{[SCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}^n$. Además de estas señales, se observa un pico en $\delta = 128,5$ ppm (pico d) que soporta fuertemente la presencia de un grupo fenilo como grupo terminal de la cadena polimérica. Este grupo terminal surge de uno de los grupos fenilo del difenilzinc usado como iniciador y que se incorpora a la cadena polimérica cuando la primera unidad monomérica de SP se inserta en el enlace Zn-Ph durante la iniciación de la polimerización (Esquema 1).

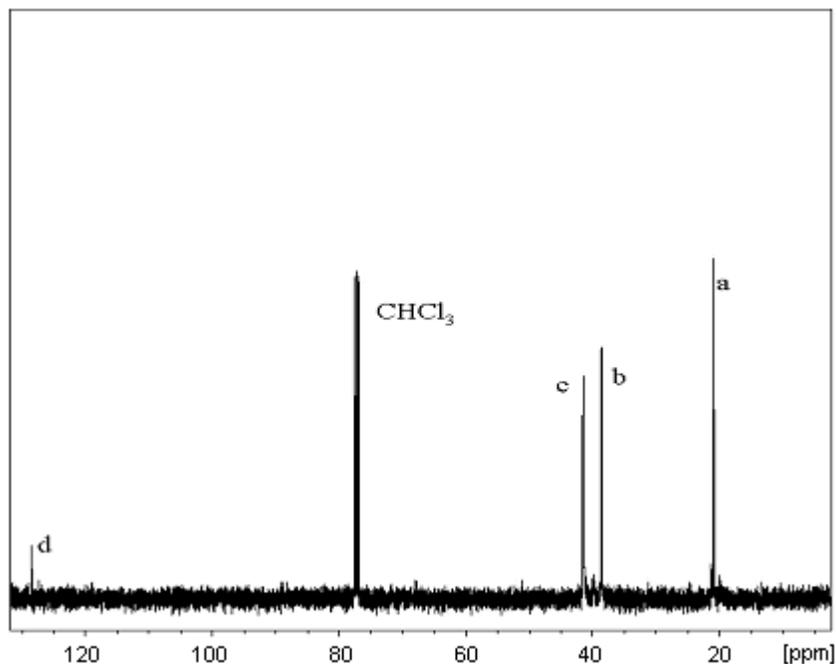


Figura 2: Espectro de ^{13}C -RMN típico de los polisulfuros obtenidos.

La técnica de espectroscopia ^{13}C -RMN es muy sensible para realizar la identificación de los enlaces cabeza-cabeza y cola-cola en la cadena, permitiendo establecer si la apertura del anillo ocurre en la posición α ó β ^{22,23,28}. Ambos tipos de apertura, pueden producir polímeros regulares cabeza-cola, lo que indica que la apertura del anillo ocurre en el mismo enlace^{22,28}. En este sentido, el espectro de ^{13}C -RMN (zona de los grupos CH_2 y CH) es presentado en la Figura 3, y la asignación de las diferentes señales se muestra en la Tabla 3²⁸.

Tabla 3: Asignación de las señales correspondientes a la zona ampliada de los grupos CH_2 y CH en el espectro ^{13}C -RMN de los PSP obtenidos²⁸.

Señal	δ (ppm)	Secuencia
1	38,49	AAA=BBB
2	38,54	AAB=BBA
3	38,61	ABA=BAB
4	39,70	AAB*=BBA
5	40,87	ABA*=BAB
6	41,36	AAA=BBB (isotáctica)
7	42,54	AAA=BBB (sindiotáctica)

* CH sindio e isotáctico

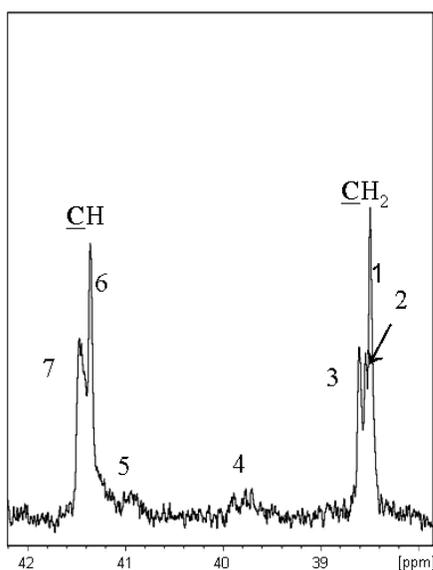


Figura 3: Espectro de ^{13}C -RMN (grupos CH_2 y CH) de poli(sulfuro de propileno).

Donde A sería la unidad monomérica formada por la apertura α del anillo $\sim[(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{S}]_n$, mientras que B sería la que se forma por la apertura β del anillo $\sim[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHS}]_n$. El carbono metínico es sensible a la tacticidad²⁸, y la relación de intensidades observada en los picos 6 y 7 (diadas isotácticas y sindiotácticas, respectivamente) muestran que los polímeros obtenidos son predominantemente isotácticos. Por otro lado, los picos 1, 6 y 7 se asignan a secuencias regulares AAA ó BBB (cabeza-cola) mientras que los picos 2, 3, 4 y 5 se atribuyen a las secuencias irregulares AAB (BBA) y ABA (BAB) (cabeza-cabeza y cola-cola)²⁸. La intensidad de las

señales indica que aunque en los PSP obtenidos la secuencia regular cabeza-cabeza predomina, también muestran una gran proporción de enlaces cabeza-cabeza y cola-cola en la cadena (picos 2 y 3)²⁸; sugiriendo que la apertura del anillo en el sulfuro de propileno catalizada con el difenilcinc puede ocurrir en ambas posiciones. Este hecho, contrasta con los resultados obtenidos del análisis estructural del POP obtenido usando diferentes sistemas difenilcinc-coiniciador en el que la apertura a través de la posición α ocurre de manera marginal, predominando en gran porcentaje la apertura β del anillo^{8,24,25}, lo que indica que la polimerización de SP es menos selectiva que la polimerización de OP bajo condiciones experimentales similares. Esto podría estar asociado al hecho de que al ser menos electronegativo el azufre que el oxígeno, la diferencia en la estabilidad de los estados de transición (apertura α ó β) en el caso de la polimerización de SP sea menor que en el caso del OP.

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que el difenilcinc induce la polimerización del glicidil metacrilato (MAG) y del sulfuro de propileno (SP). El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la polimerización está fuertemente influenciado por el grupo sustituyente en el monómero. En el caso de la polimerización del MAG la reacción transcurre a través del doble enlace C-C del grupo metacrilato, mientras que la polimerización del SP ocurre por apertura del anillo tioxido. El difenilcinc solo resultó ser un iniciador muy eficiente en la polimerización de SP, lo que indica que el tamaño y la electronegatividad del heteroátomo presente en el monómero determinan la reactividad de este hacia la polimerización por apertura de anillo. El análisis mediante espectroscopia de ¹³C-RMN de los PSP obtenidos indica que, en lo que respecta al tipo de apertura (α ó β), la polimerización del SP iniciada con el Ph₂Zn es menos selectiva que la del OP.

Agradecimiento:

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico de la Universidad de Los Andes, por el financiamiento para la realización de este trabajo a través del proyecto C-1517-07-08-A.

Referencias:

1. Ring-opening Polymerization: Kinetics, mechanisms and synthesis. James E. McGrath, Editor. American Chemical Society, Washington, 1985.
2. A Haouet, M Sepulchre, N Spassky. Preparation et propriétés des poly (R)-Glycidols. *Eur. Polym. J.*, **19(12)**, 1089-1098 (1983).
3. R Sakata, K Takeuchi, H Yoshii, K Haga, A Onishi. Polymerization of propylene oxide by diethylzinc/ketone catalysts. *Makromol. Chem.*, **98(2220)**, 253-261 (1966).
4. M Ishimori, G Hsiue, T Tsuruta. Studies on organometallic compounds as polymerization catalysts. V. Mechanism of propylene oxide polymerization initiated by zinc dialkoxide. *Makromol. Chem.*, **128(3100)**, 52-62 (1969).
5. R Sakata, R Fujio, K Takeuchi, A Onishi. Polymerization of propylene oxide by diethylzinc- α,β -unsaturated ketone systems. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A5(2)**, 331-344 (1971).
6. FM Rabagliati, CA Bradley. Epoxide Polymerization-IV. Ethylene oxide polymerization using the diphenylzinc-water system in benzene at 60°. *Eur. Polym. J.*, **20(6)**, 571-573 (1984).
7. FM Rabagliati, C Garban. Epoxide polymerization. III. Bulk polymerization of ethylene oxide by the diphenylzinc-water system. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 895-899 (1985).
8. FM Rabagliati, F López. Epoxide polymerization, 6. Structure of poly(propylene oxide) prepared with diphenylzinc/water as initiating system. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 141-144 (1985).
9. F López, MP Calcagno, Z Torrellas, FM Rabagliati. Use of Ph₂Zn/ketone 1:1 (mol/mol) systems for the polymerization of propylene oxide. *Acta Científica Venezolana*, **38**, 388-389 (1987).
10. FM Rabagliati, J Contreras. Epoxide polymerization-IX. Styrene oxide polymerization using the diphenylzinc-water system in benzene at various temperatures. *Eur. Polym. J.*, **23**, 63-67 (1987).
11. J Contreras, P Moreno, M Calcagno, F López, F Rabagliati. Epichlorohydrin polymerization using diphenylzinc-cocatalyst system in benzene solution. *Polym. Bull.*, **23**, 483-489 (1990).
12. M Vivas, N Mejías, J Contreras. Ring-opening polymerization of lactones initiated by diphenylzinc-coinitiator systems. *Polym. Int.*, **52**, 1005-1009 (2003).
13. J Contreras, M Vivas, C Torres. Polimerización de lactonas usando diferentes sistemas difenilcinc-coiniciador. *Avances en Química*, **2(2)**, 33-38 (2007).
14. M Vivas, J Contreras. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by diphenylzinc. *Eur. Polym. J.*, **39**, 43-47 (2003).
15. M Ishimori, T Tomoshige, T Tsuruta. Studies on organometallic compounds as polymerization catalyst. III. Catalyst activity and structure of zinc alkoxide for propylene oxide polymerization. *Makromol. Chem.*, **120(2928)**, 161-175 (1968).
16. S Inoue, M Kobayashi, H Koinuma, T Tsuruta. Reactivities of some organozinc initiators for copolymerization of

- carbón dioxide and propylene oxide. **Makromol. Chem.**, **155**, 61-73 (1972).
17. M Nakaniwa, I Kameoka, R Hirai, J Furukawa. Polymerization of propylene oxide by the dialkylzinc/tertiary alcohol system. **Makromol. Chem.**, **155**, 197-210 (1972).
 18. H Martínez. Preparación de derivados para-sustituidos del difenilzinc y su utilización como iniciadores en la polimerización de óxido de etileno y óxido de propileno. Trabajo de ascenso. Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela (1983).
 19. F Castro-Muriel. Preparación, caracterización y degradación de poli(metacrilato de glicidilo) en el sistema metacrilato de glicidilo-co-acrilamida. Trabajo Especial de Grado-Maestría. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela (1999).
 20. J Palacios. Poli(sulfuro de propileno) isotáctico, síntesis y caracterización. **J. Mex. Chem. Soc.**, **40(4)**, 147-154 (1996).
 21. Z Jedlinski, M Bero, J Kasperczyk, M Kowalczyk. Polymerization of substituted oxiranes, epoxy aldehydes, and derived oxacyclic monomers. In: Ring-opening Polymerization: Kinetics, Mechanisms and Synthesis. James E. McGrath, Editor. American Chemical society, Washington, 1985, Pag. 205-217.
 22. Z Jedlinsky, A Dworak, M Bero. Ring opening in the polymerization of propylene oxide by the initiator systems aluminium isopropoxide or aluminium isopropoxide/Zinc chloride (1:1) and the microstructure of the resulting polymers. **Makromol. Chem.**, **180**, 949-952 (1979).
 23. Z Jedlinski, J Kasperczyk, A Dworak. Oxirane ring opening and polymer structure in the polymerization of styrene oxide initiated by aluminum isopropoxide. **Eur. Polym. J.**, **19(10/11)**, 899-901 (1983).
 24. F Rabagliati, F López-Carrasquero. Analysis. Epoxide polymerization. 8. Spectroscopic studies of poly(propylene oxide) prepared with diphenylzinc-water as initiating system. **Polym. Bull.**, **14**, 331-337 (1985).
 25. F Rabagliati, F López-Carrasquero. Epoxide polymerization using the diphenylzinc-water system in benzene at 60°. **Eur. Polym. J.**, **21**, 1061-1065 (1985).
 26. T Tsuruta, S Awakmii, R Sijshima. Reaction and Polymerization of Methyl α -Chloroacrylate with Organozinc Compounds. **Makromol. Chem.**, **149**, 135-152 (1971).
 27. M Sepulchre, N Spassky, D van Ooteghem, E Goethals. 300 MHz ^1H -NMR study of poly(propylene sulfide). **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, **12**, 1683-1693 (1974).
 28. K Ivin, E Lillie, I Petersen. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ and ^1H NMR spectra of the polymers of four monosubstituted thiiranes. **Makromol. Chem.** **168**, 217-240 (1973).