



Polimerización de etileno y esencia de trementina con un sistema catalítico tipo Ziegler

POR

M.^a INES GARCIA BAÑON

INTRODUCCION

Al finalizar el año 1953, en Alemania, el Profesor ZIEGLER y sus colaboradores desarrollaron catalizadores que, a baja temperatura y presión normal, polimerizaban etileno, dando compuestos de elevado peso molecular. Estos nuevos catalizadores, formados por compuestos órgano-metálicos y sales de metales pesados, polimerizan también la mayoría de los compuestos con dobles enlaces sencillos y conjugados.

El Departamento de Plásticos del Patronato «Juan de la Cierva», del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, se interesó pronto por estos sistemas catalíticos que abren un nuevo y amplio campo dentro de la química macromolecular.

En nuestros laboratorios, se realizaron pruebas de polimerización de etileno, y al mismo tiempo, se ensayaron otros monómeros tales como, esencia de trementina, α - y β -pineno, limoneno y ciclopentadieno (1), con el fin de llegar a un conocimiento más completo de estos catalizadores. El sistema catalítico empleado por nosotros está formado por monobromuro de dietilaluminio y tetracloruro de titanio, los cuales al mezclarlos, forman un complejo de color pardo, que actúa de catalizador de polimerización de los dobles enlaces.

(1) J. L. MATEO. *Tesis Doctoral*. Polimerización iónica en fase homogénea y heterogénea del ciclopentadieno. Febrero 1959.



En este trabajo, empleamos el catalizador tipo Ziegler indicado, para el estudio de la polimerización de: a) etileno y b) esencia de trementina.

a) Es bien conocida la importancia que ha adquirido en los últimos años el polietileno. Solamente diremos que el aumento de producción de un año a otro es superior a cualquier otro plástico.

Para nosotros, aparte del interés científico puro, que tiene el estudio de la polimerización del etileno con este sistema catalítico, presentaba un doble interés técnico; por una parte debido a su importancia industrial y, por otra, a que aun en España, este material no se fabrica.

Si bien no estudiamos la fabricación del polietileno desde un punto de vista plenamente industrial, sí realizamos un estudio previo, que nos aporta datos suficientes para abordar en una segunda fase el estudio técnico e industrial de este proceso.

En el presente trabajo realizamos el estudio de la influencia de los diferentes factores, pureza del etileno, relación entre los componentes catalíticos, variación de la concentración del catalizador, etc., sobre las propiedades del polímero: Peso molecular, cristalinidad, intervalos de blandecimiento, etc.

b) Dado que la esencia de trementina es un producto muy abundante en España y el escaso número de aplicaciones que actualmente tiene (principalmente como disolvente en pinturas) y existiendo antecedentes sobre la polimerización de sus terpenos, con diferentes catalizadores, con destino a barnices y pinturas, creimos de interés tratar de polimerizar la esencia de trementina con el nuevo catalizador tipo Ziegler y comparar los polímeros obtenidos con los descritos en la bibliografía.

En este trabajo estudiaremos la polimerización de esencia de trementina y de sus componentes, así como la influencia de los diferentes factores; temperatura, relación de los componentes del sistema catalítico, tiempo de polimerización, etc., sobre las propiedades de los polímeros.

A continuación se indican los pasos seguidos en este trabajo.

1.ª PARTE

POLIMERIZACIÓN DE ETILENO CON CATALIZADOR TIPO ZIEGLER

- A) Antecedentes.
- B) Estudio del catalizador.
- C) Estudio del monómero. Catalizador. a) Sílice y alúmina. b) Cok impregnado de ácido fosfórico.
- D) Mecanismo de polimerización.
- E) Factores que influyen en la polimerización.
 - a) Variación de la concentración del catalizador.
 - b) Variación de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti .
 - c) Pureza del etileno.
- F) Determinación de pesos moleculares.
- G) Estructura cristalina.
- H) Análisis espectroscópico del polietileno.
- I) Análisis espectroscópico de cenizas del polietileno.
- J) Purificación del polietileno de restos de catalizador.

Apéndice.—Descripción de la planta piloto productora de etileno y preparación de los catalizadores de deshidratación.

2.ª PARTE

POLIMERIZACION DE ESENCIA DE TREMENTINA CON
CATALIZADOR TIPO ZIEGLER

- A) Antecedentes.
 - B) Estudio del catalizador
 - C) Estudio de la esencia de trementina.
 - D) Mecanismo de polimerización.
 - E) Factores que influyen en la polimerización.
 - a) Temperatura.
 - b) Variación de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti .
 - F) Otros ensayos.
 - a) Determinación de pesos moleculares.
 - b) Índices de iodo.
 - c) Punto de fusión.
 - G) Polimerización de α -, β -pineno y limoneno aisladamente.
 - H) Discusión.
- Apéndice.—Descripción del aparato para medir pesos moleculares, por crioscopia.

PRIMERA PARTE

POLIMERIZACION DE ETILENO

Antecedentes

El polietileno se descubrió hace unos 20 años en los laboratorios de la *Imperial Chemical Industries*, Inglaterra (2). La polimerización del etileno se realizaba, con indicios de oxígeno como catalizador a presiones entre 1.500 y 2.000 atmósferas y temperaturas de unos 200° C., teniendo necesidad de eliminar en cantidades considerables el calor de reacción. Las dificultades en cuanto a aparatos se refiere fueron tan grandes, que parecía poco probable que este material adquiriese alguna vez importancia comercial.

El comienzo de la producción se debió al hecho de poseer el polietileno propiedades muy notables como aislante de alta frecuencia (bajo factor de potencia) y ser, por ello, indispensable en la técnica del radar. A pesar de lo dificultoso que resultaba su obtención se montaron en Inglaterra y Norteamérica instalaciones para fabricarlo, con gran capacidad, pues sus propiedades especiales justificaban este esfuerzo.

Mientras tanto, en los laboratorios de investigación se trabajaba para conseguir una síntesis más sencilla. El Profesor ZIEGLER anunció en 1955, haber conseguido sintetizar polietileno sin presión, mediante el empleo de catalizadores adecuados (3).

También recientemente, una compañía norteamericana, la *Phillips Petroleum Co.*, anuncia haber descubierto otro procedimiento catalítico, más sencillo que el de alta presión (4).

(2) BRIT. 471, 590. Sept. 6, 1937.

(3) K. ZIEGLER, E. HOLZEAMP, H. BREIL, H. MARTIN. *Angew Chem.*, 67, 426 (1955).

(4) Véase un estudio completo sobre el polietileno Phillips en J. L. MATKO y M. I. GARCÍA-BOÑÓN, *Revista de Plásticos*, 49, 2 (1958).



Estudio del catalizador

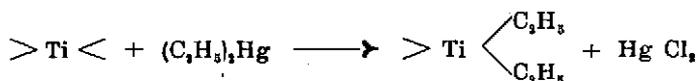
Los nuevos catalizadores propuestos por ZIEGLER y por la *Phillips* son de tipo iónico (5), es decir, los centros propagadores de la cadena no son radicales, como en la polimerización radical, sino iones (6). El catalizador es un compuesto que ejerce una acción polarizante sobre las moléculas del monómero, las cuales se adicionan a él, o al cocatalizador. La propagación de la cadena tiene lugar a través de un macrocatión o un macroanión, según se trate de una polimerización catiónica o aniónica, respectivamente.

Ensayamos una serie de compuestos como catalizadores, por una parte los ya preparados por ZIEGLER, para estudiar sus posibles variantes, y otros para intentar polimerizar etileno, por algún procedimiento que no estuviese dentro de las patentes.

Para este último elegimos compuestos que pudieran inducir las moléculas de etileno, formándose el dipolo con la adición consiguiente e iniciación de la cadena.

Ensayamos las combinaciones, hidruro de litio y $TiCl_4$, aleación Mg-Al y Cl_4Ti , potasio metálico y Cl_4Ti , dietilmercurio y Cl_4Ti , hierro dicitoclopentadieno-bromuro de dietilaluminio. En los tres primeros casos la idea era conseguir un compuesto de valencia intermedia del Ti capaz de originar la polimerización. Sabido es que los hidruros y los metales son dadores de electrones. Después de ver que la aleación Mg-Al, no daba resultado, se empleó el potasio metal, como medio más energético de reducción y a temperatura superior a su punto de fusión. En el caso del hidruro de litio y aluminio, había la dificultad de que es insoluble en xileno. Hicimos entonces ensayos de tetrahidrofurano anhidro por ser disolvente del hidruro, pero también con resultado negativo.

En el caso del dietilmercurio se trata de ver si sería posible una alquilación parcial de Ti



que diera compuestos susceptibles de actuar como catalizadores.

Ya en alguna patente (7) se ha usado la mezcla cloruro férrico-cloru-

(5) G. NATTA, *Angew Chem.*, **68**, 393-403 (1956).

(6) Véase un estudio sobre la polimerización iónica en G. MARTÍN GUZMÁN, *Revista de Plásticos*, **47**, 266 (1957).

(7) Certificado de adición a la patente española n.º 219.546, solicitada 15 enero 1955. Certificado solicitado 22 julio 1955. 222.567.

ro de dietilaluminio, y pensamos que tal vez se consiguieran resultados positivos, utilizando el hierro-ciclopentadieno, combinación organometálica que tiene notables propiedades (8), con bromuro de dietilaluminio. Sin embargo, no fué así. Hay que advertir que todos éstos ensayos se realizaron a la presión atmosférica, lo que hace que la concentración de etileno fuese mínima.

En cuanto al empleo de catalizadores descritos por ZIEGLER se trató de preparar el trietilaluminio, compuesto básico en la catálisis descubierta por dicho autor. Existen para ello dos caminos: El clásico (9), (10) a través de dietilmercurio, por reacción con aluminio, y el método debido a ZIEGLER (11), de reacción directa entre aluminio y etileno. Este último exige el empleo de un equipo de alta presión del cual carecíamos. Otro camino de laboratorio, pero más complicado, que a través del dietilmercurio, es la reacción entre aluminio y yoduro de etilo (12), en la cual se forma una doble combinación que por la acción del cincdietilo pasa a trietilaluminio.

No quedaba más solución que recurrir al método del dietilmercurio. Para ello, sintetizamos primeramente el bromuro de etilmagnesio, el cual con cloruro mercúrico pasa a dietilmercurio (13). Este, por reacción con aluminio metálico en un tubo cerrado, da el trietilaluminio. Los ensayos realizados dieron tan mal rendimiento y son tan incómodos de realizar por la facilidad con que explota el tubo cerrado a la lámpara, que decidimos no seguir adelante con el trietilaluminio.

Los alquilaluminios son compuestos inflamables en contacto del aire y se descomponen con la humedad. Esta inflamabilidad disminuye al aumentar la longitud de las cadenas alquílicas unidas al átomo de aluminio. Para disponer de un compuesto alquilaluminio fácil de manejar, pensamos en preparar trioctilaluminio, cuya obtención ha sido descrita por ZIEGLER (14) en una patente. Se parte de hidruro de litio y aluminio y de octeno-1, que por reacción directa dan el tetraoctil-litio-aluminio. A pesar de seguir cuidadosamente las indicaciones de la patente no se pudo sintetizar el trioctilaluminio. Sin duda, y como sucede frecuentemente en la bibliografía de patentes, por no estar suficientemente claros los datos necesarios.

(8) T. S. KEALY, P. L. PAUSON. *Nature*, 168 (1951), 1039.

(9) P. A. THIESSEN, K. L. THAYER. *Z. anorg. Chem.*, 181, 418 (1929).

(10) K. S. PITZER, H. S. GUTOWSKY. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2204-9 (1946).

(11) K. ZIEGLER, *Brennstoff-Chemie*, 35, 321 (1954).

(12) CABOURS, A., 114, 242; *Beilstein*, 4, 643 (sep. n.º 435).

(13) H. GILMAN, R. E. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 231 (1930).

(14) Solicitud de patente alemana 305.912 del 21-6-51.

El cloruro de dietilaluminio, propuesto también por ZIEGLER (15), no es tampoco fácil de preparar en el laboratorio. Pensamos nosotros, entonces en el bromuro de mono y dietilaluminio, compuesto que no ha citado ZIEGLER en ninguna publicación científica o técnica, aunque dada la amplitud de sus patentes se encuentra comprendido en ellas.

Hace ya tiempo que fué propuesto un método sencillo de síntesis de estos compuestos por ARISTID V. GROSSE y J. M. MAVITY (16). Un análisis del producto obtenido operando de acuerdo con A. V. Grosse y J. M. Mavity nos muestra que se obtiene un bromuro de dietilaluminio.

Este compuesto nos ha dado excelentes resultados en la polimerización a presión atmosférica del etileno, mezclándolo con Cl_4Ti .

Estudio del monómero

Los principales métodos industriales utilizados para fabricar etileno son:

a) Cracking de hidrocarburos gaseosos o líquidos (17), (18), (19) (20) (21). Existen muchas variantes según las condiciones de trabajo, empleo de catalizadores, etc.

b) Combustión parcial de etano (22). La rentabilidad depende de que se pueda disponer de una fuente de oxígeno barata.

c) A partir de los gases de coquerías.

d) Hidrogenación del acetileno.

e) Deshidratación de alcohol etílico.

Para fabricarlo en pequeña escala industrial el método más económico es la deshidratación del alcohol etílico. Hay fundamentalmente dos catalizadores conocidos para el proceso (23): el cok impregnado con ácido fosfórico que da etileno del 100 %, una vez eliminadas ciertas impurezas con absorbentes adecuados, y la alúmina. En escala de laboratorio se han estudiado por EUGELDER (24) otros óxidos metálicos, tales como ThO_2 , que da hasta 100 % de etileno, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , UO_2 , Fe_2O_3 y ZnO .

(15) K. ZIEGLER, H. MARTIN, *Makromolekulare Chemie*, XVIII/XIX, 186 (1956).

(16) ARISTID V. GROSSE, J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.*, 5, 106-21 (1940).

(17) H. C. SCRUTT, *Chem. Eng. Progress*, 43, 103-116 (1947).

(18) J. F. FARUSWORTH, M. MANES, G. V. y G. M. BRETZ, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1517 (1955).

(19) S. C. EASTWOOD y A. E. POTAS, *Petroleum Processing*, 27, 837-840 (1948).

(20) H. F. STEINER, *J. Inst. Petroleum*, 33, 410 (1947).

(21) J. E. BUDWORTH, *Oil Gas. J.*, 46 (35), 48-51 (1948).

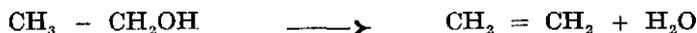
(22) N. DENNIS y A. W. C. TAYLOR, *German Acetylene Chemical Industry*, B. 105. Final Report n.º 1058 (1947).

(23) A. RENFREW y P. MORGAN, *Polythene*, London Iliffe Sons Limited (1957).

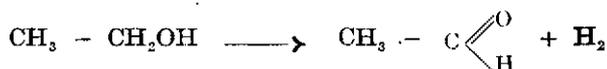
(24) C. J. EUGELDER, *J. Phys. Chem.*, 21, 676 (1917).



En la deshidratación catalítica del alcohol etílico de acuerdo con la ecuación



aparecen además de etileno, otros productos de acuerdo con las ecuaciones



Según ALVARADO (25) a medida que la temperatura y el tiempo de contacto disminuyen, aumenta el porcentaje de éter.

Además de etileno, éter, hidrógeno y acetaldehído, aparecen otros gases debido, según BRAWN y REID (26) a descomposiciones posteriores. El aldehído puede dar lugar a CO y CH₄, el etileno, por reacción con el hidrógeno, origina CH₃-CH₃. El acetaldehído puede polimerizarse y descomponerse, apareciendo CO₂. Estos gases se encuentran en porcentaje pequeño, pero que, sin embargo, para determinados fines pueden hacer inadecuado el etileno si no se le purifica previamente de ellos.

Para obtener polietileno, el etileno tiene que ser como mínimo del 98 % de pureza, pues los gases que lo acompañan, especialmente oxígeno, si están en proporción mayor, inhiben al catalizador.

Nosotros hemos usado para la deshidratación catalítica del alcohol etílico, los dos tipos de catalizadores indicados. El primero, constituido por una mezcla de sílice y alúmina, a partir de una solución diluida de vidrio soluble. Existe en la bibliografía una patente norteamericana (27) que obtiene un catalizador análogo. El segundo, formado por cok impregnado de ácido fosfórico, también según patente norteamericana (28).

Con el segundo catalizador de deshidratación, se obtuvo un etileno más puro, prácticamente del 100 %.

Possible mecanismo de polimerización

La polimerización de α -olefinas con catalizadores tipo Ziegler, se realiza en fase heterogénea y mediante un mecanismo de tipo iónico.

(25) A. M. ALVARADO, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 790 (1928).

(26) A. B. BROWN y E. EMMET REID, *J. Phys. Chem.*, 28, 1081 (1924).

(27) U. S. 2.377,026.

(28) U. S. 1.372,736. Mar. 29.

Así vemos que en los ensayos realizados en la polimerización de etileno, a medida que aumenta la proporción de catalizador, permaneciendo constantes los otros factores, disminuye el peso molecular y aumenta el rendimiento.

Variación de la relación bromuro de dietil-aluminio/ Cl_4Ti .—Al variar la proporción de bromuro de dietil-aluminio/ Cl_4Ti , permaneciendo constantes los otros factores, el rendimiento aumenta, hasta llegar a un máximo, a partir del cual va disminuyendo, hasta un punto en el que se hace prácticamente constante.

Con el peso molecular ocurre algo parecido, va aumentando hasta llegar a un máximo, a partir del cual empieza a disminuir.

Variación de la pureza del etileno.—La pureza del etileno tiene gran influencia sobre los polietilenos obtenidos. Nosotros hemos trabajado con etileno del 98 % y del 99,8 % de pureza. Observamos que, empleando etileno del 99,8 % obteníamos un mayor rendimiento en polímero, efectuándose la polimerización desde la relación 2/1 (de bromuro de dietil-aluminio/ Cl_4Ti), hasta la relación 20/1, y teniendo el polietileno obtenido, un peso molecular más alto y una mayor cristalinidad, que el preparado a partir de etileno del 98 %, con el cual solamente se efectuaba la polimerización entre las relaciones 3/1 y 7/1 (de bromuro de dietil-aluminio/ Cl_4Ti).

DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES

La determinación del peso molecular de los altos polímeros tiene no sólo un interés teórico sino también práctico, ya que numerosas propiedades importantes de los mismos dependen de éste.

Para el polietileno y algunos otros polímeros, no ha sido posible encontrar disolventes a temperatura ambiente, y por ello, no se puede evitar el realizar medidas viscosimétricas a temperaturas del orden de 120°.

En la literatura se han descrito algunas determinaciones de pesos moleculares de polietileno a elevada temperatura.

HAWKINS ha hecho una revista (32) de todos los métodos aplicados a la determinación de pesos moleculares del polietileno.

BILLMEYER (33), ha realizado numerosas medidas de pesos moleculares por el método de dispersión de la luz, a 125° C (ángulo de dispersión 90°, disolvente α -cloronaftaleno).

(32) S. W. HAWKINS. *Plastics Progress*, (1955), 25-39, C. A., 10442 b, 50 (1956).

(33) F. W. BILLMEYER, JR., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6118 (1953).



KÜCHLER (34) determinó pesos moleculares de polietilenos obtenidos a baja presión por dispersión de la luz, comparando sus medidas con las de BILLMEYER que eran sobre polietilenos de alta presión.

KÜCHLER, en medidas de polietileno por dispersión de luz y viscosimétricamente, ha encontrado la siguiente relación entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular (a 120° C y en tetralano).

$$[\eta] = 2,36 \cdot 10^{-4} M_w^{0,78}$$

Esta ecuación permite calcular los pesos moleculares por medidas viscosimétricas.

WESSLAN (35) ha realizado medidas viscosimétricas de polietileno utilizando una ecuación análoga debida a R. W. WHEATEROFT y empleando α -cloronaftaleno como disolvente a 125° C.

ARIES y SACHS (36) han fraccionado un polietileno obtenido a presión atmosférica midiendo los pesos moleculares por osmometría y viscosimetría. Tanto estos autores como WESSLAN ponen de manifiesto que el polietileno de este tipo tiene una distribución del peso molecular amplia.

En el caso de las medidas osmóticas se acentúan con la temperatura de trabajo los ya clásicos inconvenientes de las membranas.

En general, sólo se han realizado medidas osmóticas del polietileno por debajo de 100° C, así, por ejemplo, con xileno a 85° C y membrana de colodión (37) y a 98° C, también en xileno, utilizando membranas de celofán gel (38). ARIES y SACHS no indican detalles experimentales.

Para nosotros sólo entraban en consideración los métodos osmótico y viscosimétrico. La osmometría da el peso molecular medio en número; la viscosimetría, el peso molecular medio en peso, si se ha contrastado con un método absoluto, por ejemplo, el de dispersión de luz. Ambos valores medios son interesantes, aunque la mayoría de las aplicaciones prácticas dependen del peso molecular medio en peso. Por otra parte, las medidas viscosimétricas son más sencillas de realizar. De aquí que nos decidiéramos por este método, utilizando la ecuación propuesta por KÜCHLER y haciendo las medidas en tetraleno a 120° C.

La dificultad mayor que hemos encontrado al hacer las medidas fue conseguir soluciones de polietileno perfectamente filtradas y sin partículas extrañas (restos de catalizador, por ejemplo). No es posible preparar

(34) E. DUCH y L. KÜCHLER. *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges Physik. Chem.*, **60**, 218 (1946).

(35) WESSLAN. *Makromolekulare Chemie*, **XX**, 111 (1956).

(36) R. S. ARIES y A. P. SACHS. *J. Polymer Sci.*, **21**, 551-4 (1956).

(37) I. HARRIS. *J. Polymer Sci.*, **VIII**, 353 (1952).

(38) S. H. PINNER y J. V. STABIN. *J. Polymer Sci.*, **IX**, 575 (1952).



una solución de polietileno en caliente, filtrarla y luego dejar que se precipite, por enfriamiento, el polímero. Se obtiene así un gel, del cual es muy difícil separar los últimos restos de disolvente. Si se precipitase el polvo, se podría preparar, una vez seco, una solución ya perfectamente límpida de polietileno.

Por ello optamos por realizar la filtración de la solución del polietileno en el mismo viscosímetro, utilizando para eso un nuevo modelo. Se trata de un viscosímetro UBBELHODE de nivel suspendido, al cual se le ha soldado una rama trasera que lleva una placa de vidrio fritado.

ESTRUCTURA CRISTALINA

El estudio de la estructura molecular, grado de cristalinidad, etc., tiene gran importancia en el polietileno y, en general, en todos los altos polímeros, ya que está directamente relacionada con las propiedades físicas y químicas de éstos.

El polietileno obtenido a alta presión, tiene una estructura poco homogénea con ramificaciones alquílicas, unas veces y vinílicas otras o ambas a la vez.

Esta estructura rompe la regularidad de la cadena, y aparece polímeros de cristalinidad y densidad bajas.

Los catalizadores tipo Ziegler que actúan en condiciones mucho más suaves que en el caso anterior, originan polímeros de etileno de una simplicidad y homogeneidad estructural que se traduce en una mayor cristalinidad.

Cuanto mayor sea el contenido en parte cristalina de un polímero, más pequeño y definido será su intervalo de reblandecimiento a la vez que más elevado, ya que se necesitará mayor energía para fundir los cristales.

La cristalinidad tiene también influencia respecto al comportamiento frente a los disolventes orgánicos. Cuanto más cristalino es un polímero, tiene mayor inercia química y es más estable frente a los disolventes orgánicos.

Esto está de acuerdo con los polietilenos obtenidos por nosotros a los cuales se les hizo un diagrama de Rayos X, observando que poseían un alto grado de cristalinidad, lo que explica su elevado punto de reblandecimiento y su insolubilidad frente a los disolventes orgánicos.

Se realizaron diagramas de Rayos X de los polietilenos obtenidos empleando etileno del 98 % y del 99,8 % de pureza, y del polietileno comercial Hoechst. Se observó una mayor cristalinidad para los polímeros

obtenidos con etileno del 99,8 %, teniendo el Hoechst, una cristalinidad intermedia entre éste y el polietileno preparado con etileno del 98 % de pureza.

PURIFICACIÓN DEL POLIETILENO DE RESTOS DE CATALIZADOR

En los polietilenos obtenidos, se observó, al determinar el contenido en cenizas, que parte del catalizador había quedado adherido mecánicamente. Esto es debido a la formación de hidróxidos de aluminio y de titanio, al lavar el polietileno con metanol, los cuales tienen una solubilidad baja y son difíciles de eliminar.

En estas condiciones, el polietileno se hace inapropiado para muchos usos posteriores, por ejemplo, aislantes eléctricos, moldeo, etc.

Para la eliminación de estos restos se recurre al tratamiento con ácidos, SO_4H_2 , ClH , NO_3H , a temperaturas inferiores a 100°C .

Hicimos dos experiencias con ClH y NO_3H dil., siendo el contenido final en cenizas del orden de 0,82 %. Estas mismas experiencias, tratando el polietileno con un humidificador, rebajan el contenido de cenizas a 0,58 %. Esto es debido a que tanto el agua, como los ácidos diluidos, no mojan al polietileno.

Basándonos en estos ensayos, y en los datos obtenidos a partir de las patentes de Ziegler (39), (40), empleamos otros tratamientos a base de alcohol saturado de ClH y pasando corriente de ClH al mismo tiempo. Este tratamiento rebajaba el contenido en cenizas hasta 0,065 %. El polietileno comercial Hoechst tiene un contenido de 0,059 %.

La concentración del alcohol empleado en estas experiencias, no tiene prácticamente influencia sobre el porcentaje final de cenizas, pues ensayos hechos con alcohol del 90 %, daban un contenido en cenizas del 0,087 %, mientras que otras experiencias cuyo alcohol procedía de la planta piloto, productora de etileno, que contenía agua y otras impurezas, dió un valor de 0,065 %.

El tiempo que dura la experiencia, tiene influencia sobre el contenido final en cenizas, pues ensayos realizados en las mismas condiciones, pero con un tiempo de contacto de 1 hora, daban un contenido en cenizas del orden de 0,16 %, mientras que otras, con un tiempo de contacto de 5 horas, daban un contenido final en cenizas del orden de 0,065 %. Como resumen de estas experiencias proponemos como medio de purificación, alcohol recuperado, saturado de ClH .

(39) *Pat. Española*, 225, 111, 19 nov., 1955.

(40) K. ZIEGLER. *Pat. Española*, 225, 784., 24 Dic., 1955.

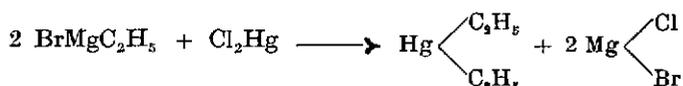


PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del bromuro de etilmagnesio

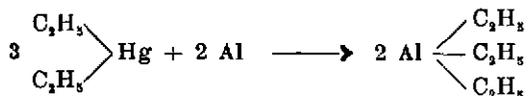
En un matraz de 1.000 c.c. y tres bocas, provisto de agitador KPG, refrigerante y embudo de bromo, se pusieron 12,1 g. (0,4 mls.) de cinta de magnesio, raspada previamente para liberarla de la capa de óxido, 57 c.c. de bromuro de etilo seco, 250 c.c. de éter anhidro y una escama de iodo como catalizador.

Una vez cesada la reacción a temperatura ambiente, se calentó durante 2h¹⁵, hasta que se disolvió la mayor parte del magnesio, filtrándose después para separar el resto de magnesio que quedaba sin reaccionar.

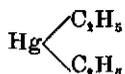
Preparación del dietilmercurio

La solución etérea de bromuro de etil magnesio, anteriormente obtenida, se pone en un matraz de una boca con un extractor kumagama, conteniendo 36 grs. (0,13 mls.) de Cl₂Hg seco en vacío sobre P₂O₅, y 100 c.c. de éter anhidro.

Se calentó en baño maría, durante 24 h, tiempo que tardó en disolverse todo el Cl₂Hg. Para destruir el bromuro de etilmagnesio sobrante, se hidrolizó con 250 c.c. de agua, separándose dos capas. La capa acuosa fué extraída dos veces con éter. La disolución etérea se destiló a presión reducida. P.E. 55°-60°/40 mm. Se obtuvieron 20 grs. Rendimiento 58 % y 31 % calculado respecto del magnesio.

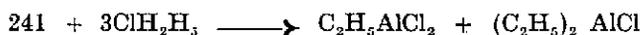
Preparación del trietilaluminio

En un tubo con atmósfera de CO₂, se ponen 20 grs (0,05 mls.) de



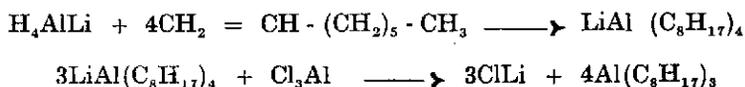
y 1,39 grs. (0,05 mls.) de Al en granallas, lavado previamente con NaOH concentrado, y seco después con alcohol y éter. Se cierra el tubo a la lámpara y se calienta en estufa a 110° C, durante 45 horas. El contenido del tubo se destiló a presión reducida y en atmósfera de CO₂. P.E. 64°/15 mm. Obtuvimos sólo indicios del producto buscado. Repetida esta síntesis, el resultado no fué mejor. En algunas ocasiones estalló el tubo cerrado a la lámpara.

Ensayo de síntesis del cloruro de dietilaluminio



En un matraz de 1.000 c.c. y tres bocas, provisto de pieza Claisen, agitador KPG, tubo para introducir gas, termómetro y refrigerante de reflujo, se pusieron 14 grs. (0,5 mls.) de aluminio en virutas (el cual se había tratado previamente con sosa al 20 %, agua, acetona y éter), 22 c.c. de BrC₂H₅ y unas gotas de bromo. Se calentó durante 2h³⁰ con lámpara de infrarrojo, después se pasó corriente de ClC₂H₅ durante 9 horas, tiempo que tardó en pasar 220 grs. (3,4 mls.) y se siguió calentando con la lámpara de infrarrojo. Terminada la corriente de ClC₂H₅, se calienta en un baño de aceite, durante 1 hora entre 100-120° C. Todo esto en atmósfera de nitrógeno seco. Al destilar a vacío no se recogió el producto buscado.

Ensayo de síntesis del trioctilaluminio



En un matraz de tres bocas provisto de agitador KPG, refrigerante y embudo de bromo, se pusieron 1,8 grs. (0,04 mls.) de H₄AlLi, 28 grs. (0,2 mls.) de octeno-1 y 60 c.c. de bencina P.E. 120-160° C, la cual había sido purificada, tratándola con SO₄H₂, solución de CO₃Na₂, agua destilada hasta pH = 7, desecada sobre Cl₂Ca y destilada sobre sodio. Se calentó durante 5 horas a 120° C en baño de aceite y atmósfera de nitrógeno seco. La reacción no era completa después de este tiempo, porque burbujeaba con agua (H₄AlLi sin reaccionar). Se siguió calentando al cabo de las 9 horas se le agregó 10 c.c. de octeno-1, a las 15 horas, 40 c.c. de bencina. Al cabo de las 24 horas, sigue burbujeando con agua. Se destiló a vacío el disolvente en atmósfera de nitrógeno. La temperatura del

baño fué inferior a 100° C. Quedó un residuo de 14,5 grs. de sustancia. El producto se volvió a destilar en alto vacío, quedando 10,3 grs. de supuesto $\text{LiAl}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ (0,02 mls.).

En un matraz de 250 c.c. provisto de agitador KPG, se ponen los 10,3 grs. de $\text{LiAl}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$ (0,02 mls.) y 0,9 grs. (0,006 mls.) de Cl_3Al . Se calentó la mezcla en baño de aceite a 100° C durante 7 horas. Después se le agregaron 80 c.c. de bencina, purificada y seca, manteniéndose la calefacción durante 8 horas. El producto se filtra, quedando sobre el filtro 8 grs. de precipitado, que visto el ensayo a la llama se comprobó que era de naturaleza inorgánica. No burbujeó al contacto con agua.

El líquido filtrado, se destiló a vacío (50-60 mm) pasando casi todo hasta 150° C (temperatura del baño de aceite). Queda un pequeño residuo en el fondo del matraz que no se hidroliza con agua.

Dimos por fallido el intento de síntesis del trioctilaluminio.

Síntesis de los bromuros de etilaluminio (sesquibromuro de etilaluminio)

En un matraz de 100 c.c. de tres bocas, provisto de agitación, refrigerante y embudo de bromo, se pusieron 37,5 grs. de virutas de aleación de magnesio y aluminio (70 % de Al y 30% de Mg), 105 c.c. de bromuro de etilo y escamas de iodo como catalizador.

La temperatura se elevó hasta 80° C y cuando comenzó a descender, se le puso un baño de aceite durante 1 hora a 120° C. Se destiló a presión reducida, obteniéndose 108 grs. de producto de punto de ebullición de 110° C a 5 mm. de presión. Dió un rendimiento del 87 % y, tanto la reacción como la destilación se realizaron en atmósfera de nitrógeno seco.

Preparación de la aleación de aluminio y magnesio

Se calienta sobre una fragua, un crisol de grafito y cuando está al rojo se colocan en su interior los trozos del aluminio que se va a alear con el magnesio.

Una vez que ha fundido todo el aluminio se introduce dentro de la masa fundida el magnesio. Con una varilla de grafito se procura que vayan los trozos del magnesio al fondo del crisol. Sobre la superficie de la masa líquida se vierte azufre en polvo para crear encima de la superficie una atmósfera de anhídrido sulfuroso, la cual impide que se oxide y arda el magnesio. Con la varilla de grafito se revuelve constantemente para homogeneizar la mezcla. Una vez logrado esto, se vierte el contenido del crisol sobre una lingotera, espolvoreada previamente con azufre y se

deja enfriar. No importa que los lingotes de la aleación tengan poros.

Ensayos de obtención de la aleación en crisoles de tierra refractaria no dieron resultados, por combinarse el magnesio con el material del crisol.

La obtención de virutas a partir de los lingotes se realizó mediante una taladradora. Para evitar la oxidación posterior de las virutas, se llevaron estas a un frasco de boca ancha, con éter, tapando a continuación el frasco.

Análisis de bromuros de etilaluminio (sesquibromuro de aluminio)

Un análisis realizado del sesquibromuro de aluminio, de acuerdo con los trabajos de GROSSE y MAVITY (16), muestra que prácticamente podemos considerar al sesquibromuro formado por monobromuro de dietilaluminio, ya que los valores experimentales, respecto a los teóricos, no están sino ligeramente por debajo de la del monobromuro. A continuación damos los valores obtenidos y los teóricos para el mono y dibromuro:

<i>Valores teóricos</i>		<i>Valores experimentales</i>	
Monobromuro	Dibromuro	1.º ensayo	2.º ensayo
16,35 %Al	12,49 %Al	16,86 %Al	16,87 %Al
48,46 %Br	72,02 %Br	47,50 %Br	47,80 %Al

Las discrepancias del análisis deben ser atribuidas a las dificultades experimentales, debido a la facilidad de oxidación e hidrólisis de estos compuestos órgano-alumínicos.

Determinación de la densidad del bromuro de dietilaluminio

Se determinó con la balanza de MOHR - WESTPHAL colocada dentro de una cámara de atmósfera inerte, en donde también se colocó una probeta con el líquido cuya densidad se medía. El procedimiento no puede considerarse suficientemente exacto para dar las tres cifras decimales verdaderas. A pesar de la atmósfera inerte, siempre hay indicios de hidrólisis que hacen que se eleve la temperatura.

Para nuestros fines es suficiente con una cifra decimal y creemos que el método la da.

A temperatura ambiente resulta un valor para la densidad de 1,30.

Manejo del bromuro de dietilaluminio

Dado que el bromuro de dietilaluminio, como todos los compuestos órgano-alumínicos, se inflaman en contacto con el aire, creímos conveniente para su conservación y manejo (transvase, preparación de una cantidad determinada de él, etc.), operar con soluciones de este producto en disolventes inertes rigurosamente secos. Se escogió como disolvente el xileno.

La disolución del bromuro de dietilaluminio en xileno, en la relación 1 : 9 en volumen, se hizo en una cámara de atmósfera inerte. Se trata de una cámara cerrada en la que entra por un extremo nitrógeno seco, teniendo un conducto de salida de gases que va a parar a una válvula de mercurio. El objeto de esta válvula es procurar que haya en la cámara, ligera sobrepresión con respecto a la atmósfera, y que el nitrógeno que entra, salga por las juntas en el posible caso de exista alguna abertura en ellas, o en la unión de los guantes de manipulación con la cámara, evitando de esta forma, que entre aire hacia el interior.

Una vez preparada la disolución bromuro de dietilaluminio-xileno en un matraz de boca esmerilada, se trasvasó a ampollas que previamente se habían llenado con nitrógeno seco. Las ampollas se cierran a la lámpara para poder guardar indefinidamente el contenido, sin peligro de que se hidrolíce.

El funcionamiento es el siguiente: El matraz se adapta al esmerilado del aparato, haciendo llegar una corriente de nitrógeno por el tubo lateral de la izquierda, abriendo al mismo tiempo, la llave lateral derecha.

Cuando el líquido ha llegado a la llave, queda cargado el sifón, pudiendo disponer siempre de la disolución de bromuro de dietilaluminio, sólo con abrir la llave.

Para tener nitrógeno puro se montó un dispositivo para purificar el procedente de una botella de nitrógeno comercial a presión. Consta de una válvula de seguridad para evitar sobrepresiones, un horno tubular a 350°-400° C, relleno de virutas de cobre, un frasco de expansión para enfriar los gases y un tubo de cloruro cálcico y otro con pentóxido de fósforo para el secado.

Preparación del monómero

El etileno que utilizamos en nuestras experiencias, lo obtuvimos por deshidratación catalítica de etanol.

Usamos dos tipos de catalizador de deshidratación, el primero a base

de una mezcla de sílice y alúmina y el segundo a base de cok impregnado de ácido fosfórico.

La planta piloto que utilizábamos, constaba de un calderín en el cual se hacía hervir el alcohol, un horno en el cual iba introducido el catalizador y donde tenía lugar la deshidratación, un refrigerante para enfriar los gases y un tren de frascos lavadores.

La temperatura óptima del horno de catálisis era de 300° C, cuando se usaba catalizador de sílice y alúmina y de 350° C, cuando usábamos catalizador de fosfórico.

Con el catalizador de sílice y alúmina, se obtenía un etileno del 98 % de pureza, mientras que con el fosfórico, obtuvimos etileno del 99,8 %.

Los análisis de etileno, se realizaron en un analizador de gases de tipo ORSAT, modificado para este caso.

POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Técnica de los ensayos de polimerización

En los ensayos de polimerización del gas etileno a presión atmosférica se empleó siempre la misma técnica de trabajo que describimos a continuación.

El aparato utilizado para las experiencias está representado en la figura 1. La corriente de etileno se hace pasar por traps, frascos lavadores y torres de desecación, para purificarlo, rotámetro para medir el gasto, y finalmente por un lavador conteniendo solución xilénica 1 : 1 de bromuro de dietilaluminio.

Se empleó un matraz de 1.000 mls. de capacidad, con tres bocas. La central iba provista de un agitador KPG. Una de las laterales llevaba ajustado un tubo de entrada de gases, llegando hasta el fondo del matraz. La segunda boca lateral llevaba un refrigerante Dimroth, tapado en su final por un tapón de goma atravesado por un tubo de vidrio. Este tubo de vidrio va conectado a una goma, que termina en una válvula de mercurio. Así hay siempre en el aparato una ligera sobrepresión.

El matraz va sumergido en un baño de aceite calentado por un calentador de inmersión tipo Eltron. El calentador se conecta a un relé gobernado por un termómetro de contacto, cuyo bulbo de mercurio, va sumergido en el baño de aceite. Se obtiene así una constancia de temperatura suficiente para nuestros propósitos.

En general, se ha procedido siempre así: primero se pasaba etileno por el matraz para desalojar el aire, a continuación se ponía xileno anhi-

dro utilizado como medio de reacción, barboteando a través de él, etileno, se añadía el bromuro de dietilaluminio y a continuación el Cl_4Ti . El xileno tomaba un color rojo sangre que luego se iba oscureciendo.

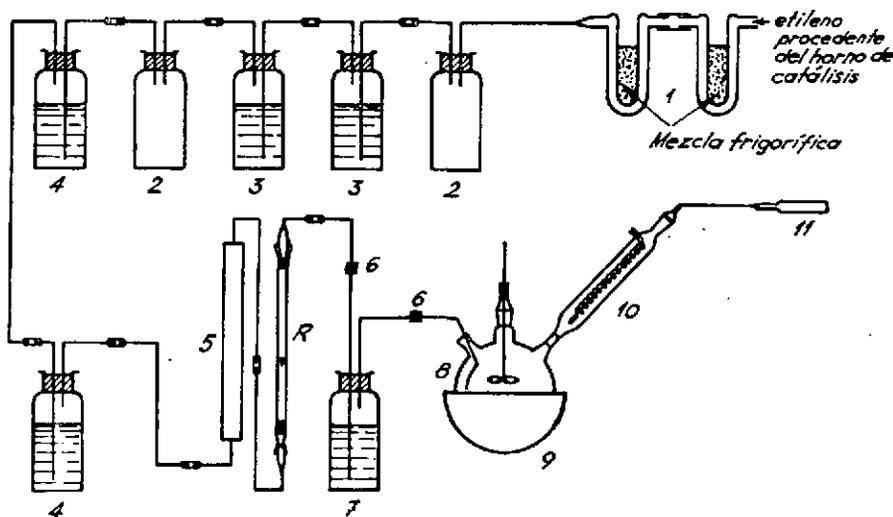


Fig. 1.—Aparato empleado para realizar las polimerizaciones

- | | |
|---|--|
| 1.—Traps para licuar restos de alcohol, éter... | 7.—Frasco lavador con bromuro de dietilaluminio. |
| 2.—Frascos de seguridad. | 8.—Matraz de reacción. |
| 3.—Frascos lavadores de sosa. | 9.—Baño de calefacción. |
| 4.—Frascos lavadores de SO_4H_2 conc. | 10.—Refrigeración Dimroth. |
| 5.—Torre de desecación con KOH. | 11.—Tubo de Cl_2Ca . |
| 6.—Válvulas de seguridad. | R.—Rotámetro. |

ENSAYOS DE POLIMERIZACIÓN CON DISTINTOS CATALIZADORES

1° Ensayo de polimerización de etileno con H_4AlLi y Cl_4Ti

En el reactor, se pusieron 1,89 grs. (0,05 mls.) de H_4AlLi , 3 c.c. de Cl_4Ti (5,16 grs. 0,02 mls.) y 497 c.c. de xileno anhidro.

La temperatura se mantuvo durante 2 horas a 65°C y 2 horas a 100°C . Se pasó corriente de etileno durante 6 horas con resultado negativo.

2.º *Ensayo de polimerización de etileno con H_4AlLi ; Cl_4Ti y tetrahidrofurano como disolvente.*

En el reactor, se pusieron 1,89 grs. (0,05 mls.) de H_4AlLi , 3 c.c. (5,16 grs. 0,02 mls.) de Cl_4Ti y 497 c.c. de tetrahidrofurano anhidro. La temperatura se mantuvo durante 4h³⁰ a 65° C. Resultado negativo.

3.º *Ensayo de polimerización de etileno con $Hg \begin{cases} C_2H_6 \\ C_2H_4 \end{cases}$ y Cl_4Ti*

En el reactor se pusieron 1,75 c.c. de $Hg(C_2H_5)_2$ (0,30 grs. 0,01 mls.), 0,87 c.c. de Cl_4Ti (1,49 grs. 0,008 mls.) y 142,3 c.c. de xileno anhidro. La temperatura se mantuvo a 65° C. Se pasó corriente de etileno durante 3 horas. Resultado negativo.

4.º *Ensayo de polimerización con aleación de magnesio y aluminio Cl_4Ti*

En el reactor se pusieron 35 grs de aleación de magnesio y aluminio (70 % de Al y 30 % de Mg), 5,9 c.c. de Cl_4Ti (10,14 grs. 0,04 mls.) y 494 c.c. de xileno anhidro. La temperatura se mantuvo a 120° C durante 3 horas, se pasó corriente de etileno durante 4h³⁰. No se obtuvo nada.

5.º *Ensayo de polimerización de etileno con potasio metal y Cl_4Ti*

En el reactor se pusieron 6,9 grs. (0,3 mls.) de potasio metal, 10 c.c. de Cl_4Ti (17,2 grs. 0,09 mls.) y 240 c.c. de xileno anhidro. La temperatura se mantuvo a 85° C. Se pasó corriente de etileno durante 5h³⁰. Resultado negativo.

6.º *Ensayo de polimerización de etileno con bromuro de dietilaluminio, Cl_4Ti y tetrahidrofurano como disolvente.*

En el reactor se pusieron 2,4 c.c. (3,12 grs. 0,01 mls.) de bromuro de dietilaluminio, 0,77 c.c. (1,23 grs. 0,006 mls.) de Cl_4Ti y 121,8 c.c. de tetrahidrofurano anhidro. La temperatura se mantuvo a 70° C. Se pasó corriente de etileno durante 3 horas. No se obtuvo nada.

7.º *Ensayo de polimerización con hierro dicitlopentadienilo-bromuro de dietilaluminio.*

En el reactor se pusieron 250 c.c. de xileno, 10 c.c. (13 grs., 0,07 mls.) de bromuro de dietilaluminio y 1,5 grs. de hierro dicitlopentadienilo. Durante 3h³⁰ pasó etileno. La temperatura del matraz se mantuvo a 90° C. No se obtuvo nada.

8.º *Ensayo de polimerización con bromuro de dietilaluminio y Cl₄Ti*

En el reactor se pusieron 3 c.c. (3,9 grs., 0,018 mls.) de bromuro de dietilaluminio, 1 c.c. (1,72 grs., 0,009 mls.) de Cl₄Ti y 246 c.c. de xileno anhidro. La temperatura se mantuvo a 70° C. Tiempo de polimerización 4 horas. Se obtuvieron 38 grs. de polietileno.

Como consecuencia de esto, decidimos continuar nuestras investigaciones, con este último tipo de catalizadores, estudiando las posibles variantes del proceso.

POLIMERIZACIÓN DE ETILENO CON BROMURO DE DIETILALUMINIO Y Cl₄Ti

Polimerización de etileno del 98 % de pureza

Variación de la concentración de catalizador

Hemos realizado una serie de experiencias reseñadas en la Tabla I, y en el gráfico de la figura 2, para ver la influencia de la concentración de catalizador sobre la cantidad de polímero producido, y la variación del peso molecular

Los intervalos de reblandecimiento, han sido determinados en un capilar calentado en un bloque de los utilizados para determinar puntos de fusión, y se ha tomado como primera temperatura cuando se empieza a contraer, y como última, cuando está líquida la masa. Hay un cierto paralelismo entre P.M. e intervalos de reblandecimiento, sin que sea muy grande, lo cual puede ser debido a la gran polidispersidad de los polietilenos a baja presión, que presentan curvas de distribución muy anchas.

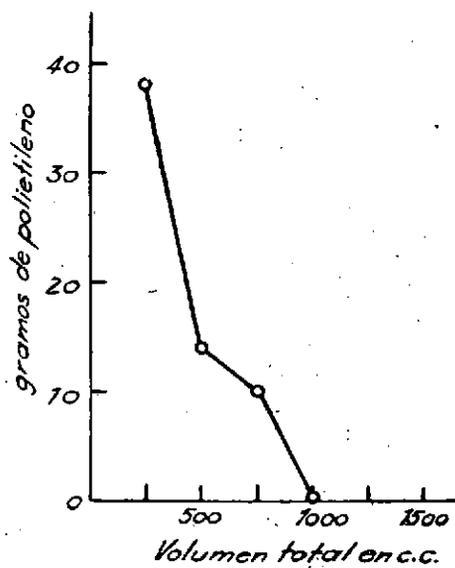


Figura 2

TABLA I

Rendimiento y peso molecular de las polimerizaciones en función de la concentración del catalizador y del tiempo de polimerización (70° C)

Experiencias	Cl ₄ Ti en cc.	bromuro en cc.	xileno en cc.	horas paso C ₆ H ₆	grs. obt.	V paso 1 hora	P. molecular	I de reblandecimiento
E-21	1	3	246	4	38	40-60	63.000	125°-225°
E-29	1	3	496	4	14	40-60	57.000	125°-225°
E-31	1	3	746	4	10	40-60	100.000	125°-225°
E-30	1	3	996	4	nada	40-60		
E-12	1	3	496	6-7	35	40-60		



Variación de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti

En la Tabla II y los gráficos de las figuras 3 y 4, se pone de manifiesto el efecto de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti sobre el rendimiento y peso molecular del polímero. Vemos que hay una concentración óptima, o mejor dicho una zona de concentraciones óptimas. Creemos más oportuno hablar así, ya que dada la serie de factores que intervienen en estas experiencias, los ensayos son reproducibles en un cierto margen. La zona de máximo rendimiento corresponde a la relación 3/1 (bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti).

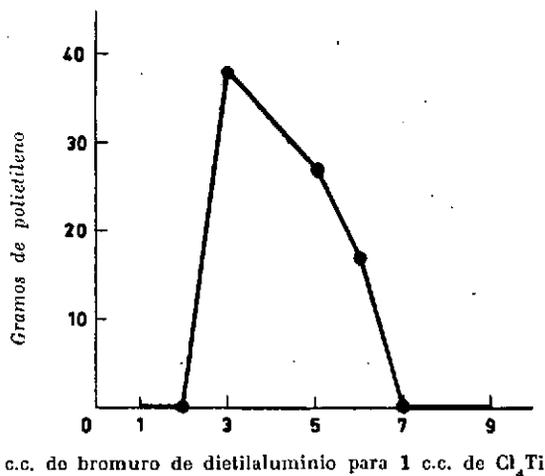


Figura 3

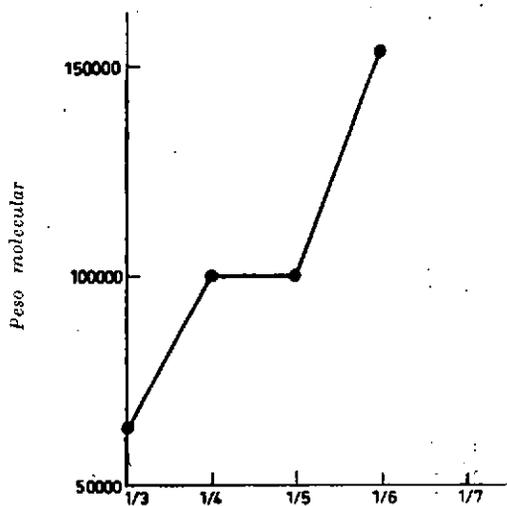
Relación Cl_4 /bromuro de dietilaluminio en c.c.

Figura 4

TABLA II

Rendimiento y pesos moleculares de las polymerizaciones en función de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti (a 70°C)

Expe- riencia	Cl_4Ti en cc.	bromuro en cc.	xileno en cc.	horas paso C_2H_4	grs. obt.	V paso l/h	P. molecular	I de reblan- decimiento
E-27	1	2	247	4	nada	40-60		
E-21	1	3	246	4	38	40-60	63.000	$125^\circ\text{-}225^\circ$
E-26	1	4	245	4	22	40-60	100.000	$125^\circ\text{-}225^\circ$
E-25	1	5	244	4	27	40-60	100.000	$125^\circ\text{-}225^\circ$
E-22	1	6	243	4	17	40-60	152.000	$125^\circ\text{-}225^\circ$
E-24	1	7	242	4	nada	40-60		
E-23	1	9	240	4	nada	40-60		
E-11	0,3	1	498,7	4	indicios	40-60		
E-13	3	3	494	4	indicios	40-60		
E-14	2	3	495	4	indicios	40-60		
E-15	1,5	3	495,5	4	indicios	40-60		
E-16	0,6	3	496,4	4	nada	40-60		
Hoechst							88.000	$129^\circ\text{-}190^\circ$

Polimerización de etileno del 99,8 % de pureza

Variación de la concentración del catalizador

Hemos realizado una serie de experiencias, reseñadas en la Tabla III y el gráfico de la figura 5, para ver la influencia de la concentración del catalizador sobre la cantidad de polímero obtenido y la variación del peso molecular.

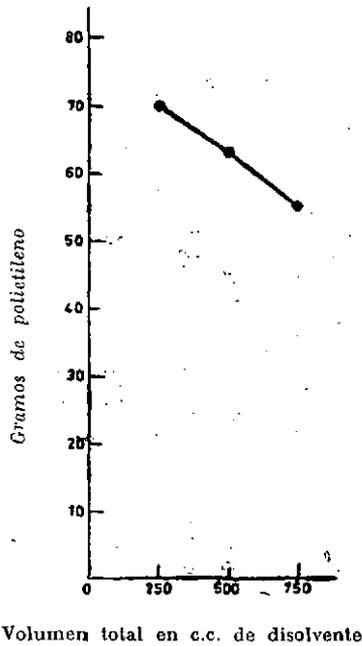


Figura 5

TABLA III

Rendimiento y peso molecular de las polimerizaciones en función de la concentración del catalizador y del tiempo de polimerización (a 70° C)

Expe- riencias	Cl ₄ Ti en cc.	bromuro en cc.	xileno en cc.	horas paso C ₆ H ₆	grs. obt.	V. paso l/h	P. molecular	I de reblan- decimiento
E-35	1	3	246	4	70	40-60	133.000	124°-205°
E-41	1	3	496	4	63	40-60	600.000	150°-305°
E-49	1	3	746	4	45	40-60		100°-220°
E-42	1	3	496	6	71	40-60		



Variación de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti

En la Tabla IV y las gráficas de las figuras 6 y 7, se pone de manifiesto el efecto de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti , sobre el rendimiento en polímero y el P.M.

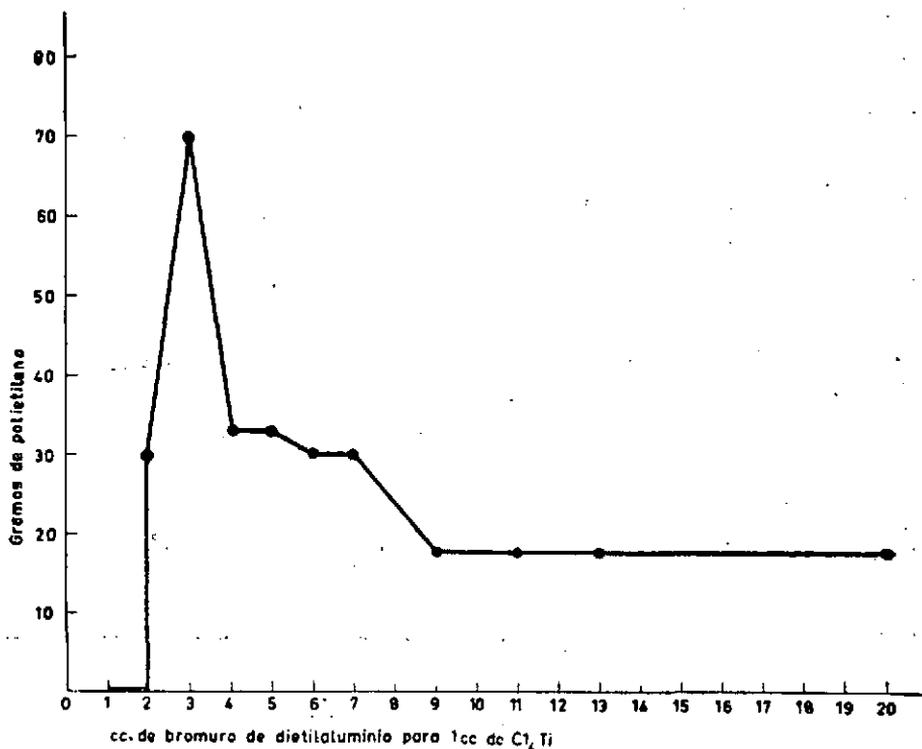


Figura 6



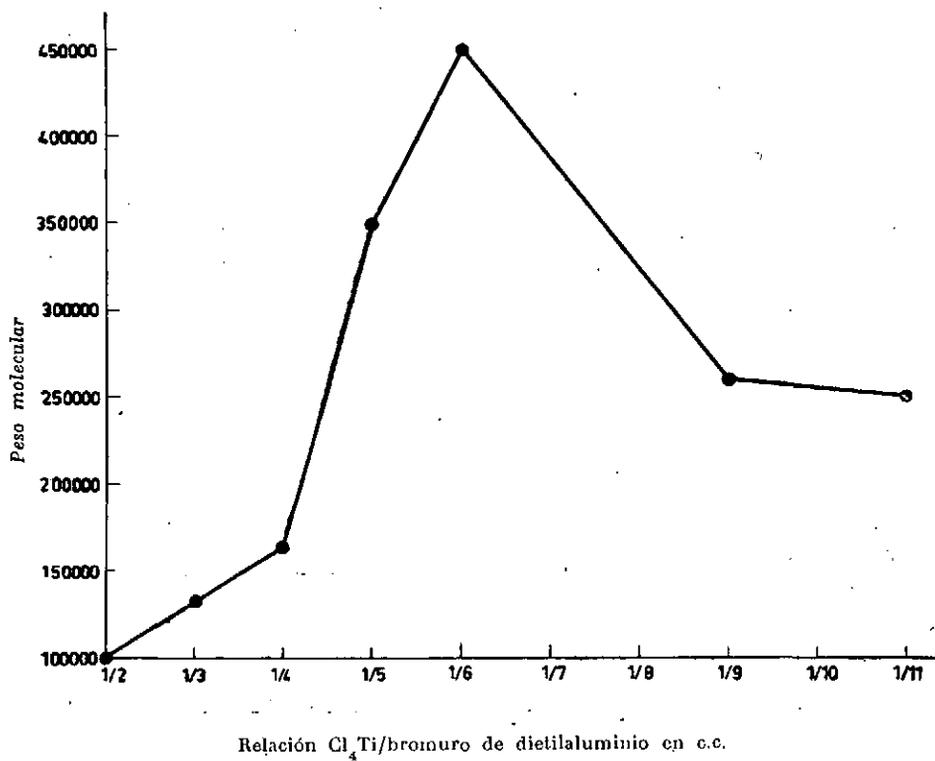


Figura 7

TABLA IV

Rendimiento y pesos moleculares en función de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti (a 70°C)

Expe- riencias	Cl_4Ti en cc.	bromuro en cc.	xileno en cc.	horas paso C_2H_4	grs. obt.	V paso 1 h	P. molecular	I de re- blande- cimiento
E-40	2	1	247	4	nada	40-60		
E-39	1	1	248	4	nada	40-60		
E-38	1	2	247	4	30	40-60	100.000	$125^\circ\text{-}191^\circ$
E-35	1	3	246	4	70	40-60	133.000	$124^\circ\text{-}205^\circ$
E-37	1	4	245	4	33	40-60	163.000	$124^\circ\text{-}191^\circ$
E-36	1	5	244	4	33	40-60	350.000	$131^\circ\text{-}212^\circ$
E-44	1	6	243	4	30	40-60	450.000	$150^\circ\text{-}260^\circ$
E-43	1	7	242	4	30	40-60		
E-45	1	9	240	4	18	40-60	264.000	$123^\circ\text{-}270^\circ$
E-46	1	11	238	4	18	40-60	250.000	$120^\circ\text{-}300^\circ$
E-47	1	13	236	4	18	40-60		
E-48	1	20	229	4	18			



DETERMINACIÓN CON PESOS MOLECULARES

Como ya hemos indicado anteriormente, para la determinación de pesos moleculares, diseñamos un modelo de viscosímetro (fig. 8).

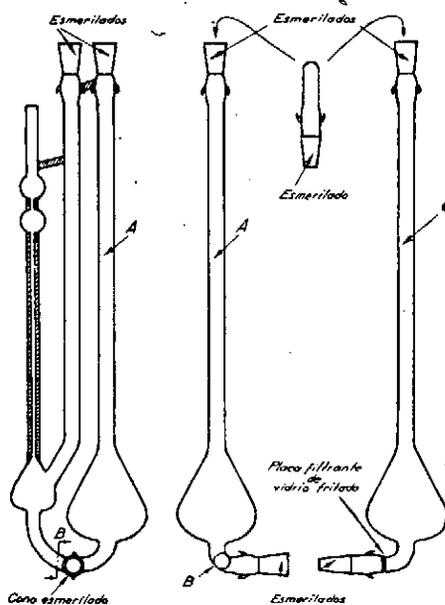


Fig. 8.—Secciones del viscosímetro que permite filtrar en caliente

La cantidad pesada de polietileno se introduce por esta rama lateral (c), así como el disolvente. A continuación se introduce el viscosímetro en el termostato a 120° C para que se efectúe la disolución. Con una pera de goma se insufla aire para obligar a la disolución a que atraviese la placa filtrante.

Es conveniente volver a pasar una o dos veces más la disolución por la placa filtrante en ambos sentidos para asegurarse que todo el polietileno se ha disuelto. Una vez que ha sucedido esto se deja la disolución en las ramas del tipo Ubbelohde y se cierra la tercera (c) con un tapón esmerilado que ajuste bien. Así el aire encerrado no permitirá que suba la disolución por esta rama al hacerlo por el capilar. La rama posterior (c) va unida a las otras dos por un esmerilado (B-10) con lo cual es posible desmontar el aparato para su manejo y limpieza.

El capilar usado tenía una longitud de 13,25 cms. y un diámetro de 4,5 décimas de milímetro. El tiempo de caída para el tetralano puro a 120° C era de 24 segundos. Para medidas de precisión rigurosa habría convenido tiempos de caída mayores, del orden de los dos minutos. Experiencias hechas con capilares más estrechos y largos no nos han dado siempre resultados reproducibles por la facilidad con que se obstruyen. Nos decidimos a usar este tipo de capilar pensando que los errores del capilar serían siempre menores que los experimentales y los ligados al inconveniente de trabajar a 120° C (por ejemplo evaporación del disolvente). Por otra parte, para la finalidad de este trabajo, no tiene interés excesivo el conocer exactamente los pesos moleculares, suponiendo que el métodos los diera, ya que lo que pretendemos es ver la variación de los pesos moleculares al variar las condiciones de obtención del polietileno.

Para cada polietileno se han realizado tres medidas de viscosidad, empleando para disolver el polietileno inicial 20, 25 y 30 c.c. de tetralano, lo cual viene a corresponder a concentraciones del orden de 0,3, 0,4 y 0,5 grs./100 c.c. Las viscosidades reducidas así determinadas se llevaron a un gráfico viscosidad reducida-concentración. Determinando por extrapolación la viscosidad intrínseca y llevando este valor la ecuación de KÜCHLER (34) se halla el P.M.

TABLA V

Determinación de pesos moleculares de algunos polietilenos, obtenidos con etileno del 98 %

Polietileno	conc. en grs/100 cc	η_r	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]$	M.P.
E-21	0,55	3,16	2,16	3,92	1,3	63.000
	0,44	2,52	1,52	3,45		
	0,37	2,16	1,16	3,13		
E-32	0,64	2,22	1,22	1,90	1,3	63.000
	0,51	1,90	0,90	1,76		
	0,42	1,72	0,72	1,71		
E-31	0,51	2,98	1,98	3,88	1,9	100.000
	0,41	2,42	1,42	3,47		
	0,34	2,08	1,08	3,17		
Hoechst	0,51	2,29	1,29	2,52	1,7	88.000
	0,40	1,96	0,96	2,40		
	0,34	1,75	0,75	2,20		
Hoechst	0,75	2,29	2,29	3,05	1,7	88.000
	0,60	2,65	1,65	2,75		
	0,50	2,27	1,27	2,55		
E-19	0,69	2,85	1,85	2,68	1,2	57.000
	0,55	2,31	1,31	2,38		
	0,46	2	1	2,17		
E-29	0,51	4,17	3,17	6,21	1,25	57.000
	0,40	3,10	2,10	5,25		
	0,34	2,55	1,55	4,58		
E-29	0,51	4,48	3,48	6,82	1,25	57.000
	0,41	3,28	2,28	5,56		
	0,34	2,65	1,65	4,85		
E-26	0,51	3,33	2,33	4,56	1,9	100.000
	0,41	2,63	1,63	3,97		
	0,34	2,24	1,24	3,64		
E-26	0,27	2	1	3,70	1,9	100.000
	0,22	1,74	0,74	3,36		
	0,18	1,59	0,59	3,27		
E-22	0,34	2,74	1,74	5,11	2,6	152.000
	0,27	2,22	1,22	4,51		
	0,22	1,94	0,94	4,27		
E-25	0,39	3,96	2,96	7,58	1,9	100.000
	0,31	3,00	2,00	6,45		
	0,26	2,48	1,48	5,69		
E-25	0,34	3,37	2,37	6,97	1,9	100.000
	0,27	2,65	1,65	6,11		
	0,23	2,24	1,24	5,36		

A continuación en el gráfico damos las rectas correspondientes a estos P.M. (Figura 9).

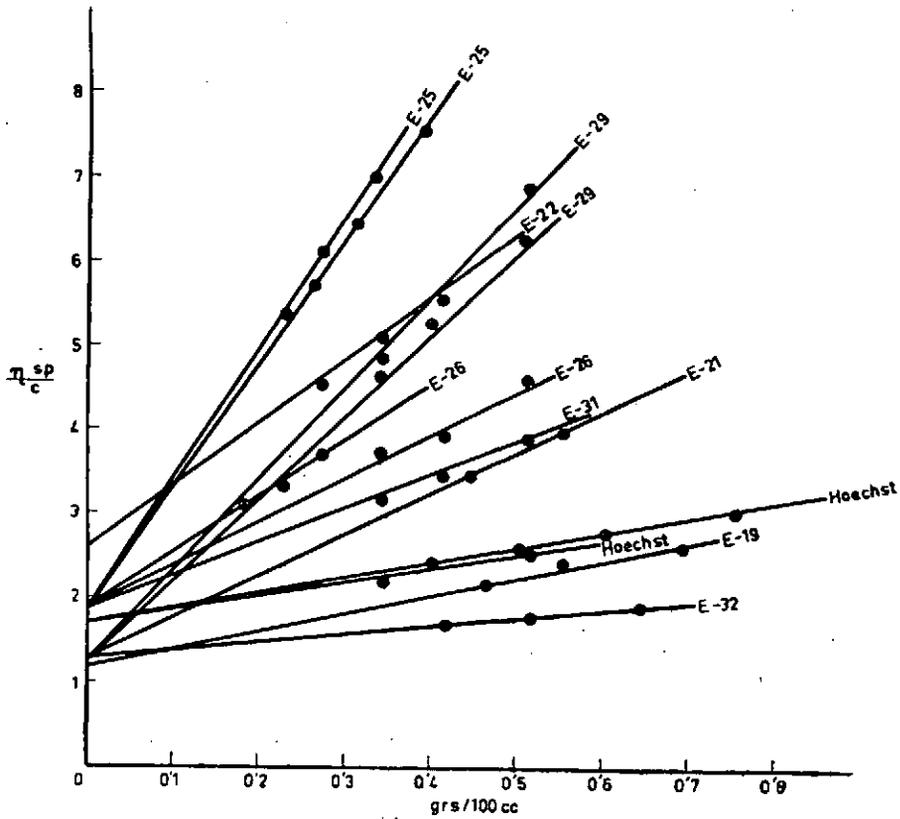


Figura 9



TABLA VI

Determinación de pesos moleculares de algunos polietilenos
obtenidos con etileno del 99,8 %

Polietileno	conc. en grs./100 cc.	η_r	η_{sp}	η_{sp}/c	$[\eta]$	P. M.
E-38	0,41	2,54	1,54	3,75	1,9	100 000
	0,33	2,09	1,09	3,30		
	0,27	1,85	0,85	3,14		
E-36	0,24	3,98	2,98	12,4	5	350.000
	0,19	2,98	1,98	10,4		
	0,16	2,60	1,60	10		
E-37	0,23	1,75	0,74	3,21	2,75	163.000
	0,18	1,57	0,57	3,16		
	0,15	1,45	0,45	3,00		
E-35	0,24	1,62	0,62	2,58	2,35	133.000
	0,20	1,50	0,50	2,50		
	0,16	1,39	0,39	2,43		
E-41	0,28	4,78	3,47	12,3	7,7	600.000
	0,22	3,59	2,59	11,7		
	0,18	2,91	1,91	10,6		
E-42	0,36	1,98	0,98	2,72	1,9	100.000
	0,29	1,74	0,74	2,55		
	0,24	1,58	0,58	2,41		
E-46	0,42	5	4	9,52	3,9	250.000
	0,33	3,75	2,75	8,33		
	0,28	3,07	2,07	7,39		
E-49	0,18	1,44	0,44	2,44	2,5	144.000
	0,14	1,35	0,35	2,50		
	0,12	1,30	0,30	2,50		
E-44	0,17	2,02	1,02	6,00	6	450 000
	0,14	1,84	0,84	6,00		
	0,11	1,66	0,66	6,00		
E-45	0,24	2,75	1,75	7,29	4	264.000
	0,19	2,28	1,28	6,73		
	0,16	2,01	1,01	6,31		

Todos los diagramas indican la presencia de parte cristalina. No se puede saber por ellos el porcentaje de cristalitos ya que para eso hubiese sido necesario hacer medidas de comparación con patrones de cristalinidad conocida. Pero los diagramas obtenidos podemos compararlos entre sí, y de esta forma observamos que el E-35 es el más cristalino, siguiéndole luego el Hoechst, E-25 y E-22.

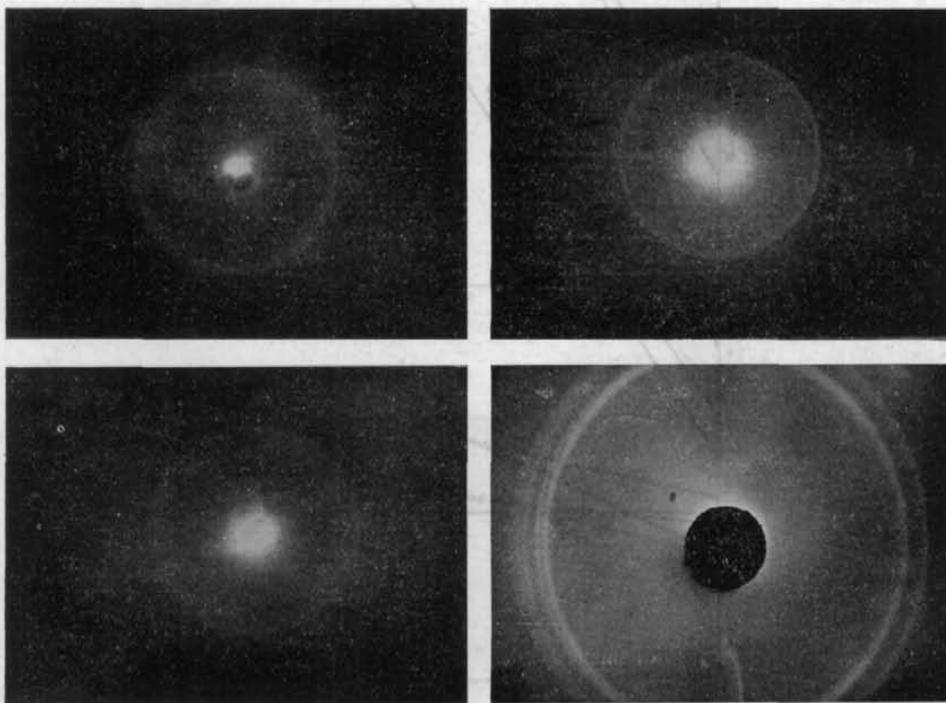


Fig. 11.—Diagrama de Rayos X en los polietilenos E-5, P.M. 100.000; E-22, P.M. 152.000; Hoechst, P.M. 88.000 y E-35, P.M. 133.000

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DEL POLIETILENO

El espectro infrarrojo del polietileno se obtuvo preparando una fina película del producto sobre un cristal pulido de cloruro sódico. El espectro muestra únicamente las bandas debidas a una larga cadena de grupos metilenos. (Figura 12).

A continuación, en el gráfico, damos las recetas correspondientes a estos P.M. (Fig. 10).

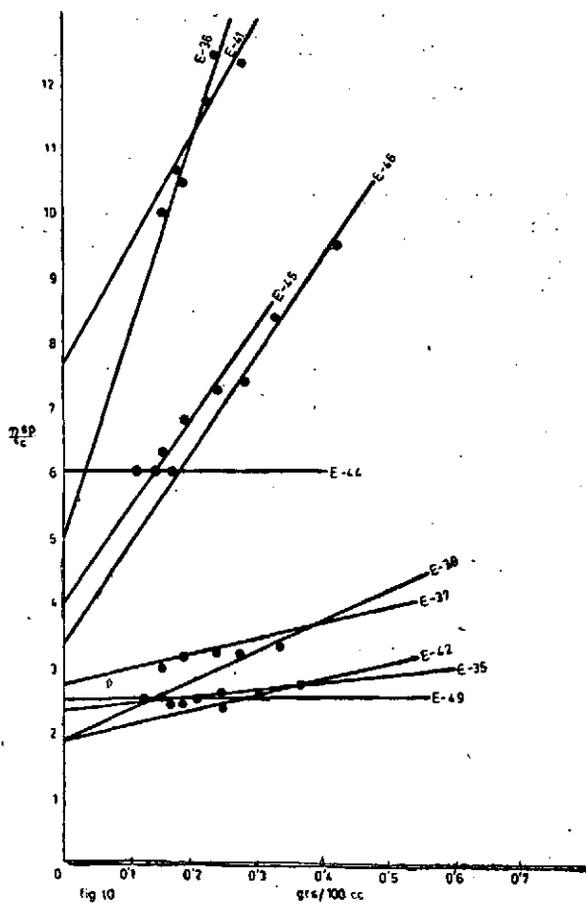


Figura 10

ESTRUCTURA CRISTALINA

Para el estudio de la cristalinidad se hicieron diagramas de Rayos X, primero de dos muestras de los polietilenos obtenidos con etileno del 98 % de pureza, tales muestras eran las E-25, P.M. 100.000 y la E-22, P.M. 152.000; segundo, un diagrama de un polietileno comercial Hoechst y tercero, otro diagrama de un polietileno obtenido con etileno del 99,8 % de pureza. La muestra E-35, P.M. 130.000.



Las bandas a $2,925$ y $2,855$ cm^{-1} se deben, respectivamente, a las vibraciones de tensión asimétricas y simétricas del grupo $-\text{CH}_2-$.

Como puede observarse, la banda debida a la tensión asimétrica es bastante más intensa, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en diversos hidrocarburos, en los que el coeficiente aparente de extensión molecular es, en general, casi el doble para la banda asimétrica que para la simétrica.

Las bandas a 1475 y 1465 cm^{-1} se deben a la vibración de deformación del grupo $-\text{CH}_2-$, (vibración de tijera) que en los espectros de hidrocarburos líquidos aparece con un máximo a 1468 cm^{-1} .

Por último, las bandas a 731 y 720 cm^{-1} se deben a la vibración de columpio (rocking) del grupo $-\text{CH}_2-$. Esta banda aparece también, con un solo máximo en los hidrocarburos líquidos, pero se ha comprobado que en películas cristalinas de n-parafinas, ácidos grasos y otros compuestos conteniendo una larga cadena metilénica se desdobra en dos componentes (41).

En todo el espectro no aparecen bandas que indiquen la existencia de posibles ramificaciones. Con películas de gran espesor, obtenidas por sucesivas evaporaciones de disolución de polietileno en tetralano, sobre un mismo cristal de ClNa , se observa en su espectro infrarrojo que se empieza a insinuar muy débilmente, la banda de deformación simétrica del grupo metilo a 1376 cm^{-1} .

Ello nos indica que estos grupos metilo están en muy pequeña proporción respecto a los grupos metilenos lo que confirma que apenas deben existir ramificaciones

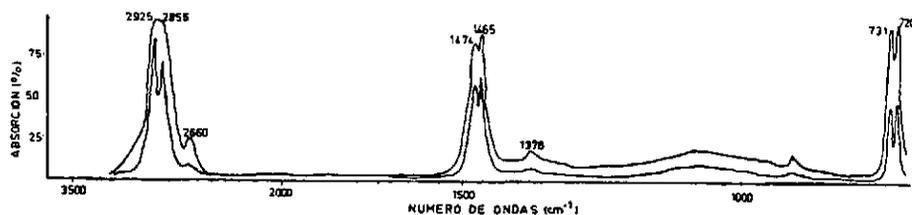


fig.12 Espectro de infrarrojo de uno de nuestros polietileno

Figura 12

(41) G. B. B. M. SUTHERLAND. *Discussions Faraday Soc.*, 9, 274 (1950).

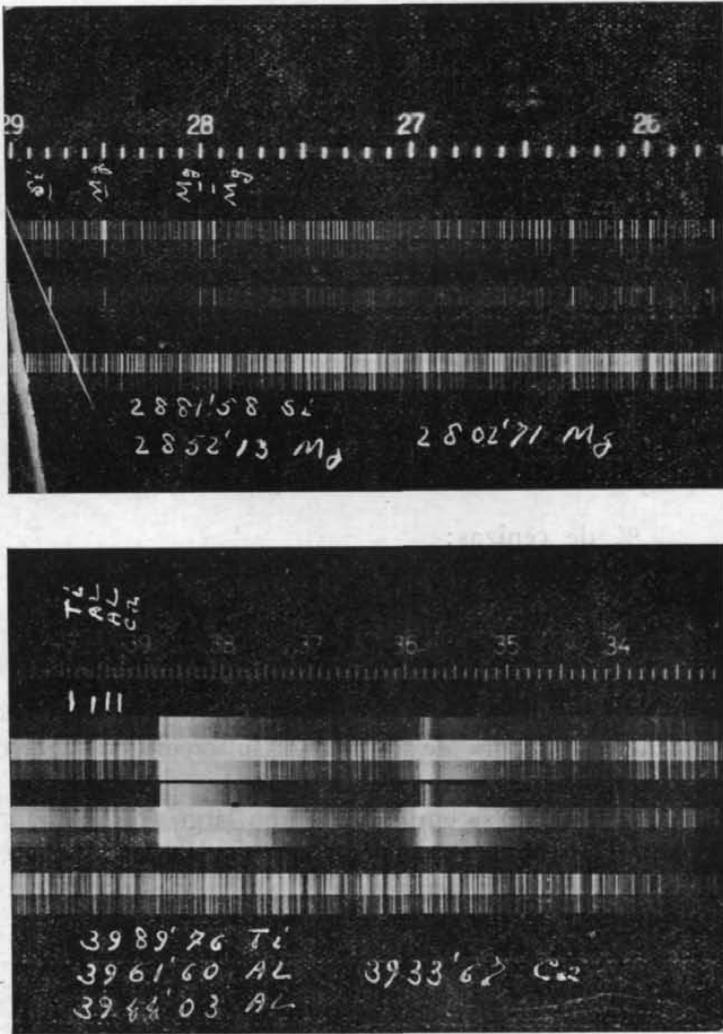


Fig. 13.—Espectro de emisión de las cenizas de un polietileno Hoechst y uno nuestro



ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE CENIZAS

Se realizó un análisis espectroscópico de cenizas de uno de nuestros polietilenos, obtenido con bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti , y se comparó con el espectro obtenido de las cenizas de otro polietileno comercial de la Casa Hoechst, para determinar los elementos metálicos que aparecían en ambos.

Los elementos principales que se observan en el Hoechst, ordenados según sus intensidades, son Ti, Al, Si, Mg y Ca. En nuestro polietileno aparecen idénticos elementos pero menores en intensidad, Ti, Al, Mg y Ca. En cambio aparece mucho más intenso el Si.

Dado que no hemos utilizado ningún compuesto de Si, Mg y Ca, deberán ser impurezas que acompañan al Al o al Cl_4Ti . Sin duda ocurre lo mismo en el polietileno Hoechst, habiéndose obtenido con compuestos de Ti y Al.

PURIFICACIÓN DEL POLIETILENO DE RESTOS DE CATALIZADOR

Purificación del polietileno con ácido nítrico*Experiencia 1.^a*

En un matraz de tres bocas con agitador, refrigerante y termómetro, se trataron 5 grs. de polietileno con 50 grs. de NO_3H al 10 %, a 70°C durante 3 horas.

% de cenizas:

inicial 1,56

final 0,82

Experiencia 2.^a

Se repitió la experiencia número 1 con las siguientes variaciones:

- Se añadieron 0,25 grs. de un detergente (Rexil).
- El tiempo de tratamiento fué de $4\frac{1}{2}$ horas.

% de cenizas:

inicial 1,56

final 0,65.

Experiencia 3.^a

Se repitió la experiencia número 1 con las siguientes variantes:

- Se añadieron 0,25 grs. de un alcohol sulfonado en lugar de Rexil.
- El tiempo de tratamiento fué de 4 horas.
- En vez del matraz se empleó un tubo largo con agitador y refrigerante. El agitador tenía aletas a todo lo largo del tubo para conseguir de esta forma un mayor contacto entre el NO_3H y el polietileno.

% de cenizas:

inicial 1,56

final 0,58

Purificación de agua y humectante*Experiencia 4.^a*

Se colocaron el polietileno y el humectante en un embudo de placa filtrante. Encima de este embudo se colocó otro, sin placa filtrante el cual se une al primero por medio de un anillo de caucho. Por el embu-

do de placa filtrante se hizo el vacío para facilitar el paso del vapor de agua a través de la placa y evitar así, la separación de los dos embudos, debido a sobrepresiones. El embudo sin filtro lleva una placa de vidrio con varios orificios para que el vapor de agua caiga en forma de ducha y se reparta por toda la placa filtrante. Duración del tratamiento 1½ horas.

% de cenizas:

inicial 1,56

final 1,33

Purificación con alcohol etílico del 90 % saturado de CIH

Experiencia 5.^a

Se trataron 10 grs. de polietileno con 90 c.c. de alcohol del 90 % saturado de CIH. Se realizó con un tubo con agitador y refrigerante y haciendo burbujear, durante las 6 horas de la operación, ácido clorhídrico gaseoso.

% de cenizas:

inicial 0,61

final 0,087

Experiencia 6.^a

Se sometió primeramente el polietileno a la acción del vapor de agua, durante 2 horas.

Después de secado se trataron 10 grs. de este polietileno con 90 c.c. de alcohol saturado de CIH de la misma forma y tiempo que en la experiencia número 5.

% de cenizas:

inicial 0,62

final 0,065.

Purificación con CIH diluído

Experiencia 7.^a

En un matraz de 250 c.c. provisto de agitador y refrigerante de reflujo, se pusieron 8 grs. de polietileno, 97,5 c.c. de agua y 2,5 c.c. de CIH comercial. Durante 5 horas se calentó a reflujo.

% de cenizas:

inicial 0,852

final 0,852.

Purificación con alcohol etílico del 50 % y ClH

Experiencia 8.^a

En un reactor como el representado en la figura 14, se ponen 8 grs. de polietileno y 100 c.c. de alcohol etílico del 50 % saturado de ClH. Se calentó con una lámpara de infrarrojo durante 4 horas, pasando una corriente de ClH durante este tiempo.

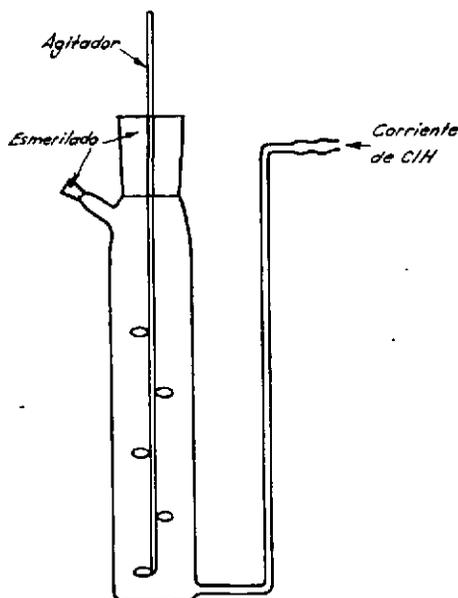


Fig. 14.—Aparato para purificar polietileno, por eliminación de restos de catalizador

Purificación con alcohol recuperado y ClH

Experiencia 9.^a

16 grs. de polietileno se colocaron en el reactor de la figura 16 junto con 240 c.c. de alcohol recuperado y ClH (5 c.c. de ClH y 100 c.c. de alcohol). Se calentó con la lámpara de infrarrojo 2 horas pasando corriente de ClH gaseosa.

% de cenizas:

inicial 0,79

final 0,16

Experiencia 10.^a

En el aparato de la figura 14 se pusieron 8 grs. de polietileno, 119 c.c. de alcohol recuperado en la planta piloto productora de etileno y 6 c.c. de ClH comercial. Resulta así un alcohol saturado de ClH. Se calienta con lámpara de infrarrojo durante 4 horas, pasando corriente de ClH gaseosa.

% de cenizas:
 inicial 0,852
 final 0,065

TABLA VII

Diversos tratamientos para purificar el polietileno

Experiencia	Contenido inicial en cenizas %	Tratamiento	Cenizas después del tratamiento %
1. ^a	1,56	NO ₃ H, 10 %, 3 horas 70° C	0,82
2. ^a	1,56	NO ₃ H, 10 %, 4 ½ horas, 70° C humidificador Rexil	0,65
3. ^a	1,56	NO ₃ H, 10 %, 4 horas, 70° C, humidificador, alcohol sulfonado	0,58
4. ^a	1,56	Vapor agua 1 ½ horas	1,33
5. ^a	0,61	Alcohol sat. ClH, 6 horas, 60-80° C	0,087
6. ^a	0,61	Vapor agua, 2 horas y luego como en 5. ^a	0,065
7. ^a	0,852	ClH diluido, 5 horas reflujo	0,852
8. ^a	0,852	Alcohol sat. 50 %, ClH, 4 horas	0,205
9. ^a	0,79	Alcohol recuperado, sat. ClH, 2 horas de ebullición	0,16
10. ^a	0,79	Alcohol recuperado, sat. ClH. 5 horas en ebullición	0,065

Las determinaciones de cenizas se hicieron como es corriente en estos casos. Se calcinó un crisol vacío, se dejó enfriar en un desecador y se pesó. Se llenó con polietileno las 2/3 partes, se pesó, calentándolo luego,

primero con llama débil, en la vitrina, hasta que se había quemado la mayor parte y, finalmente, con llama fuerte hasta el rojo vivo. Se dejó enfriar en el desecador durante media hora y se pesó. Se volvió a calentar al rojo vivo hasta constancia de peso. La diferencia de pesos entre el crisol vacío y esta última pesada corresponde a las cenizas.

Los polietilenos tratados por los diferentes procedimientos se lavaron con abundante agua y finalmente con metanol, secándolos a la estufa a la temperatura del orden de 40-50°.

ANEXO DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Instalación productora de etileno

La instalación montada para producir etileno consta de un calderín de 10 litros de capacidad calentado por una resistencia enrollada en su parte baja y por un plato de calefacción inferior. Entre este plato y el fondo del calderín va un disco metálico llevando alojados un par termoelectrico y un bimetal, que por medio de un relé controla la calefacción del calderín. El calderín está alimentado por un dispositivo de nivel constante situado en la parte posterior del aparato.

Los vapores producidos en el calderín pasan por una tubería provista de calefacción para poder usarla como precalentador, caso de interesar.

El horno propiamente dicho está constituido por un conjunto de tubos, de 2 cm de diámetro y 97 cm de longitud, rodeados por un baño de sales. En un tubo central, y en otro lateral, obstruidos por abajo, van un par termoelectrico y un bimetal.

A continuación del horno va un refrigerante para condensar los vapores de alcohol que no han reaccionado, el agua y el éter producido, etc.

Análisis del etileno

Utilizamos un aparato *Orsat*, para analizar los gases producidos en el horno de etileno, el cual estaba compuesto por: bureta de medida (con camisa de agua para tener el gas que se analiza a la temperatura deseada) y cuatro pipetas de absorción con hidróxido potásico concentrado, agua de bromo, pirogalol en solución alcalina y cloruro cuproso, para ab-

sorber, hidrocarburos no saturados (etileno), O_2 y CO respectivamente. Tiene además un horno con OCu para el H_2 y una pipeta de explosión para el CH_4 y CH_3 CH_3 .

A continuación damos algunos ejemplos de análisis de etileno obtenidos con catalizador de sílice-alúmina.

TABLA VIII

Experiencia	Ebullidor °C	h	Horno °C	C_2H_4 %	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2	No absorbibles %
12. ^a	240-312	50	306	98,1	0,21	0,4	0,4	0,2	0,6
13. ^a	236-252	50	300-308	98,4	0,2	0,3	0,1	0,3	0,6
14. ^a	252	50	288	97,8	0,2	0,4	0,1	0,4	1,0
15. ^a	230	50	340	97,9	0,21	0,53	0,21	0,2	0,9

Preparación de catalizador de sílice y alúmina

9.8 litros de silicato sódico comercial (concentración del orden de un 25 %) se diluyen con agua hasta tener un total de 140 litros de solución.

Sobre esta solución se va agregando poco a poco y con intensa agitación una solución diluída de sulfato de aluminio $(SO_4)_3Al_2$, hasta precipitación total (son necesarios para ello del orden de 3,250 kgs.). La operación la hemos realizado en grandes cubas, realizando la agitación por medio de una corriente de aire que a través de un tubo de vidrio se llevaba al fondo de las cubas.

El voluminoso precipitado se decanta y se lava con abundante agua destilada, hasta que el pH del agua de lavado es 7. Se seca en una estufa de lámparas de infrarrojo a 50-70° C.

Los pedazos resultantes de la fragmentación de la torta, se trituran y tamizan para recoger la fracción de partículas de diámetro medio 2-4 mm que es la que constituirá el lecho catalítico para esta deshidratación.

Las cantidades de catalizador obtenidas en una receta como la reseñada venían a ser del orden de los 3,5 kgs. Las partículas del tamaño escogido se someten a una activación, calentándolas durante unas tres horas en un horno a 400° C y en vacío de trompa de agua. Se eliminan así los restos de agua que puedan haber. Después de esta calefacción el catalizador se contrae considerablemente.

Preparación del catalizador de ácido fosfórico

En una botella de boca esmerilada, se ponen 3 kgs de cok (el cual se había triturado hasta un tamaño de 2.4 mm) y 3 grs de ácido fosfórico. Se dejan en contacto durante 24 horas, al cabo de las cuales se filtra en un buchner sobre lana de vidrio y tapado herméticamente con una película de polietileno. De esta manera se elimina el fosfórico en exceso. Después se lleva a una estufa de rayos infrarrojos, durante 2 horas a 110° C para eliminar la posible agua, que hubiese tomado en su preparación.

A continuación damos dos ejemplos de análisis de etileno, obtenido en el catalizador de fosfórico.

TABLA IX

Experiencias	Ebullidor °C	l/h	Horno °C	C ₂ H ₄ %	CO ₂ %	O ₂ %	CO %	H ₂ No absorbibles %
1. ^a	125-130	60	350	99,8	0,1	indic.	indic.	
2. ^a	120-125	60	350	99,8	0,15	indic.	indic.	

SEGUNDA PARTE

POLIMERIZACION DE ESENCIA DE TREMENTINA

Antecedentes

La esencia de trementina se emplea con frecuencia como monómero en copolimerizaciones para la obtención de resinas con destino a barnices, pinturas, adhesivos, tintas y caucho. Se copolimeriza con vinilciclohexeno (42, 43, 44), dando lugar a compuestos resinosos, solubles, que se emplean en recubrimientos; con aceites secantes y estireno (45, 46, 47), para diferentes usos, con anhídrido maleico (48), con resinas fenólicas (49), etc.

LOMBARD, DUPONT y DULON (50) obtienen homopolímeros de esencia de trementina, usando un catalizador de superficie activa, tal como bauxita o arcilla, finamente dividida.

RUMMELSBURG (51) según patente americana, obtiene aceites viscosos, usados como lubricantes e impregnantes textiles, polimerizando terpenos con Cl_3Al .

CLINE (52) y CARMODY (53) emplean este mismo catalizador, para la obtención de polímeros de trementina.

-
- (42) S. G. BURROUGHS. U. S. 2.567,918, sept. 18 (1951).
 (43) S. G. BURROUGHS. U. S. 2.567,916, sept. 18 (1951).
 (44) MARVEL y E. OLSON, *J. Polymer Soc.*, **26**, 23-8 (1957).
 (45) J. J. STEICHTOLME. U. S. 2.586,571. Feb. 19 (1952).
 (46) L. E. WAKEFORD y D. H. HEWIT. U. S. 2.607,749.
 (47) Z. BERGER. *Brit.*, 654.031, May. 30 (1956).
 (48) REHMER. *Swed.* 153,041. Jan. 10 (1956).
 (49) SHIGERU TSURN. *Kagaku to Kogyo.* **32**, 73-8 (1958).
 (50) Y. LOMBARD, G. DUPONT y R. DULON. *Fr.* 977,998, Ap. 9 (1951).
 (51) A. L. RUMMELSBURG. U. S. 2.386,063, Oct. 2 (1945).
 (52) E. L. CLINE, U. S. 2.434,197, Jan. 6 (1948).
 (53) W. H. CARMODY. U. S. 2.391, 293. Dic. 18 (1945).



SPURLIN (54) estudia también los polímeros de trementina, obtenidos con haluros de berilio, como catalizador, llegando a obtener pesos moleculares del orden de 2.200.

Otro trabajo de PLYUSKIN, CHERTKOVA y BABIN (55), emplea como catalizadores FH, Cl_3Al , $\text{F}_3\text{B} \cdot 2\text{CH}_3\text{-COOH}$ y silicato de aluminio sintético. Obteniendo los mejores rendimientos en polímero sólido con FH y F_3B y silicato de aluminio en dimeros. Los pesos moleculares más altos son del orden de 534.

Los terpenos independientemente, también han sido polimerizados, y así encontramos un trabajo de ROBERTS y DAY (56) que obtiene polímeros de α -, β -pineno y limoneno. Los mejores rendimientos y más altos pesos moleculares, son para la resina de β -pineno, siguiéndola el limoneno y como último el α -pineno. El peso molecular más alto es del orden de 3.000 y los catalizadores empleados, son tipo FRIEDEL-CRAFTS.

También hay un estudio de estos mismos terpenos debido a PLYUSKIN, CHERTKOVA y BABIN (57), en el cual emplean, como catalizador FH, y los mejores rendimientos obtenidos, son para el limoneno, siguiéndole el α -pineno y como último el β -pineno. Los pesos moleculares para todos caen dentro del mismo orden 550.

Estudio del catalizador

Empleamos los catalizadores tipo ZIEGLER ya descritos anteriormente.

También hicimos una experiencia, usando como catalizador, bromuro de dietilaluminio, con el cual obtuvimos un polímero de bajo peso molecular y un rendimiento muy pobre.

Estudio de la esencia de trementina

El compuesto a polimerizar fué esencia de trementina comercial, destilada para separar cabezas y colas y secada sobre cloruro cálcico.

También destilamos, en una columna de 90 c.c. de longitud rellena de espirales de vidrio, la esencia de trementina, para separar el α -pineno; β -pineno y limoneno. Estos se caracterizaron por su punto de ebullición e índice de refracción.

(54) H. M. SPURLIN, U. S. 2.391,359. Dic. 18 (1945).

(55) S. I. CHERTKOVA, W. G. PLYUSKIN y E. P. BABIN. *Zurn. Priklad. Khim.* Leningrado, 29/12, 1865-1869 (1956).

(56) J. ROBERTS y A. DAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1226-30 (1950).

(57) V. G. PLYUSKIN, S. I. CHERTKOVA y E. P. BABIN. *Zur. Priklad. Khim.*, 29, 1265-70 (1956).



Mecanismo de polimerización

El mecanismo de polimerización de los catalizadores tipo ZIEGLER, está descrito en las páginas anteriores.

Factores que influyen en la polimerización

Variación de la temperatura

En toda polimerización, ya sea por vía radical o iónica, la temperatura juega un papel muy importante. Influye sobre el peso molecular, velocidad de polimerización, transferencia de cadena y conversión, estando éstos a su vez relacionados entre sí.

Normalmente el aumento de la temperatura origina la disminución del peso molecular medio y el crecimiento de la conversión total de monómero a polímero.

La velocidad total de polimerización viene determinada por la velocidad de iniciación y por la de propagación o crecimiento. El aumento de la velocidad de iniciación origina un mayor número de centros activos, capaces de crecer, dando lugar a polímeros de peso molecular bajos, por existir mayor concentración de estos centros activos y una mayor probabilidad de cierre. Por el contrario, la conversión total debe ser mayor.

Nosotros observamos, en las polimerizaciones de esencia de trementina, que a medida que la temperatura disminuye el peso molecular aumenta. A partir de 0° C no se cumple esta relación ya que a -20° C, el peso molecular disminuye considerablemente.

El mayor peso molecular se ha conseguido a 0° C.

Variación de la relación bromuro de dietilaluminio/Cl₄Ti

En estas experiencias ocurre algo parecido a lo ya descrito para el polietileno.

El peso molecular más alto se obtiene con la relación bromuro de dietilaluminio/Cl₄Ti 6/1; y el rendimiento máximo para la relación 3/1.

Discusión

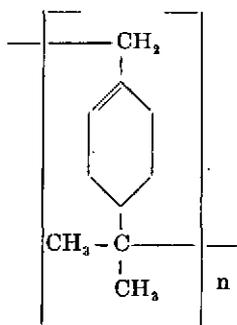
Hemos realizado una serie de polimerizaciones empleando como monómeros: esencia de trementina y sus componentes aisladamente (α -, β -pineno y limoneno).

Se observa que, polimerizan con el catalizador ZIEGLER empleando, la esencia de trementina el β -pineno y el limoneno, sin que hayamos observado indicios de polímero con el α -pineno. Sin embargo, la conversión de monómero a polímero en el caso de la esencia de trementina es superior al contenido en éste de β -pineno y limoneno, lo cual indica que si bien el α -pineno no polimeriza aisladamente, interviene en la polimerización total de la esencia de trementina. Esto último se ratificó realizando una polimerización conjunta de α -, β -pineno y limoneno, preparados aisladamente y mezclados en la proporción aproximada en que se encuentran en la esencia de trementina, comprobando que efectivamente, la cantidad en gramos de polímero obtenido, era superior al contenido de β -pineno y limoneno.

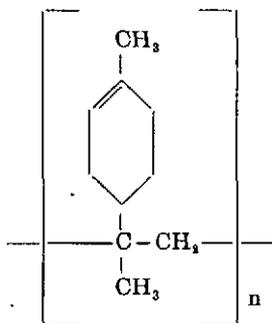
La conversión a polímero es superior con β -pineno que con limoneno.

En cuanto al mecanismo de polimerización si bien no podemos dar resultados definitivos, sí podemos hacer ciertas consideraciones basándonos en nuestros datos experimentales y en los obtenidos a partir de la bibliografía que se indican a continuación.

ROBERTS y DAY (56) polimerizan α -pineno, β -pineno y limoneno aisladamente. La mayor conversión a polímero la obtienen empleando β -pineno, siguiéndole el limoneno y por último el α -pineno. A partir de los datos obtenidos en el cálculo de dobles enlaces por absorción de ozono y de los datos de refractividad, consideran que el α - y β -pineno siguen diferentes mecanismos de polimerización. Para el β -pineno estiman que la polimerización comienza con la adición del catalizador (Cl_3Al) o cocatalizador al grupo metileno, con posterior isomerización, originando un polímero cuya unidad de repetición es la siguiente:



Para el α -pineno consideran que la polimerización comienza después de la isomerización de éste a limoneno. La unidad de repetición sería



si bien deben existir para esta última configuración otras reacciones ya que el número de dobles enlaces calculado no coincide con el que se desprende de esta fórmula. Consideran que en parte, la polimerización puede ocurrir por la adición de un grupo insaturado de una molécula a un grupo similar de otra.

V. G. PLYUSKIN, S. I. CHERTKOVA y E. P. BABIN (57), polimerizan aisladamente α - y β -pineno y limoneno con FH. Suponen que la reacción de polimerización del α - y β -pineno se efectúa a través de una etapa de isomerización a limoneno, seguida por la adición de unas moléculas a otras por intermedio del doble enlace exterior al núcleo. El mayor rendimiento de polímero, lo obtienen con el limoneno seguido del α -pineno y β -pineno. Consideran que deben existir otras reacciones de saturación ya que el número de dobles enlaces es muy inferior al que aparecería de formarse el polímero de la forma indicada.

De todas estas consideraciones podemos deducir que la polimerización del β -pineno con el catalizador tipo ZIEGLER que hemos empleado no transcurre, en nuestro caso, a través de una etapa de isomerización a limoneno, tal como indica V. G. PLYUSKIN, ya que aparecía una conversión a polímero a lo sumo igual a la obtenida al polimerizar limoneno, y no superior, como nos sucede. Si sumamos a esta afirmación el hecho de que el α -pineno, no polimeriza debemos suponer que la polimerización del β -pineno tiene lugar a través del grupo metileno ($>C=CH_2$) con posterior isomerización, fundado esto último, de una parte por la dificultad de tipo estérico que existiría de realizarse la polimerización por su doble enlace, lo cual nos llevaría en el mejor de los casos a la formación de polímeros de peso molecular muy bajos, y de otra por los datos obtenidos a partir de los espectros de infrarrojo del β -pineno, limoneno y polímero de aquel, en los que la banda desdoblada a 1385-1380 K correspondiente al grupo isopropil aparece sólo en el β -pineno, signo evidente de que ha existido isomerización.

Debemos suponer para el mecanismo de polimerización del β -pineno, muy semejante al indicado por ROBERTS y DAY, otras reacciones secundarias (ramificación, reacciones de saturación, etc.), ya que el número de dobles enlaces calculado es inferior al que aparecería de no existir éstas.

En cuanto a la polimerización del limoneno el mecanismo se simplifica ya que en este caso existe un doble enlace exterior al núcleo, por el cual no existen impedimentos de ningún tipo, que eviten la adición de unas unidades a otras.

Como en el caso anterior y en concordancia con el trabajo de V. G. PLYUSKIN hay que suponer para la polimerización del limoneno, la existencia de reacciones secundarias que expliquen el bajo número de dobles enlaces obtenido por molécula de polímero. Los valores del índice de iodo para los polímeros de β -pineno y limoneno corresponden a algo más de un doble enlace por cada tres unidades monoméricas.

El hecho de no formarse polímeros de α -pineno con el catalizador empleado, hay que atribuirlo a que dicho catalizador no tiene poder isomerizante sobre el α - y β -pineno. En el caso del β -pineno, la isomerización se efectúa según hemos indicado después de la unión del catalizador al grupo metileno con la consiguiente polarización del doble enlace, lo cual cambia la configuración y las condiciones iniciales, facilitando la isomerización.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del catalizador

La preparación del bromuro de dietilaluminio, está descrita en las páginas anteriores.

Preparación de la esencia de trementina

Se utilizó, para los ensayos, esencia de trementina, destilada para separar cabezas y colas y secada. Punto de ebullición 155-158° C. Índice de iodo 280. Índice de refracción 1,4687. Poder rotatorio -31,40.

Las características de los principales componentes de la esencia de trementina son:

α -pineno: Punto de ebullición 155-156° C. Índice de refracción a 15° C, 1,4690.

β -pineno: Punto de ebullición 162-164° C. Índice de refracción a 15° C, 1,4872.

Limoneno : Punto de ebullición 175-176° C. Índice de refracción a 15° C, 1,4745.

Se realizó una destilación fraccionada de la esencia de trementina. Los resultados obtenidos se expresan a continuación, junto con los índices de refracción a 15° C, de las diferentes fracciones obtenidas.

57 cc	→	155 - 156° C	→	n_D^{15} - 1,4692
9 cc	→	157 - 161° C	→	n_D^{15} - 1,4721
8 cc	→	161 - 164° C	→	n_D^{15} - 1,4812
8 cc	→	colas		
3 cc	→	perdido		
<hr/>				
85 cc	→	total		

Correspondiéndole según estos datos, la composición siguiente:

67,06 % de α -pineno.

11,1 % de mezcla de α -pineno y β -pineno.

9,4 % de β -pineno.

12,9 % de colas.

Lo cual nos indica un porcentaje de α -pineno comprendido entre 70 y 74 %, de 10 a 14 % para el β -pineno, y el resto 12,9 % de colas, que de acuerdo con la bibliografía debe estar formado por una mezcla de diferentes productos, entre los que se encuentran terpenos monocíclicos, tal como limoneno.

La destilación se realizó en una columna de 90 c.c. de longitud rellena de espirales de vidrio.

De esta misma esencia de trementina, y con la columna citada anteriormente, separamos el α - y β -pineno. Los cuales se volvieron a destilar en dicha columna.

El limoneno se obtuvo de un limoneno comercial, secado y rectificado en la mencionada columna.

Técnica de los ensayos de polimerización

Las polimerizaciones se realizaron en un matraz de 1.000 cc ó 250 cc (según las cantidades de monómero usado) y tres bocas, con agitador K.P.G., termómetro dentro del líquido y entrada y salida de nitrógeno seco; la salida del nitrógeno va conectada a una válvula de mercurio, para tener ligera sobrepresión dentro del matraz.

Se procedió de la forma siguiente:

Se colocó dentro del matraz primero el disolvente en la relación a monómero de 1,5 : 1, después el monómero y cuando la disolución está a una temperatura determinada, se agrega el bromuro de dietilaluminio y a continuación el Cl_4Ti . Pasado el tiempo de polimerización, se agrega un poco de metanol, para destruir el exceso de catalizador, se filtra y después se precipita en 10 veces su volumen de metanol o etanol.

El precipitado se separa, filtrándolo con un buchner.

Polimerización de esencia de trementina con bromuro de dietilaluminio y Cl_4Ti

Variación de la temperatura

Hemos realizado una serie de experiencias, reseñadas en la Tabla X y en el gráfico de la figura 15 para ver la influencia de la temperatura de polimerización sobre el peso molecular y el rendimiento.

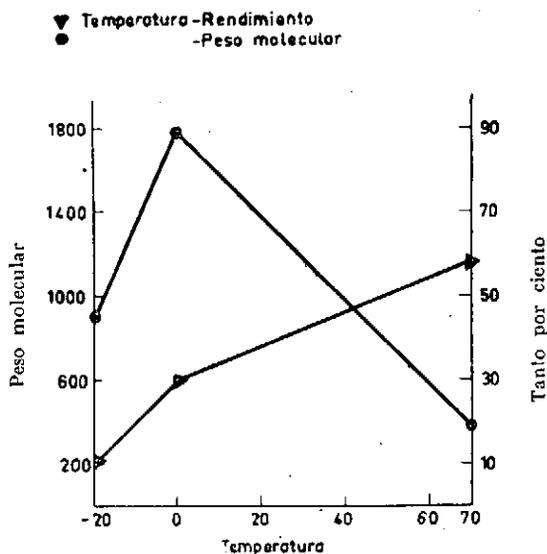


Figura 15

Se puede observar que el rendimiento aumenta con la temperatura y el peso molecular más alto se obtiene a 0° C.

TABLA X

Rendimiento y peso molecular de las polimerizaciones en función de la temperatura de polimerización (para un volumen de disolvente constante).

Experiencia	Relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti en cc	Temperatura de polimerización en $^{\circ}\text{C}$	n.º de horas	grs de subst.	%	grado de polimerización	P. molecular	I de reblandecimiento en $^{\circ}\text{C}$	I de refracción	I de iodo
E-2	3 : 1	70	4	47	58	2-3	375		1,5223	42
E-8	3 : 1	0	2	24	30	13	1770	108-121		42
E-6	3 : 1	-20	4	10,5	13	6-7	900	120-170		42

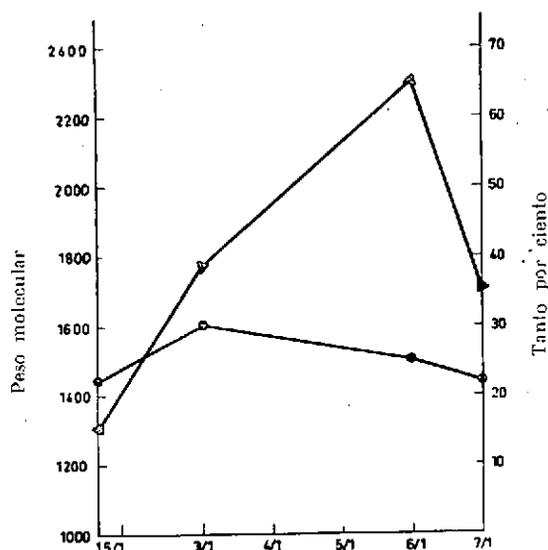
TABLA XI

Rendimiento y pesos moleculares de la polimerización en función de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti (a 0°C . Para un volumen de disolvente constante).

Experiencia	Relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti en cc	Temperatura de polimerización en $^{\circ}\text{C}$	n.º de horas	grs. de subst.	%	grado de polimerización	P. molecular	I de reblandecimiento en $^{\circ}\text{C}$	I de refracción	I de iodo
E-12	1,5 : 1	0	2	18	22	9-10	1300	99-136		30
E-8	3 : 1	0	2	24	30	13	1770	108-121		42
E-10	6 : 1	0	4	20	25	16-17	2300	108-121		40
E-15	7 : 1	0	2	20	22	12-13	1700	105-140		42

Variación de la relación bromuro de dietilaluminio-tetracloruro de titanio

En la Tabla XI y el gráfico de la figura 16, se ponen de manifiesto el efecto de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti , sobre el rendimiento y el peso molecular polímero a 0°C . Como se puede observar, el peso molecular más alto se obtiene con la relación 6/1 y el rendimiento mejor con la relación 3/1. Esto está de acuerdo con el caso del polietileno.



Relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti en cc.

Fig. 16.—▲ Relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti .—Peso molecular.
● Relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti .—Rendimiento.

En la experiencia 7.^a se comprueba que el peso molecular no se altera por precipitación o destilación de la solución que contiene el polímero, según vemos en la Tabla XII.

El alcohol que empleamos para precipitar el polímero una vez destilado y centrifugado, se destila primero en una columna de anillos Raschig, una vez destilado el alcohol y el disolvente queda un pequeño residuo de unos 5 c.c. al cual se le determinó el peso molecular e índice de refracción, siendo un poco mayores que los de la esencia de trementina inicial. Esto nos hace suponer, que son dímeros o trímeros, los cuales no dan el peso molecular verdadero, debido a que hay un reparto de disol-

ventes orgánicos y siempre habrá el suficiente benceno, etanol o esencia de trementina para bajar el peso molecular.

Igualmente hemos observado que a partir de las dos horas de polimerización, el rendimiento y el peso molecular permanecen constantes.

TABLA XII

Experiencia	Relación bromuro de dietilaluminio /Cl ₄ Ti en cc	Temperatura de polimerización en °C	n.º de horas	grs de subs.	%	grado de polimerización	P. Molecular	I de reblandecimiento	I de iodo
E-7 ^a / 1/2 ptda	3 : 1	0°	7	27,5	22	12-13	1700	101-138	44
/ 1/2 dest	3 : 1	0°	7	28	23	13-14	1800	99-138	44

Polimerización conjunta de α - β -pineno y limoneno

Con objeto de comprobar que el polímero obtenido al polimerizar la esencia de trementina es un terpolímero de α - y β -pineno y limoneno, se realizó una polimerización conjunta de α - y β -pineno y limoneno, preparados aisladamente y mezclados en la proporción aproximada en que aparecen en la esencia de trementina.

Esta experiencia se realizó por el hecho de que el α -pineno, como veremos más adelante, no polimeriza aisladamente.

A continuación damos las condiciones en que se ha realizado la polimerización, así como la cantidad en gramos de polímero obtenido

Composición de la mezcla: 42 c.c. de α -pineno, 5 c.c. de β -pineno, 1 c.c. de limoneno.

Disolvente: 75 c.c. de benceno.

Catalizador: 1,5 c.c. de bromuro de dietilaluminio y 0,5 c.c. de Cl₄Ti.

Temperatura: 0° C.

Tiempo de polimerización: 2 horas.

Gramos de polímero obtenido: 6,2.

Rendimiento: 15 %.

TABLA XIII

Solubilidad de los polímeros sólidos y posibles dímeros y trímeros

	<i>Polvo</i>	<i>Aceite</i>
Cl_4C	sol.	sol.
Cl_3CH	sol.	sol.
CH_3OH	insol.	insol.
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	insol.	insol.
benceno	sol.	sol.
xileno	sol.	sol.
éter	sol.	sol.
tetrahidrofurano	sol.	sol.
ClH	le ataca en cal	le ataca en cal
SO_4H_2	le ataca en cal	le ataca en cal
alcanfor	sol.	sol.
fenol	sol.	sol.
éter de petróleo	sol.	sol.

Polimerización de esencia de trementina con bromuro de dietilaluminio

Se realizó una experiencia, usando como catalizador bromuro de dietilaluminio. Empleamos 3 c.c. de bromuro de dietilaluminio, la temperatura de polimerización fué de 0°C . Tiempo de polimerización 4 horas.

Las características del polímero obtenido son:

Grs. de sustancia	2,5
Tanto por ciento	3
Grado de polimerización	6
Peso molecular	850
I. de reblandecimiento	$110-145^\circ\text{C}$
Índice de iodo	72

INTENTO DE POLIMERIZACIÓN DEL α -PINENO

Se intentó polimerizar α -pineno, con la relación 3 : 1 bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti , a 0°C y 40°C . Los resultados fueron negativos.

Polimerización de β -pineno

Las polimerizaciones efectuadas con β -pineno puro, están reseñadas en la Tabla XIV. y en el gráfico de la figura 17, como se ve los pesos moleculares de los polímeros obtenidos son aproximadamente iguales a los de esencia de trementina, obtenidos en las mismas condiciones. Los rendimientos son más altos, así como los índices de iodo.

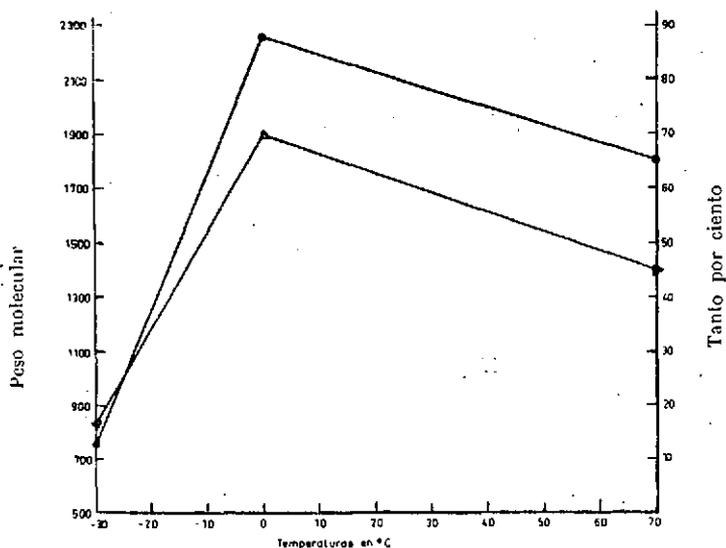


Figura 17.— ■ Temperatura.—Peso molecular.
▲ " Rendimiento.

Polimerización de limoneno

Se efectuó una polimerización de limoneno, cuyos datos referimos en la Tabla XV; como podemos observar el peso molecular del polímero es muy bajo, así como el rendimiento. El intervalo de reblandecimiento no se pudo hallar, por ser un producto resinoso.

TABLA XIV

Polimerizaciones de β -pineno. (Para un volumen de disolvente constante).

Experiencias	Relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti en cc	Temperatura de polimerización en $^{\circ}\text{C}$	n. $^{\circ}$ de horas	grs de subst.	%	grado de polimerización	P. molecular	I de reblandecimiento $^{\circ}\text{C}$	I de iodo
E-17	3 : 1	0	2	11	70	16-17	2250	105-135	60
E-22	3 : 1	70	2	3,2	45	13-14	1800	108-150	59
E-23	3 : 1	- 30	2	1,4	16	5-6	750	70-93	84

TABLA XV

Polimerización de limoneno. (Para un volumen de disolvente constante)

Experiencias	Relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti en cc	Temperatura de polimerización en $^{\circ}\text{C}$	n. $^{\circ}$ de horas	grs de subst.	%	grado de polimerización	P. molecular	I de iodo
E-26	3 : 1	0	2	2,4	15	2	270	58



Ensayos encaminados a la determinación de estructura

Índices de iodo

Se ha utilizado el método HÜBL. La razón de usar este procedimiento, algo anticuado, ha sido el ser estos polímeros ligeramente más solubles en alcohol etílico que en ácido acético, disolventes de los otros métodos. No obstante, ha habido que emplear una cantidad relativamente grande de Cl_4C (100 c.c.) como disolvente de producto terpénico (0,5-1 gr.). En estas condiciones, al añadir la solución alcohólica de iodo no precipita el compuesto que se investiga.

Espectros de infrarrojo

Se empleó un espectrómetro registrador Hilger D. 209, se han registrado los espectros de absorción infrarroja del β -pineno y el limoneno, en estado líquido. También se han obtenido los espectros de los polímeros obtenidos a partir de los compuestos antes citados. Como estos polímeros son sólidos a la temperatura ambiente, se han preparado las células de absorción con nujol y disolviéndolos en tetracloruro de carbono.

Los espectros obtenidos figuran en el gráfico de la fig. 18. En los di-

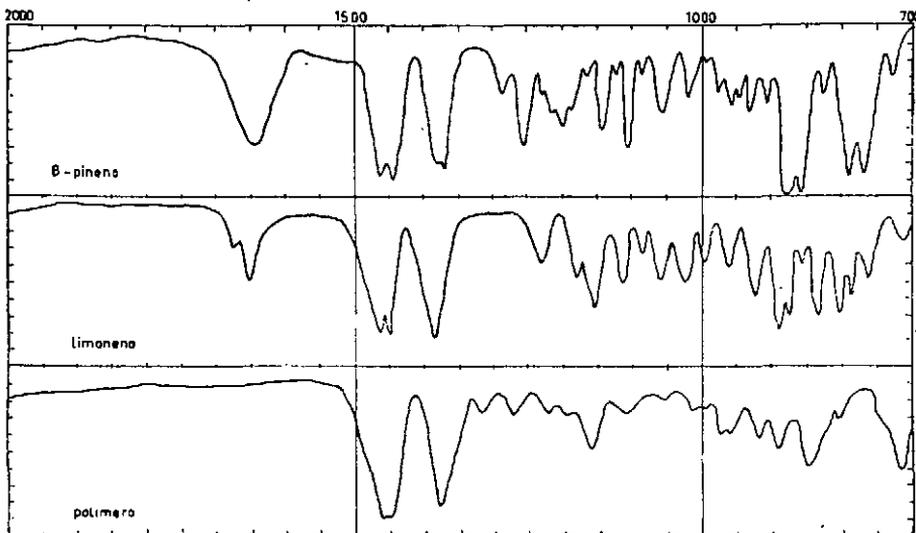


Figura 18

bujos se indican la posición de las bandas obtenidas en $\text{K}(\text{cm}^{-1})$ y las intensidades en tantos por ciento de absorción.



Los espectros obtenidos a partir de los diferentes polímeros de β -pineno, limoneno y esencia de trementina son prácticamente iguales. Se observan en ellos que ha desaparecido la banda característica, de los dobles enlaces (1600-1675 K) pues ha disminuído el porcentaje de ellos y dada la magnitud de dichos polímeros no es nada anormal que queden enmascarados.

La vibración de deformación simétrica del grupo $-\text{CH}_3$ origina una banda de absorción infrarroja fuerte entre 1380 y 1378 K. Cuando dos o más grupos $-\text{CH}_3$ están unidos al mismo carbono, sus vibraciones se influyen de tal forma que se produce un desdoblamiento de la banda en dos situadas entre 1385-1380 K y 1372-1366 K. Por esta razón, la banda aparece doble en el β -pineno y sencilla en el limoneno y espectro del polímero.

Intervalos de reblandecimiento

Los intervalos de reblandecimiento, han sido determinados de la misma forma que para el polietileno.

Determinación de pesos moleculares

Los pesos moleculares de estos polímeros se han obtenido por crioscopia en benceno.

ANEXO DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Determinación de pesos moleculares

Sistema de agitación: descripción del aparato

El aparato empleado consta de las siguientes partes:

- A rectificador de selenio 120 V., 100 mA.
- C₁ condensador 0,1 mF
- C₂ » 1 »
- C₃ » 2 »
- C₄ » 3 »
- C₅ » 4 »
- r₁ = r₂ = r₃ = r₄ = r₅ resistencias de 2 MΩ
- L lámpara de gas neon
- R relé ultrasensible
- E electroimán
- r resistencia de 20.000 Ω
- F agitador metálico.

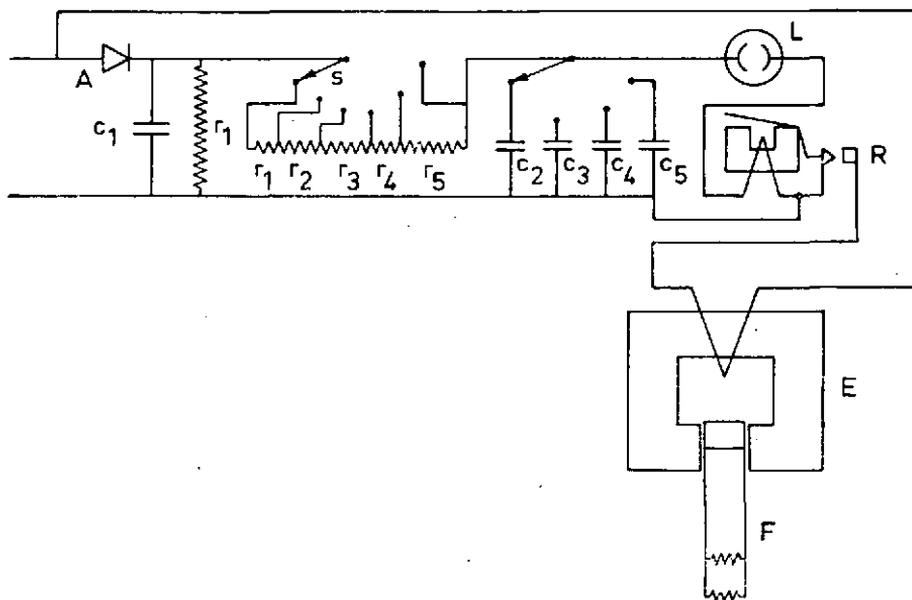


Figura 19



Este circuito funciona con corriente aterna de 120 votios. La corriente que alimenta el circuito de tiempo, es rectificadada por el pequeño rectificadador de selenio A, pasando a través de la resistencia, r_1 , r_2 , ... a cargar los condensadores C_2 , C_3 ...

Cuando la tensión alcanzada por los condensadores es la crítica de cebado de la lámpara. ésta establece el paso de corriente por el relé R, cerrando el circuito del electroimán E, produciéndose la atracción del agitador metálico F, y, por tanto, la agitación, cada vez que esto se verifica.

El electroimán E, es lo suficientemente potente para lograr una agitación enérgica.

El tiempo que tarda el agitador en subir y bajar puede variarse, moviendo la clavija s de las resistencias.

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio general sobre las polimerizaciones, empleando diversos catalizadores tipo ZIEGLER, obteniendo resultados favorables solamente con el sistema formado por bromuro de dietilaluminio y tetracloruro de titanio; empleando: A) Etileno y B) Esencia de trementina.

A) Polimerización de etileno

1.^a La polimerización de etileno con el catalizador indicado, se realiza en fase heterogénea, mediante un mecanismo iónico, tipo-aniónico. Dichos catalizadores originan polímeros de etileno, muy dispares, diferenciados por su peso molecular, intervalos de reblandecimiento, etc.

2.^a Tres factores influyen en la polimerización de etileno, con catalizadores tipo ZIEGLER, a saber:

a) Pureza del etileno.—Cuanto mayor es la pureza del etileno empleado, mayor es el rendimiento, peso molecular y cristalinidad del polímero obtenido.

b) Variación de la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti .—A medida que aumenta la relación bromuro de dietilaluminio/ Cl_4Ti , el peso molecular aumenta hasta llegar a un máximo. La variación del rendimiento transcurre de forma semejante.

c) Concentración del catalizador.—El aumento de la concentración del catalizador origina una disminución en el peso molecular y un crecimiento en el rendimiento.

3.^a Se puso a punto una técnica para la determinación de pesos moleculares de los polietilenos obtenidos, para lo cual hemos construido un termostato que permite hacer medidas a $120,0 \pm 0,01$ C. Se ha proyectado un nuevo modelo de viscosímetro para viscosimetrías de productos

solubles a elevadas temperaturas y que posibilita filtrar las soluciones del polietileno en el mismo viscosímetro.

4.^a Se ha puesto a punto una instalación productora de etileno, probando dos catalizadores para la deshidratación del alcohol. a) Cok impregnado de fosfórico y b) Precipitado de sílice y alúmina. Con el primero se obtuvo un etileno del 99,8 % de pureza, mientras que con el segundo, solamente del 98 % de pureza.

5.^a Se han probado diferentes sistemas de purificación del polietileno de restos de catalizador. Uno de los encontrados como más apto, ha sido el tratamiento con alcohol recuperado, saturado de ácido clorhídrico.

6.^a Se hizo un espectro de absorción de uno de los polietilenos obtenidos, observando que los grupos metilo están en muy pequeña proporción respecto a los grupos metileno, lo que confirma que apenas deben existir ramificaciones.

B) Polimerización de esencia de trementina

7.^a La polimerización de esencia de trementina, se realizó en fase heterogénea, con catalizadores tipo ZIEGLER y en fase homogénea con bromuro de dietilaluminio como catalizador. Dichos sistemas catalíticos originan polímeros muy dispares, diferenciados por sus índices de iodo, pesos moleculares e intervalos de reblandecimiento.

8.^a Dos factores influyen en la polimerización de esencia de trementina con catalizadores tipo ZIEGLER, a saber:

a) Temperatura.—La disminución de la temperatura de polimerización da origen a un crecimiento en el peso molecular hasta 0° C. El rendimiento disminuye al descender la temperatura.

b) Variación de la relación bromuro de dietilaluminio/Cl₄Ti.—Ocurre igual a lo indicado en la conclusión 2.^a, apartado b).

9.^a En la polimerización de esencia de trementina con bromuro de dietilaluminio, se obtuvo un producto de bajo peso molecular y un rendimiento muy pobre.

10.^a Se demuestra que el polímero de esencia de trementina, es un terpolímero de α - β -pineno y limoneno.

11.^a Se polimerizaron aisladamente los componentes de la esencia de trementina, α -, β -pineno y limoneno con el catalizador tipo ZIEGLER mencionado, viendo que:

a) El α -pineno aislado no polimeriza.

b) Del β -pineno se obtiene un polímero de alto peso molecular y con buen rendimiento.

c) El limoneno también polimeriza, obteniendo un producto de bajo peso molecular y menor rendimiento que el anterior.

12.^a De acuerdo con nuestros datos experimentales y con los aportados por la bibliografía, la polimerización del β -pineno debe ocurrir por adición de catalizador al grupo metileno con posterior isomerización a terpeno monocíclico. si bien deben existir otras reacciones secundarias que originan un menor número de dobles enlaces que el que se desprende de no existir estas reacciones.

El limoneno polimeriza de acuerdo con otros autores por intermedio del doble enlace exterior al núcleo, si bien como en el caso anterior deben existir otras reacciones de saturación que disminuyen el porcentaje de dobles enlaces.

El compuesto resultante de la polimerización de la esencia de trementina es sin duda un copolímero de α -, β -pineno y limoneno, en el cual, dadas las diferentes posibilidades de unirse unas moléculas con otras, es prácticamente imposible intentar dar una configuración o un mecanismo de polimerización.