

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS SECCIÓN DE QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Estudios de copolimerización del 2-vinil-1,3-dioxano

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Manuel Enríquez Díaz

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472307

T_i
547
ENR

ESTUDIOS DE COPOLIMERIZACION DEL 2-VINIL-1,3-DIOXANO

- A) Transferencia de cadena de acetales ciclicos.
- B) Copolimerización del 2-vinil-1,3-dioxano con acrilonitrilo, α -cloroacrilonitrilo, N-vinil-pirrolidona y anhídrido maleico.

M E M O R I A

que presenta

MANUEL ENRIQUEZ DIAZ

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

b 24107050
i 36104863

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro332.63.....

Instituto de Plásticos y Caucho

del

Patronato "Juan de la Cierva"

C.S.I.C.

Los trabajos correspondientes a esta Memoria han sido realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" (C. S. I. C.) bajo la dirección de los Doctores D. José Luis Mateo López y José Luis Acosta Luque, a quienes expreso mi agradecimiento por su constante ayuda y permanente magisterio.

Madrid, Septiembre de 1973

A mis padres y Dioni . . .

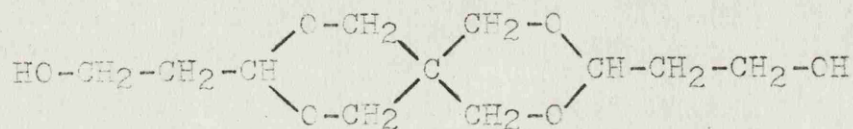
I N T R O D U C C I O N

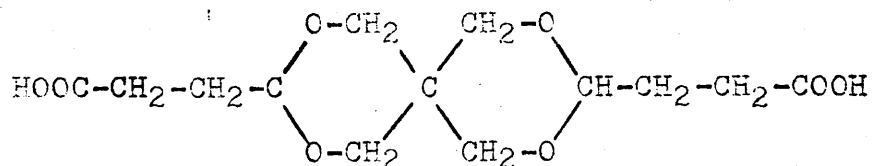
El descubrimiento realizado en los laboratorios de Shell Development Co. (1,2) de que el propileno podía oxidarse en fase de vapor por medio de oxígeno o aire en presencia de óxido cuproso, dando altos rendimientos de acroleína, ha abierto interesantes y nuevas posibilidades a esta sustancia como fuente de obtención de una gran gama de productos orgánicos. Shell y otras compañías producen acroleína a escala comercial mediante esta técnica.

En 1964 y en el Instituto de Plásticos y Caucho se inició una nueva línea de investigación en la que se tomaba a la acroleína como sustancia base a partir de la cual se pretendían obtener diversas sustancias capaces de dar lugar a polímeros nuevos y de posible interés práctico.

Así se prepararon homo- y copolímeros de acroleína por vía aniónica (3) algunos de los cuales mostraron interesantes propiedades como adhesivos y como materiales de recubrimiento (4).

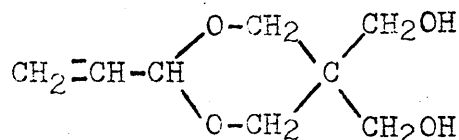
Por reacción de acroleína con pentaeritrita y posteriores transformaciones se obtuvieron nuevos compuestos polifuncionales (5).





a partir de los cuales se prepararon poliésteres, (6), policarbonatos y poliformales (7), y poliuretanos (8), entre otros.

La reacción de acroleína con pentaeritrita a pH controlado y sin disolvente dió lugar a un compuesto polifuncional de interés dentro del campo de los altos polímeros, el 2-vinil-5,5'-dihidroxi-2,3-dioxano:

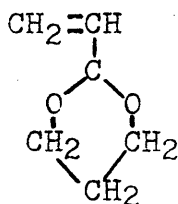


susceptible de reacción a través del grupo vinilo y de los hidroxilos. Así, por reacción con diésteres convencionales se prepararon poliésteres no saturados (9) los cuales pueden entrecruzarse y dar lugar a materiales termoestables (10). Por otra parte, la poli-

merización o copolimerización del grupo vinilo (alílico) daría lugar a polímeros con grupos alcoholes libres, capaces de posteriores reacciones.

Sobre la poli- o copolimerización de vinil dioxanos o dioxolanos no se encontró referencia en la bibliografía, por lo que considerandolo de interés tanto científico como práctico, se programó el estudio de la polimerizabilidad de estos compuestos, trabajo que constituye la base de la presente Memoria.

Se escogió el compuesto mas sencillo, el 2-vinil-1,3-dioxano:



estudiandose su posible homopolimerización y copolimerización. Unos pocos ensayos mostraron que la homopolimerización por via radical no tenía lugar por ninguno de los procedimientos de polimerización

bloque, solución, suspensión y emulsión, bajo diversas condiciones de temperatura, iniciador, etc.,. La copolimerización sin embargo, tenía lugar con algunos monómeros vinílicos, por lo que se proyectó el correspondiente programa de investigación, el cual en términos generales comprende las siguientes etapas.

Dado lo inexplorado del tema y teniendo en cuenta que los compuestos alílicos polimerizan con gran dificultad dando lugar a transferencia de cadena degradativa, y que en general el hidrógeno acetálico puede labilizarse con facilidad, se imponía la necesidad de realizar un estudio profundo a la vez que amplio del comportamiento de la polimerización de un monómero vinílico, que no copolimerizara con los vinil-dioxanos, en presencia de compuestos derivados del 1,3-dioxano. De esta manera se tendrían los datos necesarios sobre velocidades de polimerización y transferencia de cadena producidas por la presencia de los compuestos dioxanos, datos transferibles posteriormente al estudio de la copolimerización del 2-vinil-1,3-dioxano.

La primera parte de la Memoria refiere el trabajo realizado y los resultados obtenidos en el estudio de la transferencia de cadena de acetales cíclicos (principalmente 1,3-dioxanos) en la po-

limerización de estireno. Se escogieron 9 compuestos (vease capítulo A, parte 1^a) Los cuales cubrían las estructuras necesarias para determinar que hidrógenos del 2-vinil-1,3-dioxano y de otros derivados eran los responsables de los cambios observados en la velocidad y peso molecular de los polímeros de estireno sintetizados.

La parte I ha sido dividida en 3 capítulos para su mejor comprensión y estudio. En el capítulo A se describen los métodos de síntesis utilizados para preparar los 9 compuestos acetálicos empleados. El Capítulo B comprende los aspectos cinéticos sobre la transferencia de cadena de utilidad y empleo en la determinación de constantes de transferencia de cadena. En el Capítulo C se estudian las reacciones de transferencia que tienen lugar en la polimerización de estireno en presencia de los 9 compuestos acetálicos sintetizados. La obtención de resultados que no estaban de acuerdo con la teoría general sobre transferencia de cadena llevó a estudiar por espectroscopía de resonancia magnética nuclear las posibles interacciones existentes entre el estireno y los compuestos acetálicos como medio para explicar el anómalo comportamiento encontrado. Este Capítulo C, viene pues dividido en dos subcapítulos, C-1, en donde se dan los resultados experimentales y el cálculo de constantes de transferencia aparentes, y el C-2, donde

se incluye el estudio por RMN de las interacciones estireno-derivados acetálicos. Por último en la Discusión de Resultados se trata de estructurar y combinar los datos obtenidos para llegar al conocimiento real de lo que ocurre en el proceso de polimerización.

En la 2^a parte de la Memoria se incluye el trabajo y estudio realizado sobre la copolimerización del 2-vinil-1,3-dioxano con diversos monómeros vinílicos y con anhídrido maleico. En el Capítulo A -Introducción- se plantea el problema de la polimerización de compuestos alílicos, pasándose en el Capítulo B a dar los resultados obtenidos en las copolimerizaciones del 2-vinil-1,3-dioxano con acrílonitrilo, cloroacrilonitrilo, N-vinil-2-pirrolidona, y anhídrido maleico. Como en la 1^a Parte se hace una discusión de los resultados de copolimerización obtenidos así como de los de transferencia de cadena útiles para llegar a explicar los correspondientes a la copolimerización.

Las conclusiones a las que se llega en el estudio descrito cierran la descripción de la labor investigadora desarrollada.

P A R T E I

ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE CADENA DE ACETALES
CICLICOS EN LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO.

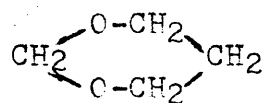
- A -

SINTESIS DE LOS ACETALES CICLICOS EMPLEADOS

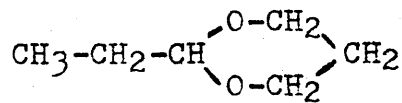
El presente estudio de transferencia de cadena ha sido llevado a cabo con el fin de llegar a conocer e interpretar las reacciones de este tipo que tienen lugar en la copolimerización del 2-vinil-1,3-dioxano. Por esta razón, los compuestos estudiados son en su mayoría derivados del 1,3-dioxano y en todos los casos acetales.

En las páginas siguientes se dan la fórmula y denominación de cada uno de los compuestos empleados.

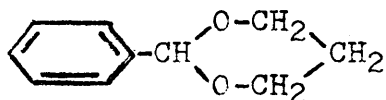
La obtención de los compuestos I, II, III, IV, VII, VIII y IX se realizó empleando un catalizador ácido y utilizando un medio inerte de reacción (benceno, cloruro de metileno, etc.) que permitiera la separación del agua de reacción de la mezcla azeotrópica agua-disolvente.



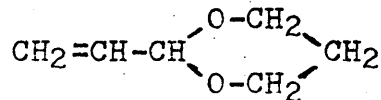
1,3-dioxano
(I)



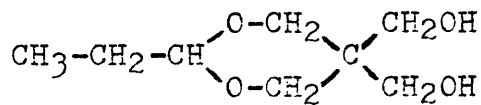
2-etil-1,3-dioxano
(II)



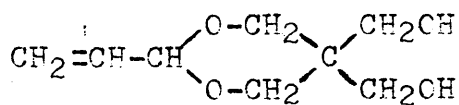
2-fenil-1,3-dioxano
(III)



2-vinil-1,3-dioxano
(IV)

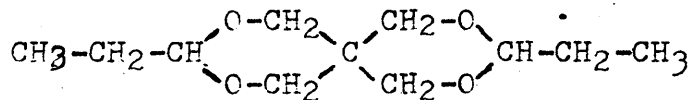


2-etil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano
(V)



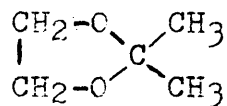
2-vinil-5,5'-dihidroxietyl-1,3-dioxano

(VI)



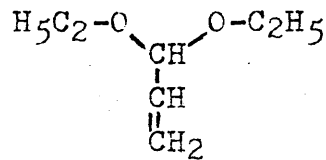
3,9-dietil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-5,5-undecano

(VII)



2,2-dimetil-1,3-dioxano

(CVIII)



3,3-dietoxi-propeno-1

Los compuestos V y VI se prepararon por reacción directa a ebullición de propionaldehído en un caso y acroleína en el otro con pentaeritrita empleando un catalizador ácido. Se obtiene así una mezcla del mono y diacetal, los cuales se separan por destilación a vacío.

En la Tabla I se dan los puntos de fusión o ebullición de los compuestos referidos así como, estado y aspecto de los mismos.

T A B L A I

Compuesto	Fórmula empírica	P. Fusión °C.	P. Ebullición °C.	Estado y forma
1,3-dioxano (I)	C ₄ H ₈ O ₂	--	105 a 702 mm.de Hg	Líquido incoloro
2-etil-1,3-dioxano (II)	C ₆ H ₁₂ O ₂	--	130 a 705 mm.de Hg	Líquido incoloro
2-fenil-1,3-dioxano (III)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	43	--	Prismas alargados
2-vinil-1,3-dioxano (IV)	C ₆ H ₁₀ O ₂	--	130 a 708 mm.de Hg	Líquido incoloro
2-etil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano (V)	C ₈ H ₁₆ O ₄	69	--	Agujas blancas
2-vinil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano (VI)	C ₈ H ₁₄ O ₄	80	--	Escamas blancas
3,9-dietil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-5,5'-undecano (VII)	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	45	--	Escamas blancas
2,2-dimetil-1,3-dioxolano (VIII)	C ₅ H ₁₀ O ₂	--	91 a 705 mm.de Hg	Líquido incoloro
3,3-dietoxi-propeno-1 (IX)	C ₇ H ₁₄ O ₂	--	30 a 10 mm. de Hg	Líquido incoloro de color a ajos

P A R T E E X P E R I M E N T A L

MATERIALES

Propanodiol 1,3.- Procedente de la casa Fluka se utilizó sin ningún tratamiento previo.

P-Formaldehido.- Suministrado por la firma Panreac, se empleó tal como venía.

Acido p-toluensulfónico.- Suministrado por la firma Ferosa, sin ulterior purificación.

Benceno.- Suministrado por los laboratorios Panreac con la indicación de purísimo se utilizó sin ningún tratamiento previo.

Aldehido Propiónico.- Procedente de la firma Ferosa, se empleó sin ulterior tratamiento.

Acroleína.- Suministrada por la firma Fluka, se sometió a destilación a presión normal antes de su uso.

Acetona, Etilenglicol, Pentaeritrita y Etanol.- Fueron suministrados por los laboratorios Ferosa, empleandose sin posterior purificación.

PREPARACION DEL 1,3 DIOXANO (I).-- (11)

En un reactor de tres bocas de 500 ml. de capacidad provisto de agitador, termómetro y separador de fases con refrigerante de reflujo se introdujeron 40 gr. de propanodiol 1,3 (0,52 moles), 20 gr. de paraformaldehído (0,66 moles), 150 ml. de benceno y 0,9 gr de ácido p-toluensulfónico. Se mantuvo con agitación a aproximadamente 60°C. hasta la total disolución del p-formaldehído, elevandose a continuación la temperatura hasta conseguir el reflujo de la mezcla de reacción. Después de 8 horas de reflujo se habían extraído 9,4 ml. de agua. Se cortó la calefacción y cuando la temperatura del reactor era de unos 30°C se añadió OCa hasta su total neutralización, continuandose la agitación durante algunos minutos. Tras filtrar la disolución se extrajo por destilación el benceno, y a continuación el 1,3 dioxano a la temperatura de 105-106°C.

Tras varias rectificaciones se obtuvo un producto cuyo punto de ebullición era de 105°C a 702 mm. Hg.

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 54,84	%C= 54,54
%H= 9,37	%H= 9,09

Densidad a 24°C.=1,00864.

SINTESIS DEL 2-ETIL-1,3-DIOXANO (II)

En un reactor de tres bocas de 500 ml. de capacidad, provisto de agitación, termómetro y separador de fases con refrigerante de reflujo se introdujeron 40 gr. de propanodiol 1,3 (0,52 moles), 36 gr. de aldehído propiónico (0,62 moles), 150 ml. de benceno y 0,76 gr. (1%) de ácido p-toluensulfónico. Tras 10 horas de reflujo se habían extraído 9% ml. de agua, siendo la temperatura de reflujo de 78°C. Se cortó la calefacción y cuando la temperatura del reactor era de 30°C. aproximadamente, se añadió OCa hasta su total neutralización, continuándose la agitación durante algunos minutos. Después de filtrar la solución se extrajo el benceno por destilación y a continuación el 2-etil-1,3-dioxano. El producto obtenido se sometió a varias rectificaciones obteniéndose un producto que destiló a la temperatura de 130°C. a 705 mm. de Hg.

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 62,06	%C= 62,36
%H= 10,34	%H= 10,54

Densidad a 20°C = 0,94542

SINTESIS DEL 2-FENIL-1,3-DIOXANO (III)

En un reactor de iguales características al mencionado en las anteriores síntesis se introdujeron 46 gr. de benzaldehído (0,48 moles), 40 gr. de propanodiol 1,3 (0,52 moles), 150 ml. de benceno y 0,9 gr. de ácido p-toluensulfónico. Después de 10 horas de reflujo se habían extraído 9,4 ml. de agua, siendo la temperatura de reflujo de 78°C. Se cortó la calefacción y cuando la temperatura del reactor era de unos 30°C se añadió OCa en pequeñas cantidades hasta su total neutralización, continuándose la agitación durante algunos minutos. Tras filtrar la disolución se extrajo por destilación primeramente el benceno y a continuación a presión reducida y en atmosfera de nitrógeno el 2-fenil-1,3-dioxano a una temperatura de 135°C a la presión de 9 mm. de Hg.

Tras varias cristalizaciones en benceno se obtuvo un producto cuyo punto de fusión era de 43°C.

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 73,17	%C= 73,2
%H= 7,31	%H= 7,43

SINTESIS DEL 2-VINIL-1,3-DIOXANO (IV)

Se calientan a reflujo 50 gr. de 1,3-propanodiol, 50 gr. de acroleína, 150 ml. de benceno y un 0,2% en peso del total de los reaccionantes de ácido p-toluensulfónico, hasta la separación de 16 ml. de agua; se neutraliza, se filtra y se procede a la separación del disolvente (benceno), así como el exceso de acroleína. El residuo se destila a presión reducida.

El producto así obtenido se somete a varias rectificaciones en columna de anillos Fensken hasta la obtención de un producto de olor agradable que destila a 130°C y 708 mm. de Hg.

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 55,01	%C= 55,03
%H= 8,04	%H= 8,05

SINTESIS DEL 2-ETIL 5,5' DIHIDROXIMETIL 1,3 DIOXANO (V).- (12)

Se calentaron en un matraz de 500 ml. de capacidad, provisto de agitación mecánica y refrigerante de reflujo, 400 gr. de pentaeritrita (2,9 moles), 169 gr. (2,9 moles) de propionaldehido

y 20 cc. de ClH concentrado. Tras 10 horas de reflujo se dejó enfriar y se neutralizó, cuando la temperatura era próxima a la ambiente. Se filtró y se extrajo con benceno caliente; se evaporó el benceno y se procedió a su destilación a una presión de 0,5 mm. de Hg obteniéndose dos fracciones:

1^a fracción a 95-97°C. correspondiente al diacetal.

2^a fracción a 118-120 °C. Correspondiente al monoacetal.

La fracción correspondiente al monoacetal después de varias cristalizaciones en benceno caliente dió un punto de fusión de 69°C.

Análisis de Carbono e Hidrógeno

TEORICO

%C= 54,54

%H= 9,09

HALLADO

%C= 54,60

%H= 9,11

PREPARACION DEL 2-VINIL 5,5'-DIHIDROXIMETIL-1,3-DIOXANO (VI)

En un matraz de tres bocas de 500 ml. de capacidad, equipado con un agitador y una columna de reflujo, se introdujeron 200 gr. de pentaeritrita (1,44 moles), 200 ml. de acroleína

(2 moles) y 1,8 gr. de ácido p-toluensulfónico (pH=2,5-2,6).
Tras 8 horas de reflujo y una temperatura que oscilaba entre 55 y 57°C se cortó la calefacción, y cuando la temperatura del matraz era prácticamente la ambiente, se neutralizó su contenido con OCa, continuandose la agitación durante algunos minutos. Tras filtrar la solución y extraer con cloroformo la parte de producto que pudiera quedar aglomerada en la pentaeritrita no reaccionante, se llevó a un rotavapor, eliminandose el cloroformo, el agua de reacción, así como la parte de acroleína que quedó sin reaccionar; se obtuvo un residuo blanco que se destiló a presión reducida bajo nitrógeno.

La destilación del residuo blanco dió el siguiente resultado.

A 0,3 mm. Hg.

1^a fracción. entre 90-100°C..60 gr. correspondiente al diacetal.

2^a fracción entre 102-129°C. 6 gr.

3^a fracción entre 129-132°C. 45 gr. correspondiente al monoacetal.

Esta tercera fracción se recristalizó tres veces, dando un punto de fusión de 80-80,5°C. El análisis elemental fué el siguiente:

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 55,24	%C= 55,16
%H= 7,85	%H= 8,04

SINTESIS DEL 3,9-DIETIL-2,4,8,10-TETRACXASPIRO 5,5' UNDECANO (VII)

En un reactor de características similares al anterior, equipado con un separador de fases y refrigerante de reflujo se pusieron 200 gr. de pentaeritrita (1,47 moles), 170,5 gr. (2,94 moles) de propionaldehido, 4 gr. de ácido p-toluensulfónico, y 250 ml. de benceno. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 8 horas, al cabo de las cuales se neutralizó, filtró y destiló a presión reducida de 0,1 mm. de Hg. destilando el diacetal entre 70 y 72°C. El producto se recristalizó en benceno.

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 61,11	%C= 61,20
%H= 9,25	%H= 9,3

SINTESIS DEL 2,2-DIMETIL 1,3-DICLORO (VIII)

En un matraz de 100 ml. de capacidad equipado con calefacción y agitación, columna de fraccionamiento y separador de fases con refrigerante de reflujo, se introdujeron 112 ml. de etilenglicol, 220 ml. de acetona, 110 ml. de cloruro de metileno y 2,5 gr. de ácido p-toluensulfónico; después de 36 horas de calentar a reflujo la mezcla de reacción, sólo se obtuvieron 23 ml. de agua de los 36 teóricos que habían de obtenerse para un rendimiento del 100%.

A continuación se neutraliza con Ca , se filtra y rectifica con columna de anillos Fenske. Se recoge la fracción entre $85-91^{\circ}\text{C}$, la cual se somete nuevamente a rectificación. A 91°C (705 mm. de Hg) destila el 85% del producto, presentando el siguiente análisis.

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 58,82	%C= 58,80
%H= 9,80	%H= 9,82

3,3-DIETOXI-PROPENO-1 (ACETAL ETILICO DE LA ACROLEINA) (IX)

En un matraz de 1 litro provisto de dos bocas y unido a una de ellas un separador de fases y un refrigerante, se adicionaron 450 ml. de pentano, 60,5 ml. (1,08 moles) de acroleína y 94 ml. (2 moles) de alcohol etílico. Con la ayuda de un agitador magnético provisto de calefacción, se homogeniza la mezcla, calentando suavemente hasta alcanzar un reflujo conveniente. A continuación, se va añadiendo ácido p-toluensulfónico en cantidades del orden del mg., esperando entre adición y adición a que la separación de agua en el separador de fases cese. La reacción se da por terminada una vez separados 26,5 ml. de agua.

La cantidad total añadida de catalizador (ácido p-toluen-sulfónico) depende del estado de pureza de los diferentes componentes de la reacción, llegandose a cantidades del orden de 2-3 mg. para purzas de partida elevadas. Trabajando de esta forma, esto es, añadiendo la cantidad mínima de catalizador para que la reacción tenga lugar, se evitan las ras reacciones del doble enlace vinílico de la acroleína, alcanzandose rendimientos del orden del 90%.

Una vez fría la mezcla de reacción, se añaden 5 gr. de carbonato de cobre, dejandola bajo agitación durante 15 minutos.

A continuación el producto crudo de reacción, una vez filtrado, se destila a vacío, seguido de sucesivas rectificaciones en columna rellena de anillos Fenske hasta que las impurezas fueron prácticamente eliminadas.

Constantes físicas del acetal etílico de la acroleína:

Punto de ebullición °C
a 91 mm 63
a 10 mm 30

Indice de refracción a 20°C 1,4015

Análisis de Carbono e Hidrógeno

<u>TEORICO</u>	<u>HALLADO</u>
%C= 64,61	%C= 64,63
%H= 10,76	%H= 10,80

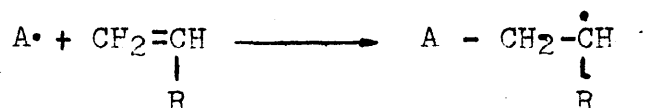
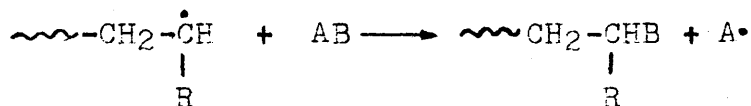
- B -

ASPECTOS CINETICOS SOBRE LA TRANSFERENCIA DE CADENA

Quando se añade una sustancia a un monómero vinílico, aquella puede actuar en la polimerización via radical de las siguientes formas: a) como nuevo diluyente sin otro tipo de interacción, b) iniciando o catalizando la reacción, observable por un aumento de la velocidad total de polimerización, c) como retardador, haciendo más pequeña la velocidad de reacción, d) como inhibidor, originando la paralización del proceso de polimerización y e) como agente transferidor de cadena, en cuyo caso el efecto principal observable es el del descenso acusado del peso molecular del polímero vinílico obtenido.

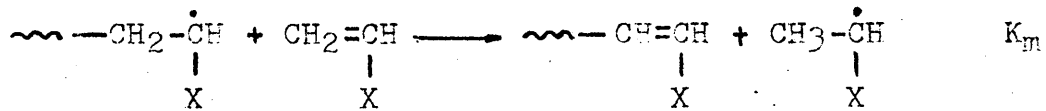
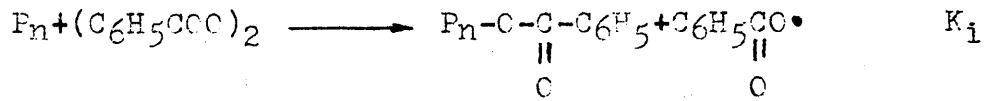
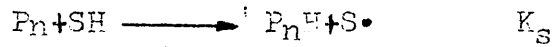
Quando ocurre el caso e) la sustancia presente en la polimerización contiene un átomo de hidrógeno u otro grupo lábil que fácilmente se transfiere al radical polímero en crecimiento, que

termina así su actividad, apareciendo un centro radical en la molécula del agente transferidor.



La velocidad de polimerización en cambio, si el radical A \cdot tiene una actividad similar al radical polímero, apenas se modifica dado que, dicha velocidad es proporcional a la concentración de radicales existentes, y ésta no varía por el proceso de transferencia.

La sustancia transferidora puede ser un disolvente, el propio monómero, el iniciador, el polímero que se va formando e incluso alguna sustancia especial añadida a propósito para rebajar el peso molecular del polímero. El esquema sencillo correspondiente a cada uno de los casos mencionados es el siguiente:



El primero representa la transferencia al disolvente; el segundo, al iniciador y el tercero, al propio monómero. P_n representa un radical de grado de polimerización n .

Si los nuevos radicales producidos presentan una reactividad parecida a la de los radicales polímeros, la velocidad de polimerización permanecerá prácticamente constante.

Considerando un estado estacionario (constancia en la concentración de radicales) el peso molecular del polímero formado vendrá dado por la expresión siguiente:

$$\overline{PD} = \frac{dM}{dt} / \frac{d(\text{Polímero})}{dt} \quad \text{esto es,}$$

$$\overline{PD} = \frac{\text{velocidad de polimerización}}{\text{velocidad de formación de polímero}}$$

La velocidad de polimerización R_p es igual a $K_p \cdot (M)(P)$ y la velocidad de formación de polímero vendrá dada por la suma de las velocidades relativas a cada uno de los procesos que conducen al polímero inerte, a saber: velocidad de terminación normal $R_t = K_t(P)^2$, más velocidad de transferencia con el monómero $K_m(P)(M)$, más velocidad de transferencia con el iniciador $K_i(P)(I)$ más velocidad de transferencia con el disolvente $K_s(P)(S)$.

Así pues el grado de polimerización vendrá dado por la siguiente expresión:

$$\bar{P}_D = \frac{K_p(M)(P)}{K_t(P)^2 + K_m(P)(M) + K_i(P)(I) + K_s(P)(S)}$$

tomando la inversa de grado de polimerización tendremos:

$$\frac{1}{\bar{P}_D} = \frac{K_m}{K_p} + \frac{K_s(S)}{K_p(M)} + \frac{K_t \cdot R_p}{K_p^2(M)^2} + \frac{K_I}{K_p} \cdot \frac{(I)}{(M)}$$

Los cocientes $\frac{K_m}{K_p}$, $\frac{K_s}{K_p}$ y $\frac{K_I}{K_p}$ reciben el nombre de constantes de transferencia al monómero, al disolvente y al iniciador, respectivamente, representándose por C_M , C_S y C_I .

Si la polimerización se realiza en ausencia de iniciador, el cuarto sumando del segundo miembro de la expresión anterior se hace igual a cero, quedando ésta de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\overline{PD}} = \frac{K_m}{K_p} + \frac{K_t R_p}{K_p^2 (M)^2} + \frac{K_s}{K_p} \cdot \frac{(S)}{(M)}$$

En la polimerización térmica se suele cumplir que $R_p \propto (M)^2$ en cuyo caso el segundo sumando de la expresión será una constante, pudiéndose escribir la misma de la forma siguiente:

$$\frac{1}{\overline{PD}} = \frac{1}{(\overline{PD})_0} + \frac{K_s}{K_p} \cdot \frac{(S)}{(M)}$$

en la que $\frac{1}{(\overline{PD})_0}$ representa el recíproco del grado de polimerización en ausencia de disolvente. A partir de dicha ecuación se puede fácilmente calcular C_S de la pendiente de la recta obtenida

al representar los valores de $\frac{1}{\overline{PD}}$ frente a $\frac{(S)}{(M)}$.

En general, un aumento de la temperatura disminuye el peso molecular del polímero producido, independientemente de que la longitud de cadena sea controlada por la transferencia de cadena, o por la reacción de terminación normal. En el primer caso, el aumento de la constante de transferencia C_s , que se observa experimentalmente con la temperatura, es una medida directa de este coeficiente de temperatura negativo del peso molecular, ya que la reacción de transferencia, de superior energía de activación respecto de la de propagación, es mas afectada por un aumento de temperatura.

$$C_s = \frac{K_s}{K_p} = \frac{A_s}{A_p} \exp: \frac{(E_s - E_p)}{RT}$$

$E_s - E_p$ tiene pues un valor mayor de cero en la mayoría de los casos.

En estudios realizados con mercaptanos (13) como agentes transferidores se ha observado que la energía de activación de la reacción de transferencia puede ser menor que la de propagación. Walling (14) evaluó los coeficientes de velocidad

para la transferencia de n-butilmercaptano en la polimerización de estireno, metacrilato de metilo y acetato de vinilo. La comparación de estos resultados con los de reactividades en copolimerización de los radicales originados con los monómeros señalados sugieren que, las especies iónicas formadas en el estado de transición pueden influenciar la reactividad de dichos reactantes en la transferencia. La existencia de especies iónicas intermedias podría explicar también los valores negativos de la energía de activación cuando se emplean mercaptanos.

C. F. Olaj (15) polimeriza estireno en presencia de CCl_4 y observa que la constante de transferencia depende de la relación molar agente de transferencia monómero, explicando este efecto por la existencia de un complejo de transferencia de carga en el que el CCl_4 es el aceptor y el estireno el dador cuya concentración depende de la relación de los componentes que lo forman.

Parece lógico deducir a través de la bibliografía existente que, cuando no existe asociación o interacción efectiva entre monómero y disolvente transferidor, el comportamiento del proceso de transferencia ocurre dentro de los esquemas y ecuaciones señaladas con carácter general, y que cuando esa asociación existe

la reactividad tanto del monómero como del transferidor pueden ser considerablemente influenciadas pudiendo dar lugar a derivaciones importantes de la teoría general de transferencia, aquí descrita.

- C -

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE TRANSFERENCIA

En el presente capítulo se incluyen los resultados obtenidos en el estudio realizado, a diversas temperaturas, de la transferencia de cadena de los acetales referidos en el capítulo A. Se determinan las constantes de transferencia y se estudian por medio de la RMN las posibles interacciones estireno-acetal. Dicho estudio fue motivado por los valores anómalos de las constantes de transferencia a diversas temperaturas, lo cual nos hizo pensar en la posible formación de complejos de transferencia de carga entre el monómero (estireno) y el acetal correspondiente.

Damos a continuación los resultados correspondientes a las reacciones de polimerización en presencia de transferidor (acetal) y aquellas relativas a la identificación de interacciones monómero-transferidor.

C-1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULO DE CONSTANTES DE TRANSFERENCIA APARENTES.-

En las Tablas II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X y XI, se dan las condiciones de reacción y los resultados experimentales obtenidos en la polimerización de estireno a 70°C en ausencia de transferidor (Tabla II) y con cada uno de los transferidores (acetales) referidos anteriormente.

El valor de K_2 (quinta columna, $l.mol^{-1}.h^{-1}$) corresponde a la constante de segundo orden de la ecuación cinética correspondiente a la polimerización térmica de compuestos vinílicos.

$$R_p = K_2 \cdot (M)^2$$

El valor de K_2 nos permitirá pues, el comparar las velocidades reales de las diversas reacciones realizadas. Este valor como se desprende de las tablas citadas varía considerablemente de unas polimerizaciones a otras en función de la naturaleza del acetal utilizado como transferidor. No resulta fácilmente explicable el aumento de la constante de velocidad al incorporar un

- 1 - 2 ETIL 1,3 DIOXANO
- 2 - 1,3 DIOXANO
- 4 - 2 FENIL 1,3 DIOXANO
- 5 - 3,9 DIETIL 2,4,8,10, TETRAOXASPIRO (5,5) UNDECANO
- 6 - 2 ETIL 5,5 DIHIDROXIETIL 1,3 DIOXANO
- 7 - 2 VINIL 5,5 DIHIDROXIMETIL 1,3 DIOXANO
- 8 - 2,2 DIMETIL 1,3 DIOXOLANO
- 9 - 2 VINIL 1,3 DIOXANO
- 10 - ACETAL ETILICO DE ACROLEINA

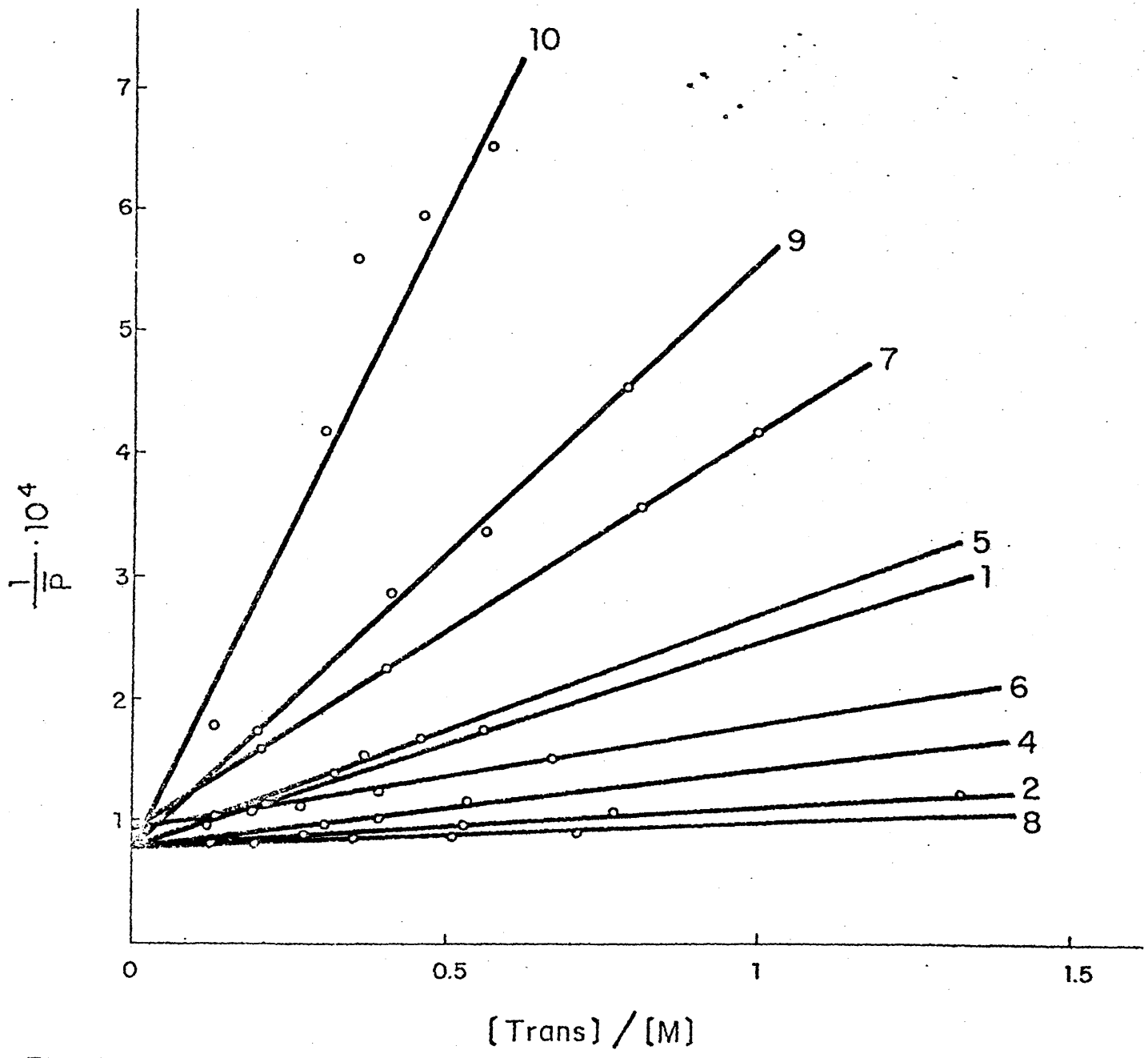


FIG. 1. Representación gráfica de la transferencia de cadena en la polimerización de estireno a 70°C con los compuestos arriba indicados.

acetal cíclico en el sistema de polimerización. En la discusión que se realiza en el último apartado de esta primera parte se tratan todos los aspectos relativos a los procesos de polimerización y de transferencia sobre la base de los resultados experimentales obtenidos.

Las experiencias realizadas a 50 y 100°C se incluyen en las Tablas XII, XIII, XIV, XV, XVI y XVII.

En la gráfica de la figura 1 se representan los valores de $1/PD$ frente a la relación $(Trans)/(Mon.)$ para las polimerizaciones realizadas a 70°C con objeto de obtener el valor de la constante de transferencia C_s a partir de la pendiente de la recta correspondiente, de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{1}{PD} = \frac{1}{(PD)_0} + C_s \frac{(T_r)}{(M)}$$

Los valores obtenidos para las constantes de transferencia (Tabla XVIII) deben considerarse como aparentes, y de interés desde un punto de vista comparativo, ya que no se mantiene, tal como se ha indicado, la relación $R_p/(M)^2$, condición necesaria para que la ecuación anterior se cumpla con carácter general.

- 1 - 2 ETIL 1,3 DIOXANO
- 3 - 3 FENIL 1,3 DIOXANO

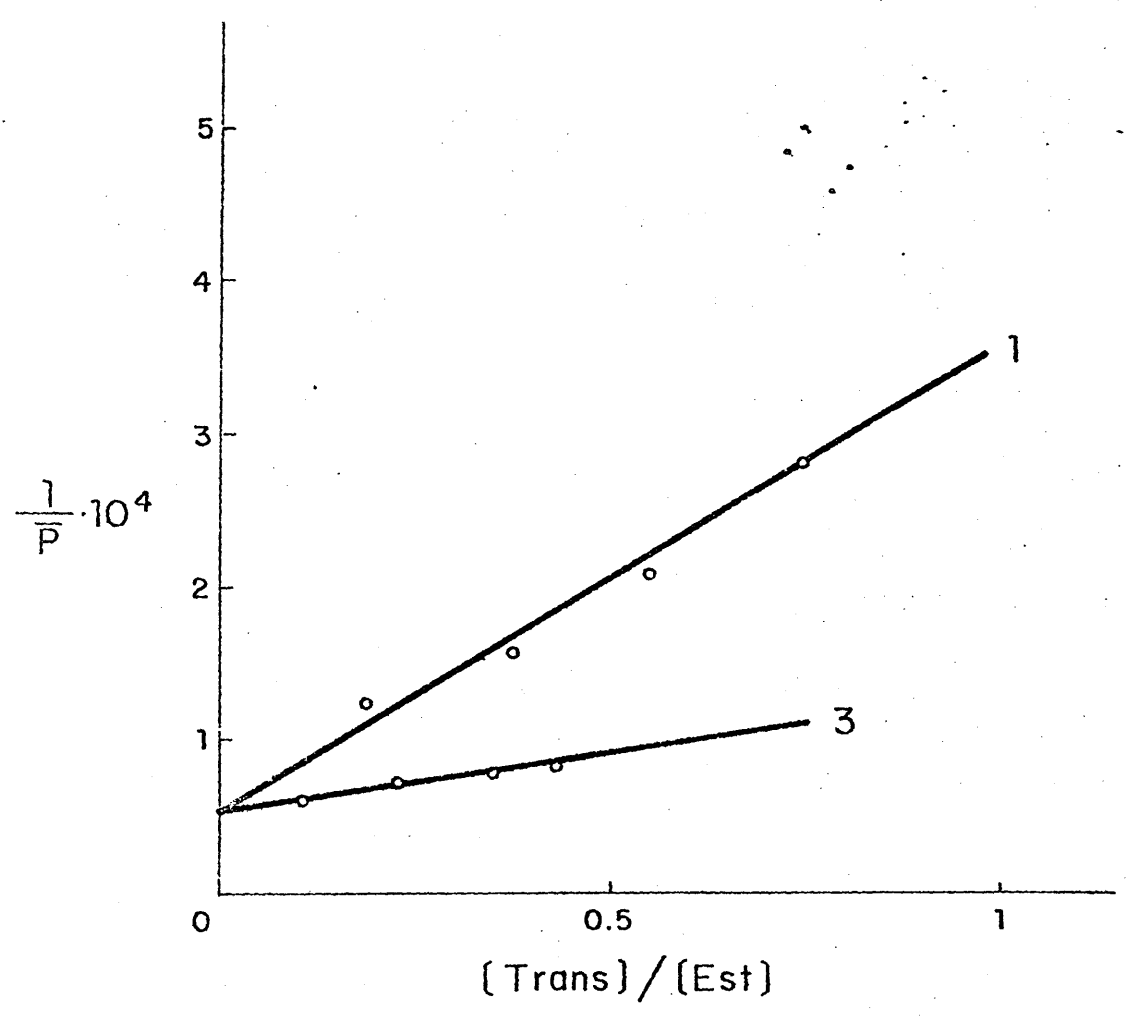


FIG. 2. Representación gráfica de la transferencia de cadena en la polimerización de estireno a 50°C. con los compuestos arriba indicados.

- 1 - 2 ETIL 1,3 DIOXANO
- 2 - 2 FENIL 1,3 DIOXANO

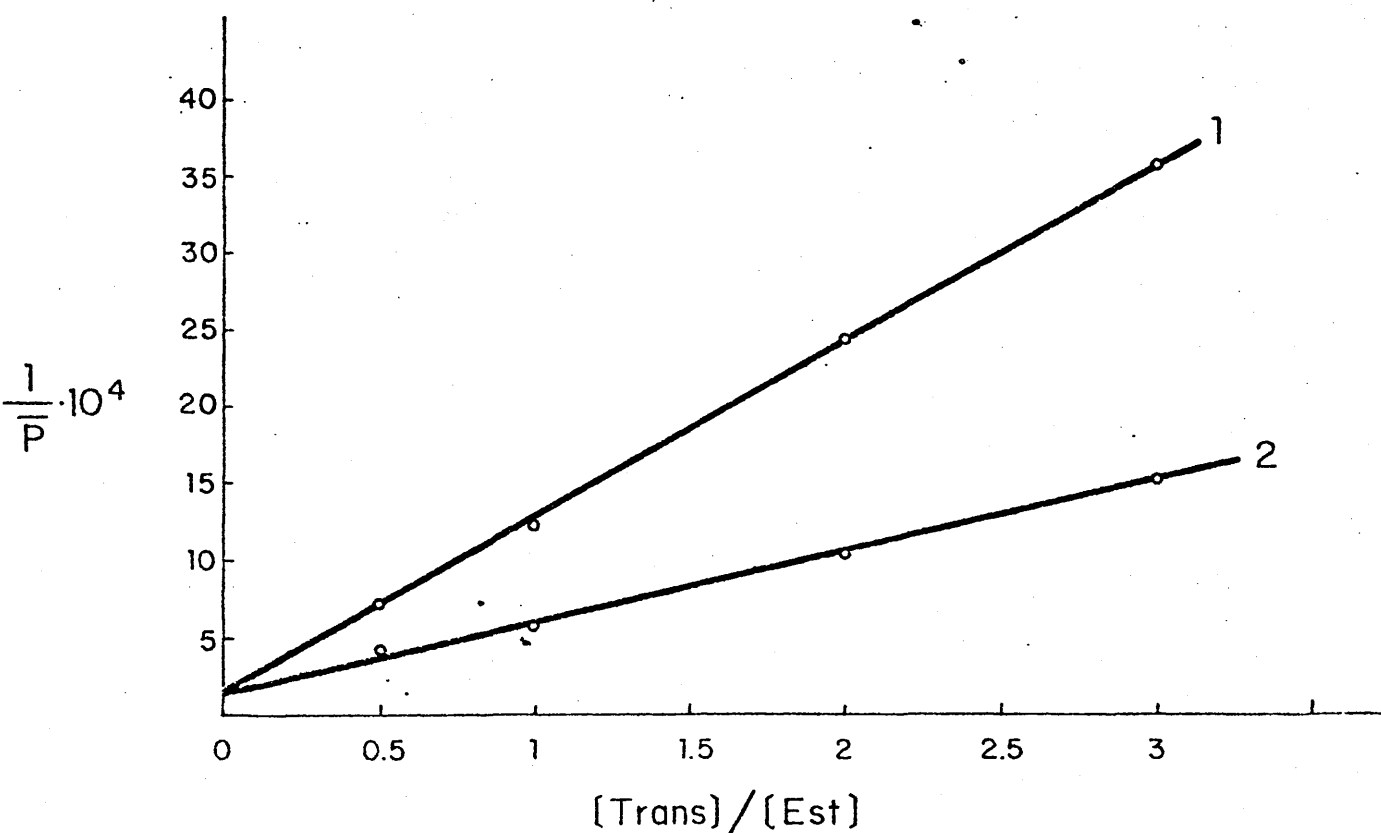


FIG. 3. Representación gráfica de la transferencia de cadena en la polimerización de estireno a 100°C con los compuestos arriba indicados.

Los valores obtenidos para C_s a 50, 70 y 100°C se dan en la Tabla XIX. En las figuras 2 y 3 se representan los correspondientes valores de $1/\overline{PD}$ frente a $(Tr)/(M)$ para las polimerizaciones realizadas a 50 y 100°C.

T A B L A II

CONDICIONES DE REACCIÓN Y RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LA POLIMERIZACIÓN DE METILÉNE BLOQUE A 70°C.

Expe.	Tiempo de Reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$M \cdot W \times 10^{-6}$	$1/PD \cdot 10^4$
0-1	17,8	3,63	2,43	3,18	1,254	0,836
0-2	24,8	5,06	2,47	3,18	1,245	0,836
0-3	30,5	5,48	2,20	3,18	1,245	0,836
0-4	41,9	8,39	2,51	3,18	1,245	0,836
0-5	51,5	11,25	2,82	3,18	1,245	0,836

MW= Peso molecular.

1/PD= Inverso del grado de polimerización.

$[\eta]$ = Viscosidad Intrínseca.

T A B L A III

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-ETIL-1,3-DIOXANO A 70°C

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$1/PD \cdot 10^4$
1-1	0,1913	30,2	6,5	4,18	2,62	0,9543	1,091
1-2	0,3704	30,0	8,5	5,08	2,00	0,6594	1,579
1-3	0,5664	30,0	8,7	5,88	1,85	0,5926	1,757

T A B L A IV

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$1/PD \cdot 10^4$
2-1	0,2682	29	6,61	4,41	3,15	1,228	0,848
2-2	0,5261	29	6,95	4,19	2,85	1,071	0,972
2-3	0,7738	38	9,37	5,04	2,62	0,9543	1,091
2-4	1,3231	44	11,24	5,99	2,41	0,8511	1,223

T A B L A V

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-FENIL-1,3-DICXANO A 70°C

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$MW \cdot 10^{-6}$	$1/PE \cdot 10^7$
4-1	0,1205	72,2	4,89	0,96	3,20	1,255	0,830
4-2	0,3058	144,2	6,90	0,86	2,85	1,071	0,972
4-3	0,3914	161,2	8,41	1,02	2,70	0,9945	1,047
4-4	0,5353	194,2	8,66	1,16	2,40	0,8463	1,230

T A B L A VI

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 3,9-DIETIL-2,4,8,10-TETRAKANTENO-

5,5-UNDECANO A 70°C.

Expe.	(Trans)/(est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$MW \cdot 10^{-6}$	$1/PD \cdot 10^4$
5-1	0,1197	21	7,34	5,30	2,80	1,045	0,997
5-2	0,2051	21	9,17	7,65	2,62	0,9568	1,088
5-3	0,3214	17	9,23	11,01	2,17	0,7396	1,408
5-4	0,4657	17	12,92	18,81	1,89	0,6125	1,700

T A B L A VII

DAIOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO CON 2-ETIL-5,5'-DIHIDROXIMETIL-1,3-DIC-
XANCO A 70°C.

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$MW \times 10^{-6}$	$1/PD \cdot 10^4$
6-1	0,129	238	7,94	-	2,7	0,9945	1,0471
6-2	0,265	144,5	5,91	-	2,6	0,9443	1,1028
6-3	0,391	192,5	6,84	-	2,375	0,8343	1,2482
6-4	0,522	234,5	7,70	-	-	-	-
6-5	0,668	170,5	8,52	-	2,025	0,6707	1,5527

En cada una de estas operaciones se utilizaron 25 ml. de benceno como disolvente, manteniéndose la relación (benceno)/(estireno) constante.

T A B L A VIII

DAIOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-VINIL-5,5'-DIHIDROXIMETIL-1,3-DIOXANO A 70°C.

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reacción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$MW \times 10^{-6}$	$1/DP \cdot 10^4$
7-1	0,2023	162,5	-	-	2	0,6594	1,579
7-2	0,4035	181,0	-	-	1,57	0,4732	2,2007
7-3	-	-	-	-	-	-	-
7-4	0,8129	252,5	-	-	1,107	0,2932	3,5518
7-5	1,008	253,5	-	-	0,987	0,2508	4,1523

En cada una de estas experiencias se utilizaron 25 ml. de benceno como disolvente, manteniéndose la relación (benceno)/(estireno) constante.

T A B L A IX

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2,2-DIMETIL-1,3-DICICLOLANO A 70°C.

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$MW \cdot 10^{-6}$	$1/PD \cdot 10^4$
8-1	0,1873	18	3,35	2,64	3,075	1,18854	0,8762
8-2	0,353	18,25	3,25	2,67	3,05	1,175341	0,886
8-3	0,510	27	3,94	2,72	3,025	1,162163	0,896
8-4	0,709	29,25	4,001	2,76	3,025	1,162163	0,896

T A B L A X

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-VINIL-1,3-DICLORO A 70°C

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$MW \cdot 10^{-6}$	$1/DP \cdot 10^4$
9-1	0,1975	9,5	5,23	8,9	1,825	0,5816	1,790
9-2	0,3951	12,25	6,603	9,26	1,300	0,3655	2,849
9-3	0,5927	12,50	6,948	11,04	1,175	0,3183	3,271
9-4	0,7903	13,0	6,384	11,44	0,925	0,2293	4,541

T A B L A X I

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON EL ACETAL ETILICO DE LA ACRILEINA
A 70°C.

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$MW \cdot 10^{-6}$	$1/[\eta] \cdot 10^4$
10-1	0,147	18,25	16,15	14,6	1,48	0,5982	1,74
10-2	0,295	18,25	19,30	21,1	0,98	0,2481	4,10
10-3	0,442	18,25	22,17	28,8	0,76	0,1752	5,94
10-4	0,590	18,25	20,91	30,23	0,71	0,1595	6,52

T A B L A XII

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN BLOQUE A 50°C.

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	Mw. 10^{-6}	$1/[\text{FDX}] \cdot 10^4$
22-1	0,000	56,25	2,11	0,443	4,5	2,002	0,521

T A B L A XIII

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-ETIL-1,3-DICXANO A 50°C.

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	Mw 10^6	$1/[\text{PD}] \cdot 10^4$
23-1	0,1877	27,5	4,12	2,15	2,39	0,8414	1,23
23-2	0,3741	44,0	6,37	2,48	2,04	0,6775	1,53
23-3	0,5493	70,25	9,13	2,63	1,65	0,5065	2,05
23-4	0,7482	70,25	12,07	4,03	1,31	0,3693	2,81

T A B L A XIV

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-FENIL-1,3-DICXANO A 50°C.

Expe.	(Trans)/(Est)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$1/ED \cdot 10^4$
24-1	0,1057	31,75	2,56	1,10	4	1,704	0,611
24-2	0,2248	34,75	3,34	1,50	3,5	1,419	0,733
24-3	0,3499	50,25	4,41	1,61	3,32	1,320	0,789
24-4	0,4314	69,5	6,41	1,82	3,2	1,255	0,829

T A B L A XV

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN BLOQUE A 100°C.

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	Mwx10 ⁻⁶	1/PD.10 ⁴
11-1	0	3,75	8,03	26,76	2,1	0,7049	1,47

T A B L A XVI

DATOS EXPERIMENTALES SOBRE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-ETIL-1,3-DIOXANO A 100°C

Expe.	(Trans)/(Est.)	Tiempo de reac- ción en horas	% Conversión	$K_2 \cdot 10^4$	$[\eta]$	Mwx10 ⁻⁶	1/PD.10 ⁴
12-1	0,5	3	17,69	124	0,672	0,148	7,03
12-2	1	3	15,80	143	0,445	0,084	12,38
12-3	2	3,5	15,41	187	0,272	0,0428	24,30
12-4	3	4	14,01	187	0,205	0,02910	35,79

T A B L A XVII

DATOS EXPERIMENTALES DE LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO CON 2-fenil-1,3-DIOXANO A 100°C

Exp.	(Trans)/(Est.)	Tiempo reac- cion en horas	% Conversión	$K_2 \times 10^4$	$[\eta]$	MW. 10^{-6}	$1/PD \cdot 10^4$
13-1	0,5	3	-	-	0,97	0,244	4,26
13-2	1	3,2	-	-	0,76	0,175	5,94
13-3	2	3,25	-	-	0,50	0,100	10,41
13-4	3	3	18,70	15,2	0,38	0,069	15,09

T A B L A XVIII

VALORES APARENTES DE LA CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE LOS DI-
VERSOS ACETALES EN LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO A 70°C

<u>Acetal</u>	<u>$\cdot 10^4 \cdot C_S$</u>
2 Etil 1,3-dioxano	1,60
1,3-dioxano	0,262
2-fenil 1,3-dioxano	0,609
3,9-dietil 2,4,8,10 tetraoxaspiro 5,5' undecano	1,85
2 Etil 5,5' dihidroximetil 1,3-dioxano	0,84
2 Vinil 5,5' dihidroximetil 1,3-dioxano	3,18
2,2-dimetil 1,3-dioxolano	0,153
2 Vinil-1,3-dioxano	5,5
Acetal etílico de la acroleína	20,6

T A B L A X I X

VALORES APARENTES DE LA CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DEL 2-ETIL-1,3-DIOXANO Y 2-FENIL-1,3-DIOXANO EN LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO A 50, 70 y 100°C.

Acetal	$10^4 \cdot C_s$
Temperatura de reacción: 50°C	
2-etil-1,3-dioxano	3,05
2-Fenil-1,3-dioxano	0,71
Temperatura de reacción 70°C	
2-etil-1,3-dioxano	1,60
2-fenil-1,3-dioxano	0,61
Temperatura de reacción 100°C.	
2-etil-1,3-dioxano	11,56
2-fenil-1,3-dioxano	4,91

EXPERIMENTAL

MATERIALES

La síntesis y purificación de estos materiales fue descrita anteriormente.

TECNICA OPERATORIA DE POLIMERIZACION

Las reacciones de estireno con cada uno de los transferidores se llevaron a cabo en reactores cilindricos cerrados a la llama.

La forma de operar fue la siguiente: Se destilan monómero y transferidor en línea de alto vacío mediante el desequilibrio térmico creado con aire líquido. Una vez que se han introducido las cantidades deseadas de cada uno de ellos, se procede a cerrar a la llama por su estrechamiento los reactores cilindricos utilizados. A continuación se atemperan y se llevan a un baño de aceite termostatzado a la temperatura deseada.

Cuando ha transcurrido el tiempo requerido se procede a la apertura de las ampollas, precipitandose su contenido sobre meta-

nol. Una vez secado el polímero mediante vacío y calor, hasta que dos pesadas consecutivas coincidan, se procede a su disolución en benceno y reprecipitación en metanol. Esta operación se realiza tres veces, con objeto de eliminar las trazas de estireno monómero y del transferidor empleado en cada caso. El polímero se seca a 50°C y vacío durante 48 horas.

VISCOSIMETRIAS

Las viscosidades intrínsecas se determinaron en un viscosímetro capilar tipo UBBELHODE, a la temperatura de 25°C, y empleando benceno como disolvente.

El peso molecular se obtuvo a partir de la ecuación de Mark-Houwink $[\eta] = KM^a$ en la que K y a son constantes que dependen de la temperatura, tipo de disolvente empleado, y naturaleza del polímero objeto de estudio. Los valores de estas constantes a 25°C y empleando benceno son los siguientes:

$$K \times 10^5 \text{ dl/gr} = 11,3$$

$$a = 0,73$$

POLIESTIRENO A 70°C

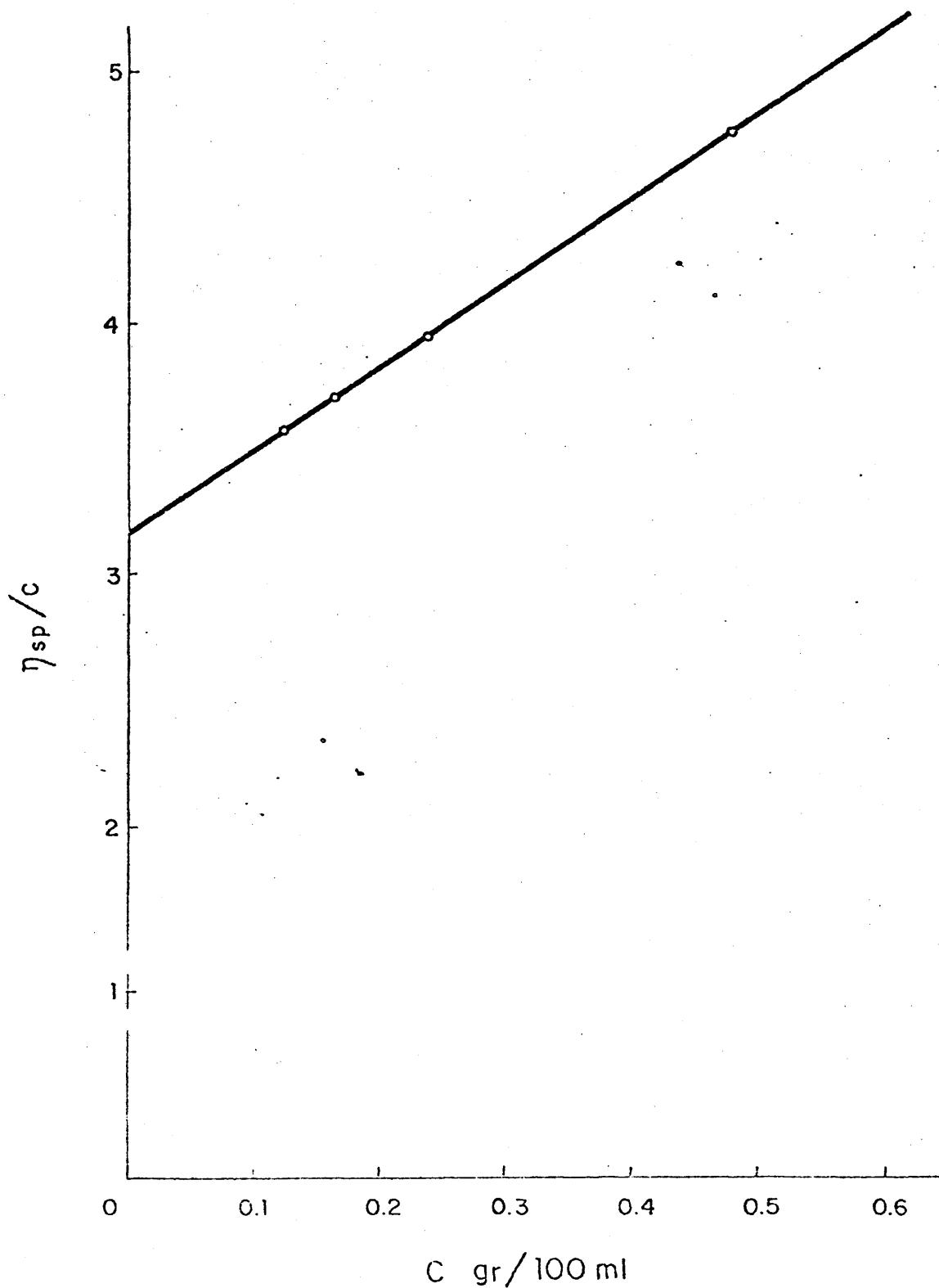


FIG. 4. Viscosidad intrínseca del poliestireno a 70°C.

ESTIRENO - 2 ETIL 1,3 DIOXANO
70°C

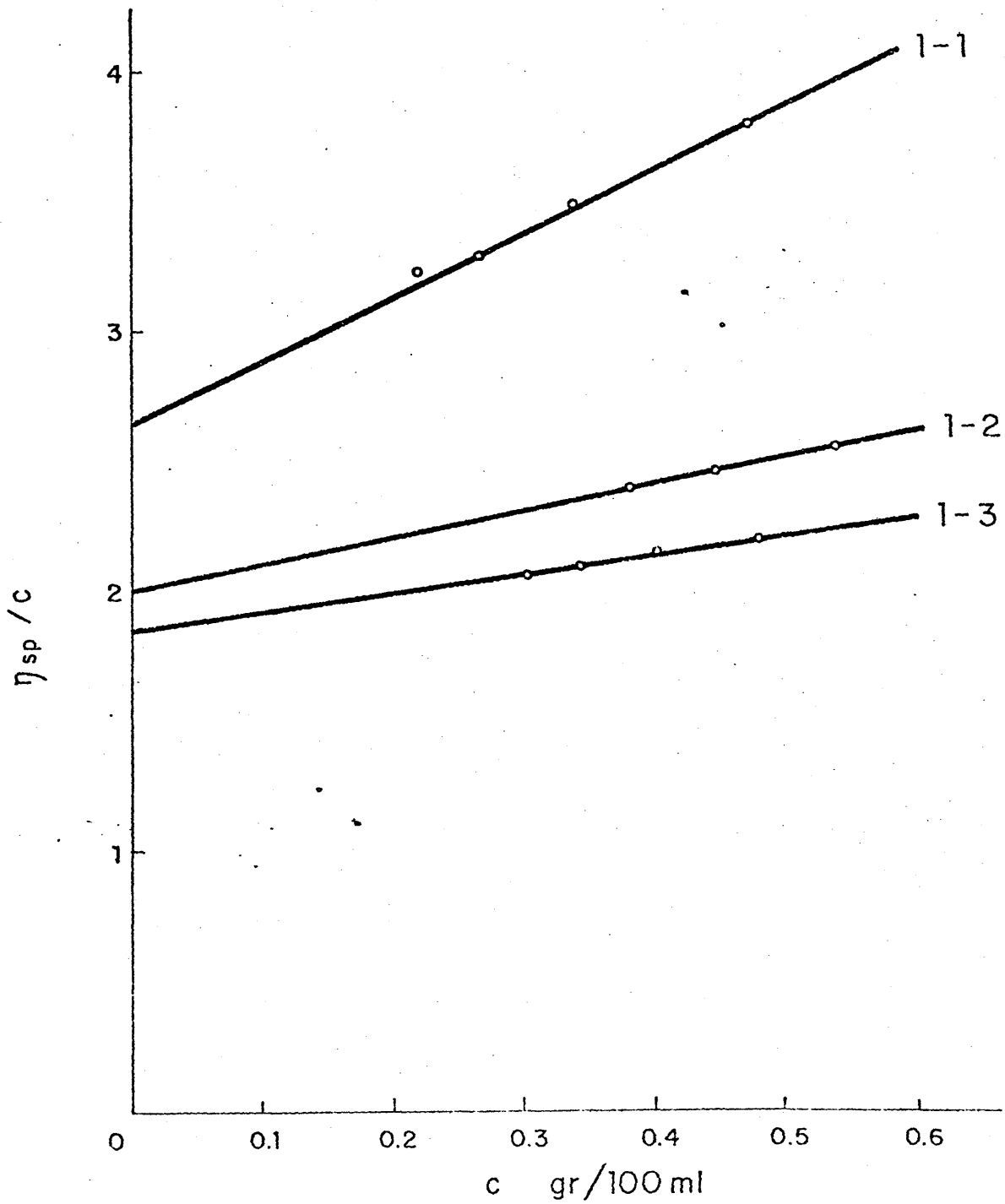


FIG. 5. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - 1,3 DIOXANO
70°C

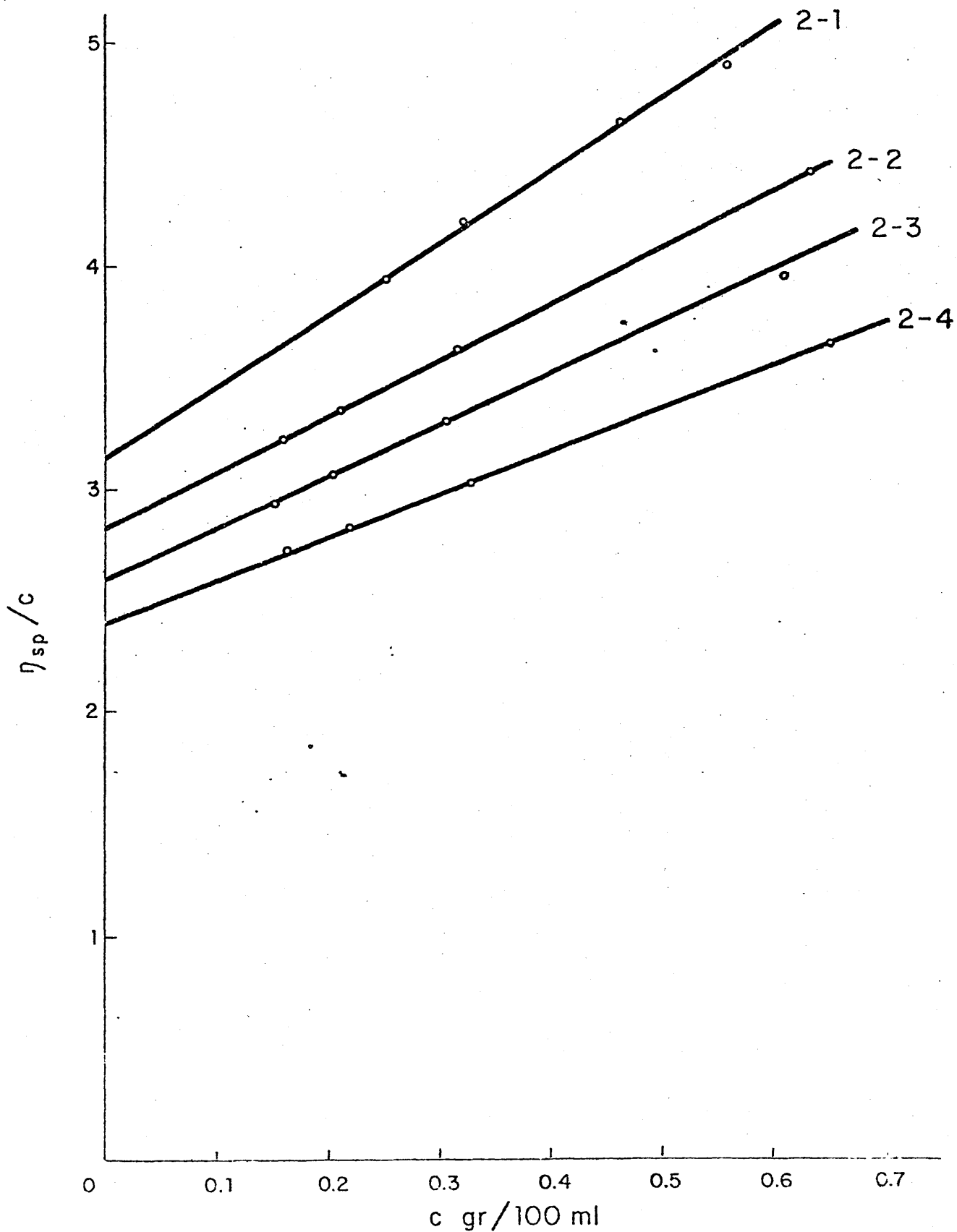


FIG. 6. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - 2 FENIL 1,3 DIOXANO
70°C

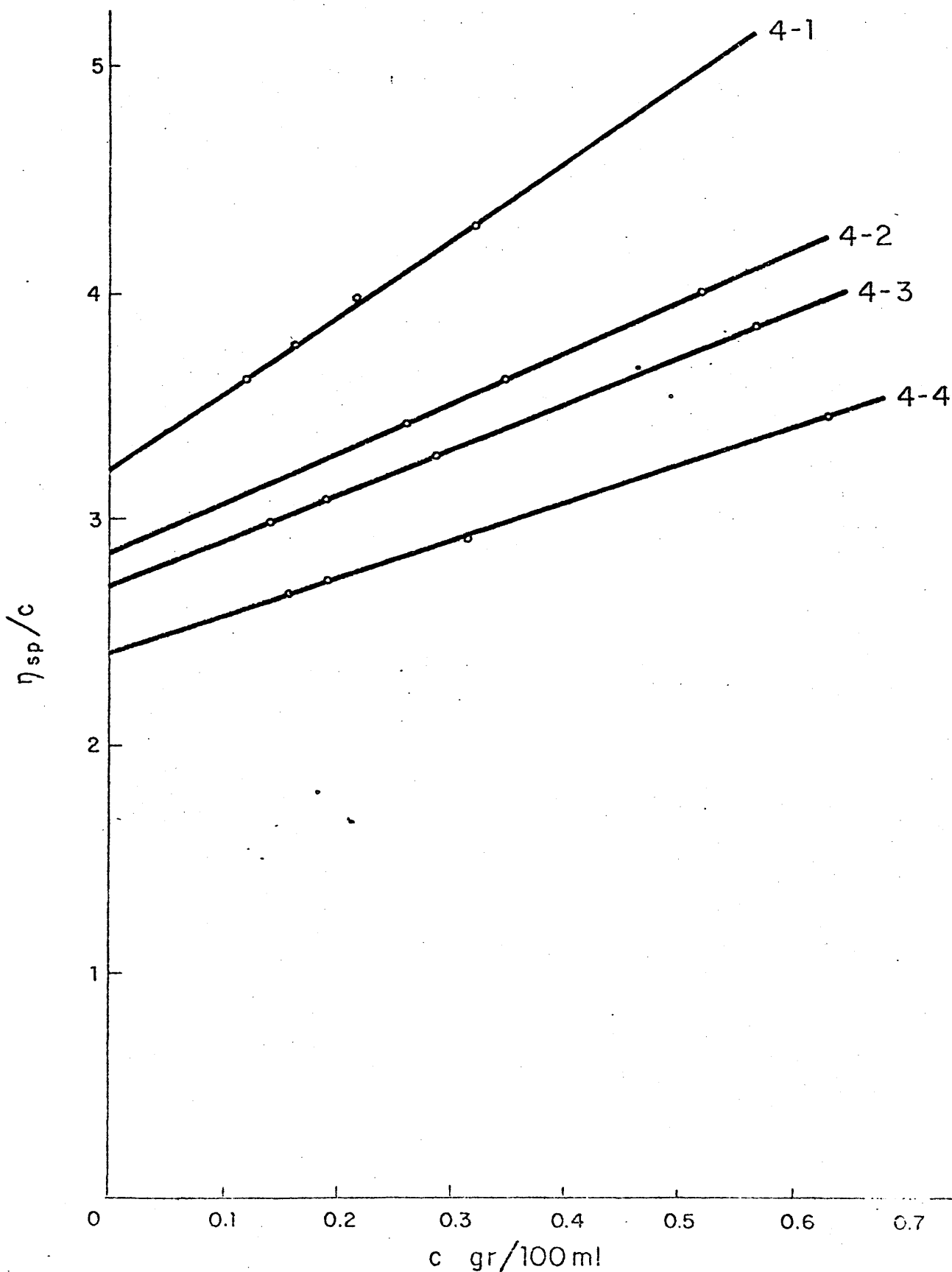


FIG. 7. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - DIALILIDEN HIDROGENADA
70°C

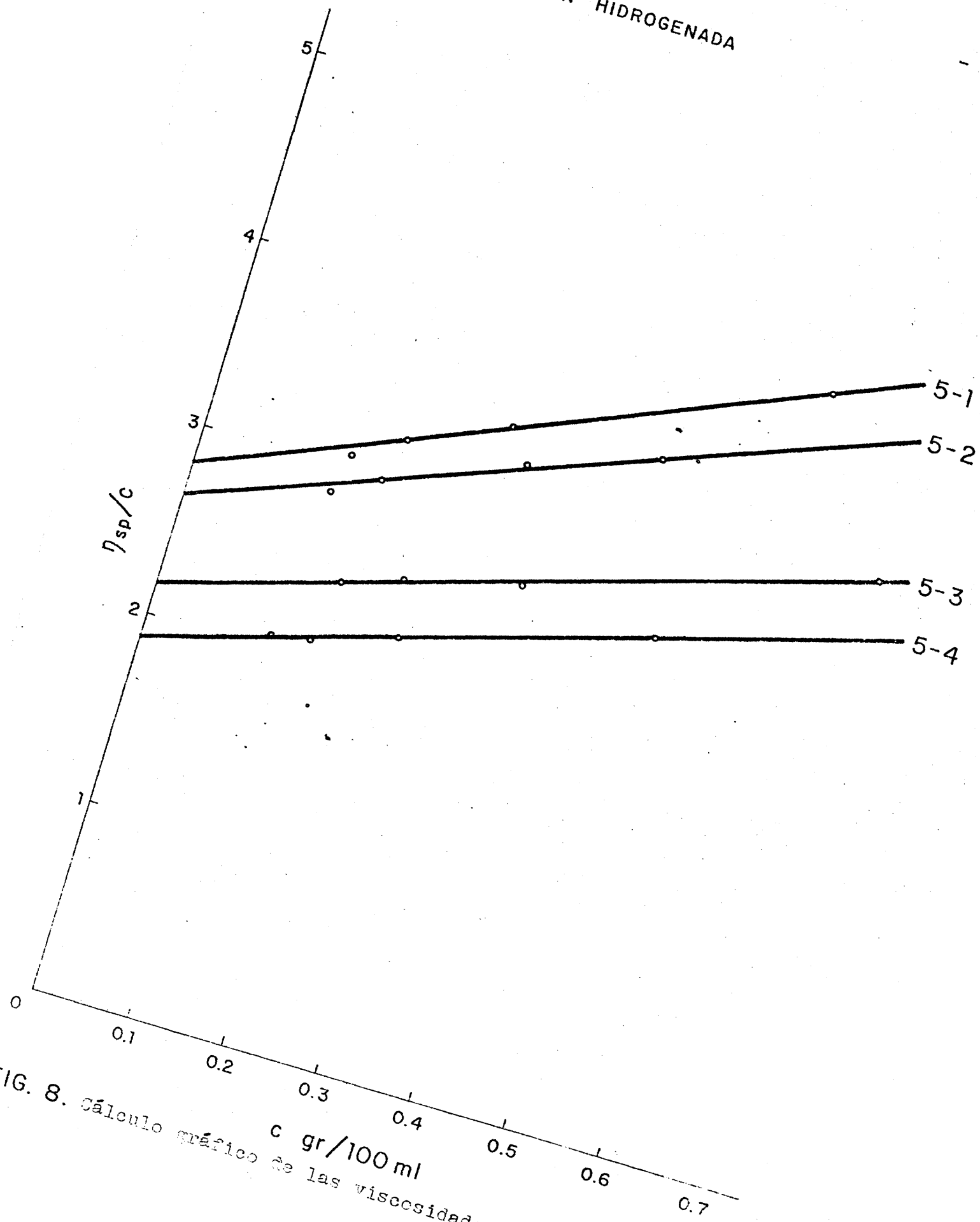


FIG. 8. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - MONOALILIDEN HIDROGENADA
70°C

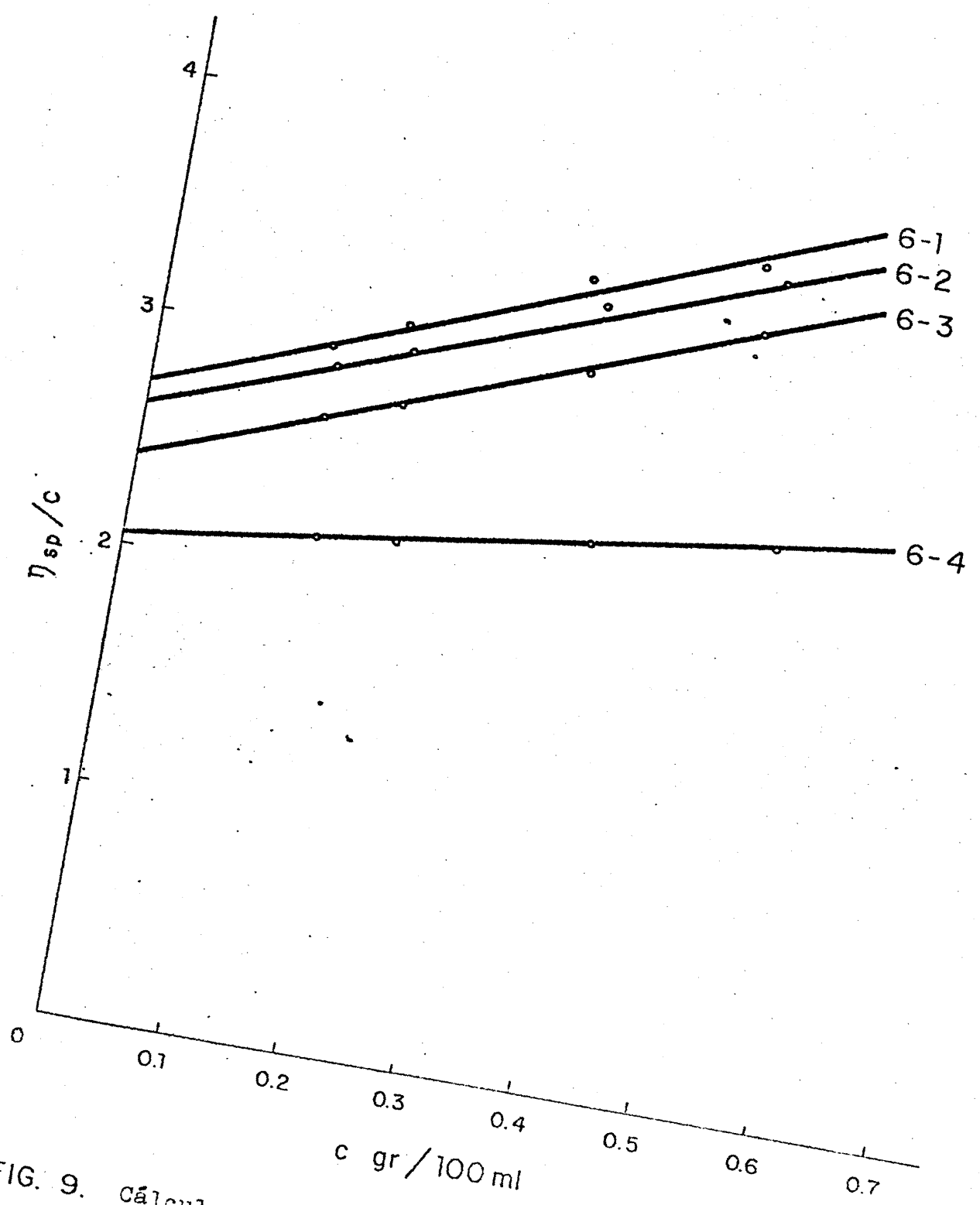


FIG. 9. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - MONOALILIDENPENTAERITRITA
70°C

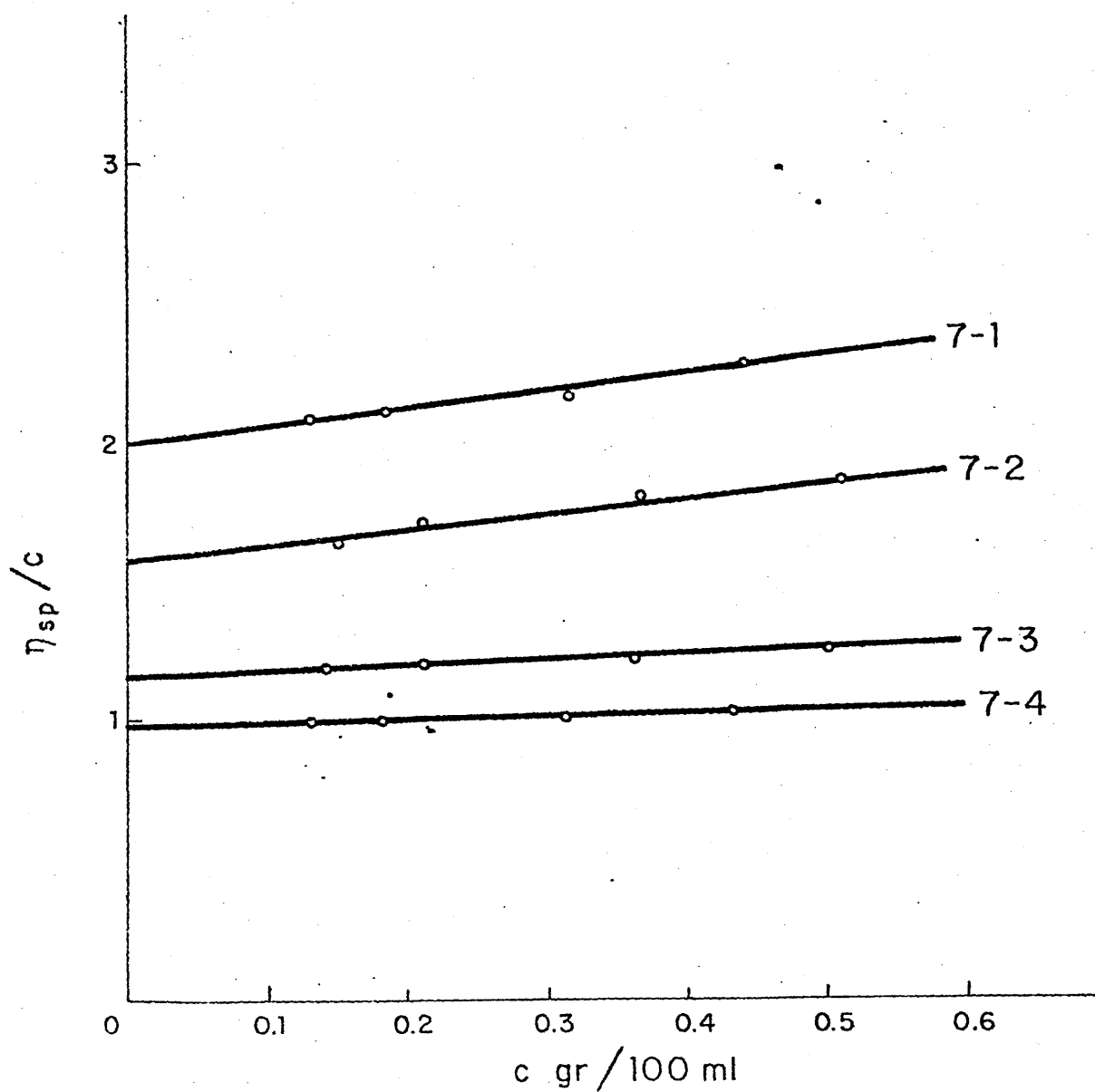


FIG. 10. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - DIMETILDIOXOLANO
70°C

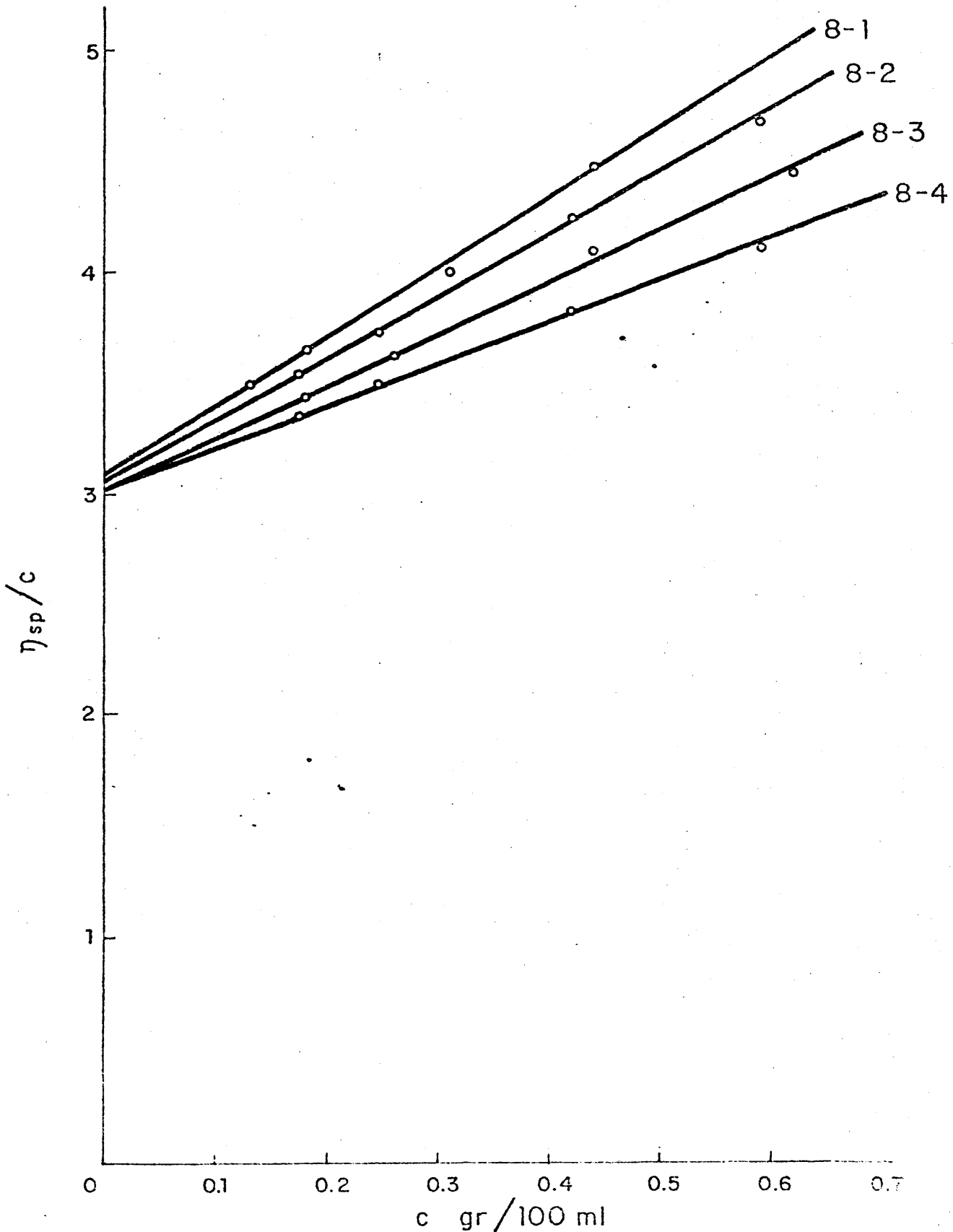


FIG. 11. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - 2 VINIL 1,3 DIOXANO
70°C

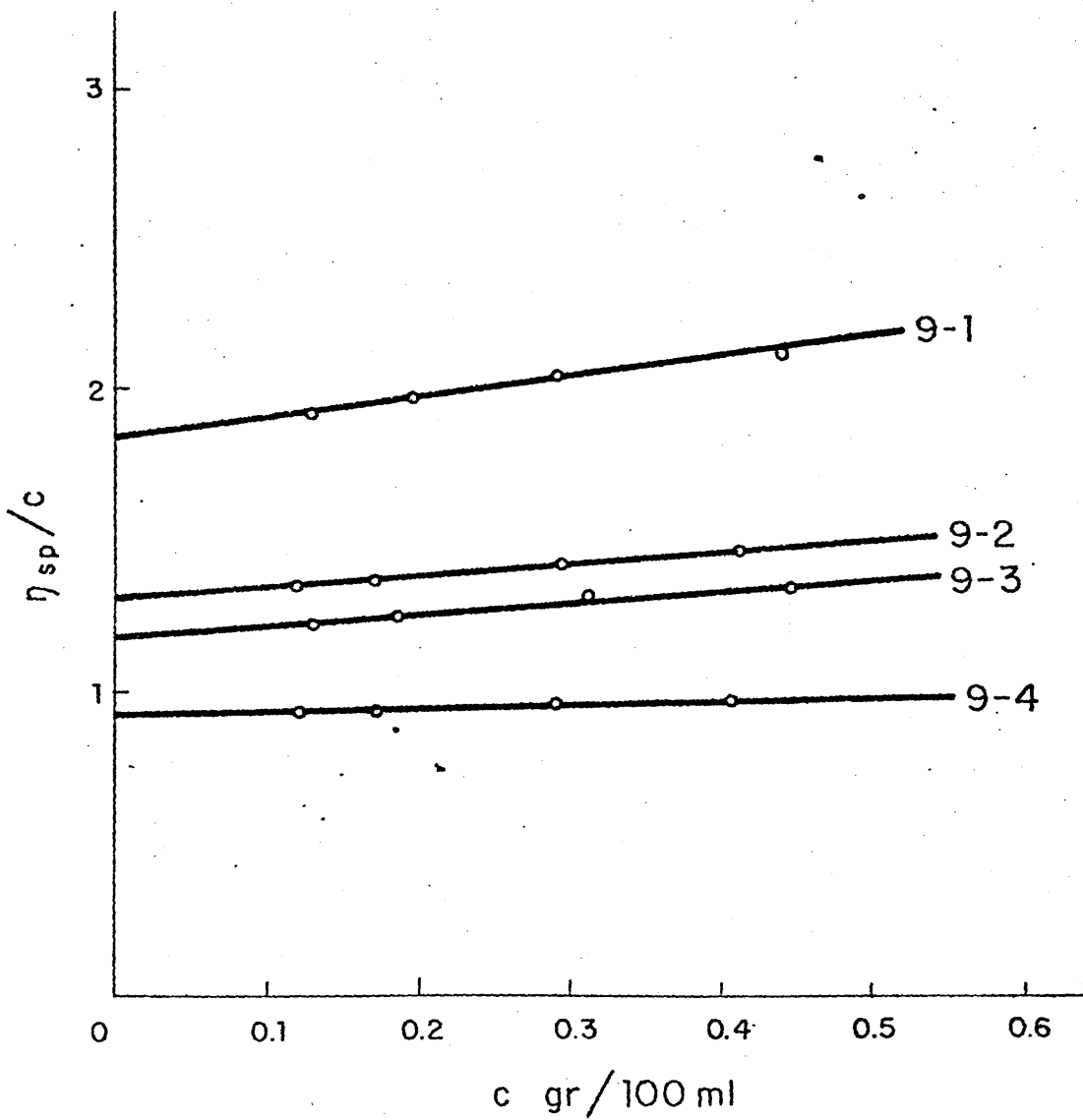


FIG. 12. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

ESTIRENO - ACETAL ETILICO DE ACROLEINA
70°C

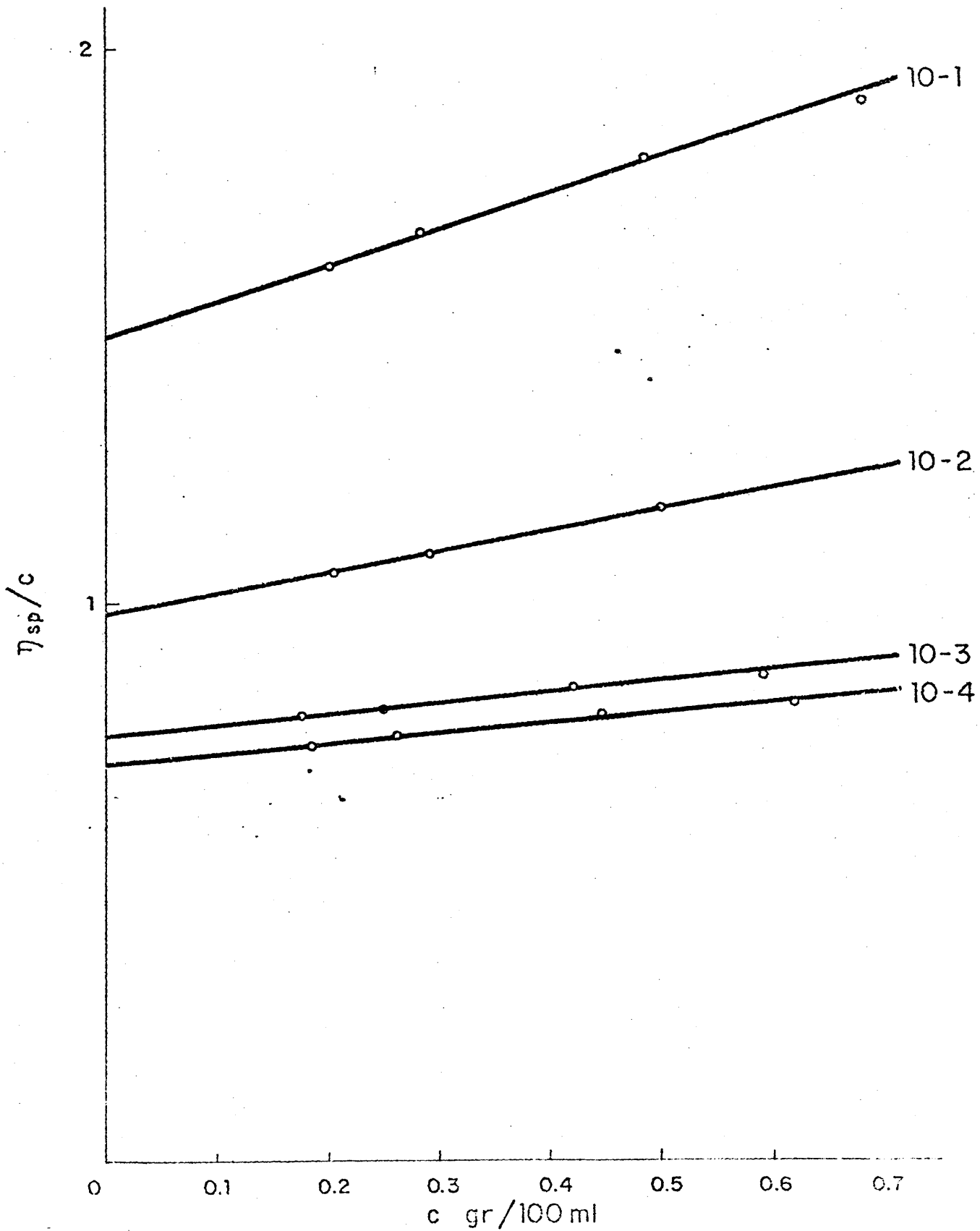


FIG. 13. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 70°C.

POLIESTIRENO
50°C

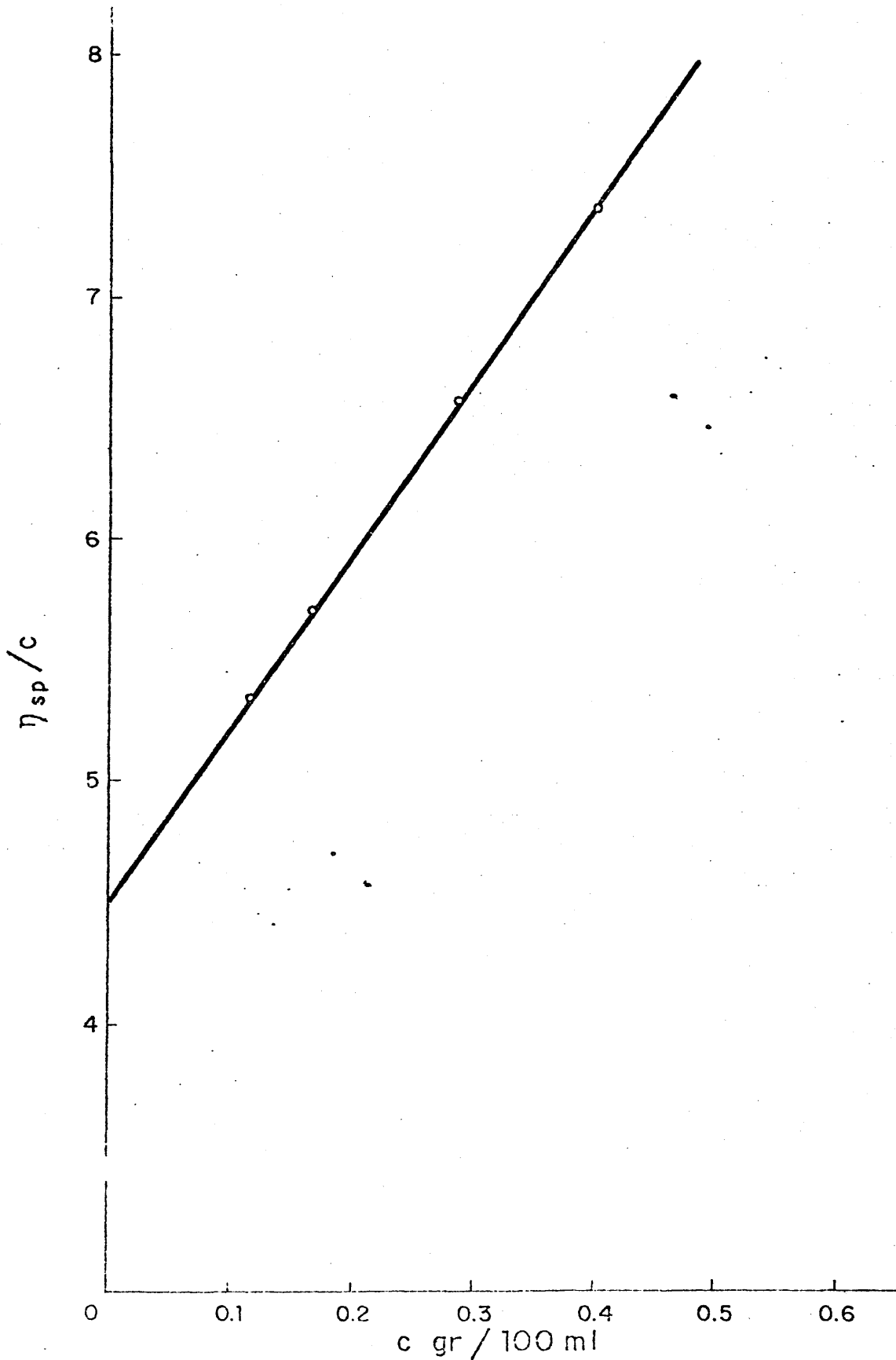


FIG. 14 Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 50°C.

ESTIRENO - 2 ETIL 1,3 DIOXANO
50°C

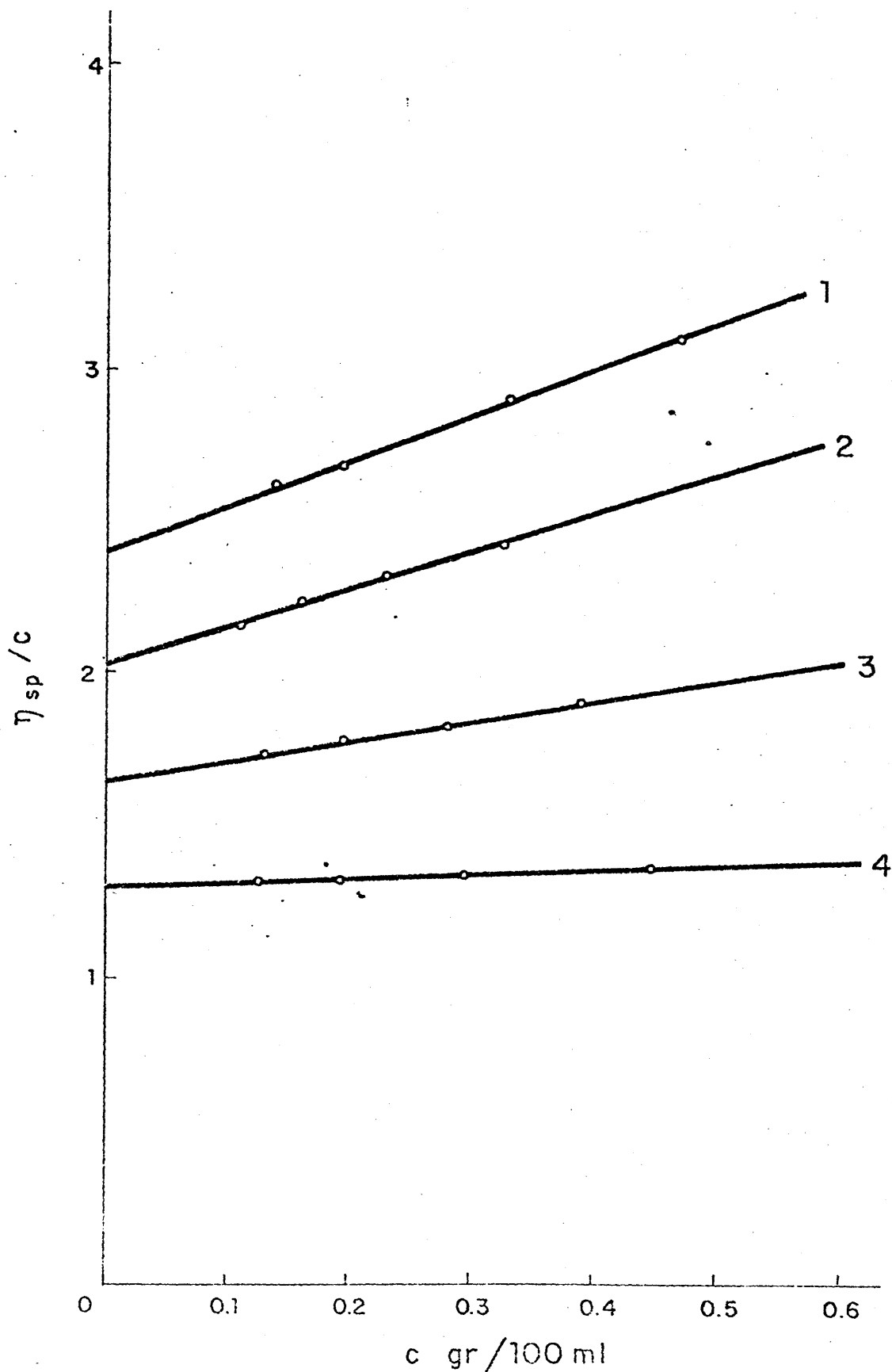


FIG. 15 Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 50°C.

ESTIRENO - 2 FENIL 1,3 DIOXANO
50°C

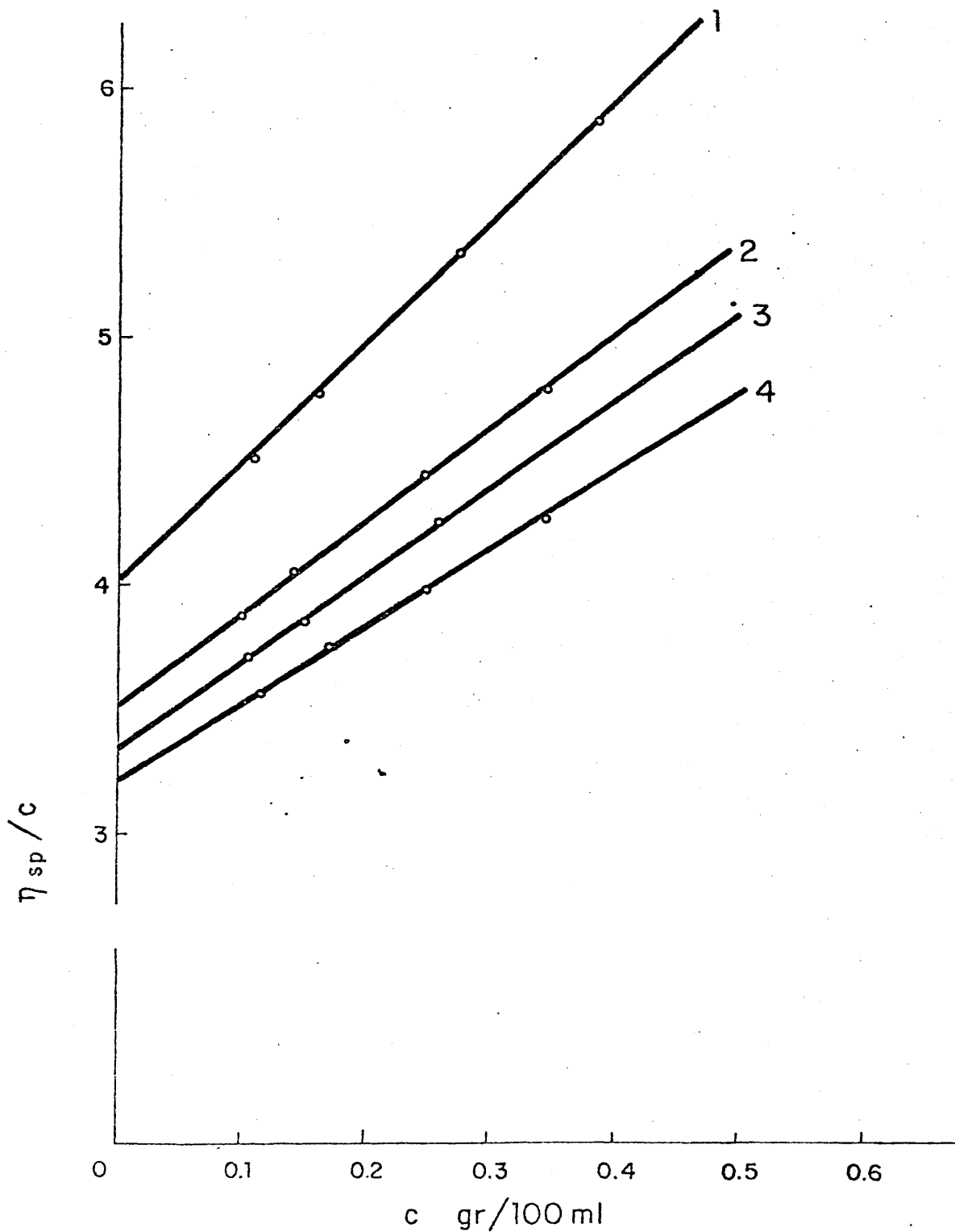


FIG. 16. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 50°C.

POLIESTIRENO
100°C

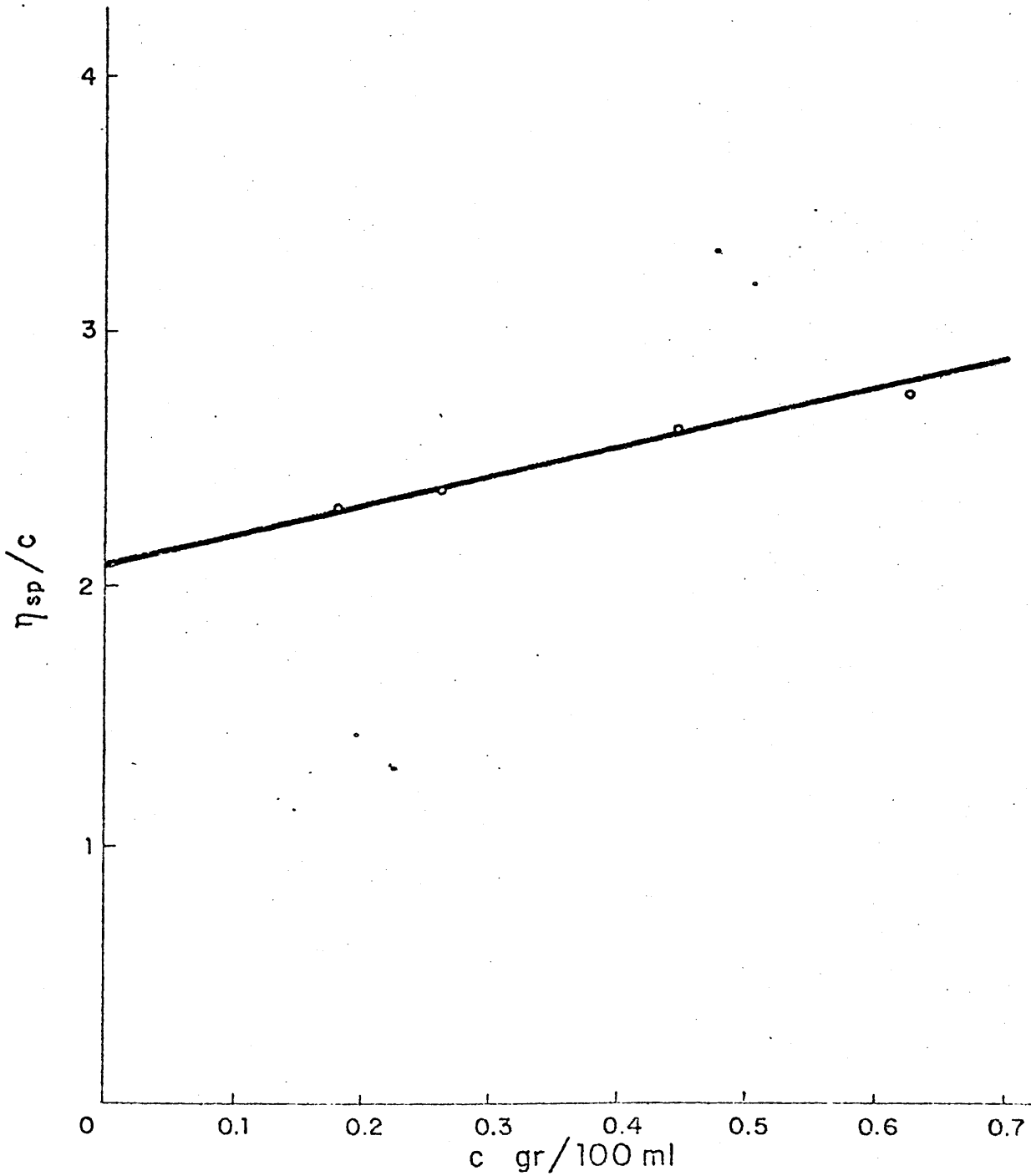


FIG. 17. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 100°C.

ESTIRENO - 2 ETIL 1,3 DIOXANO
100° C

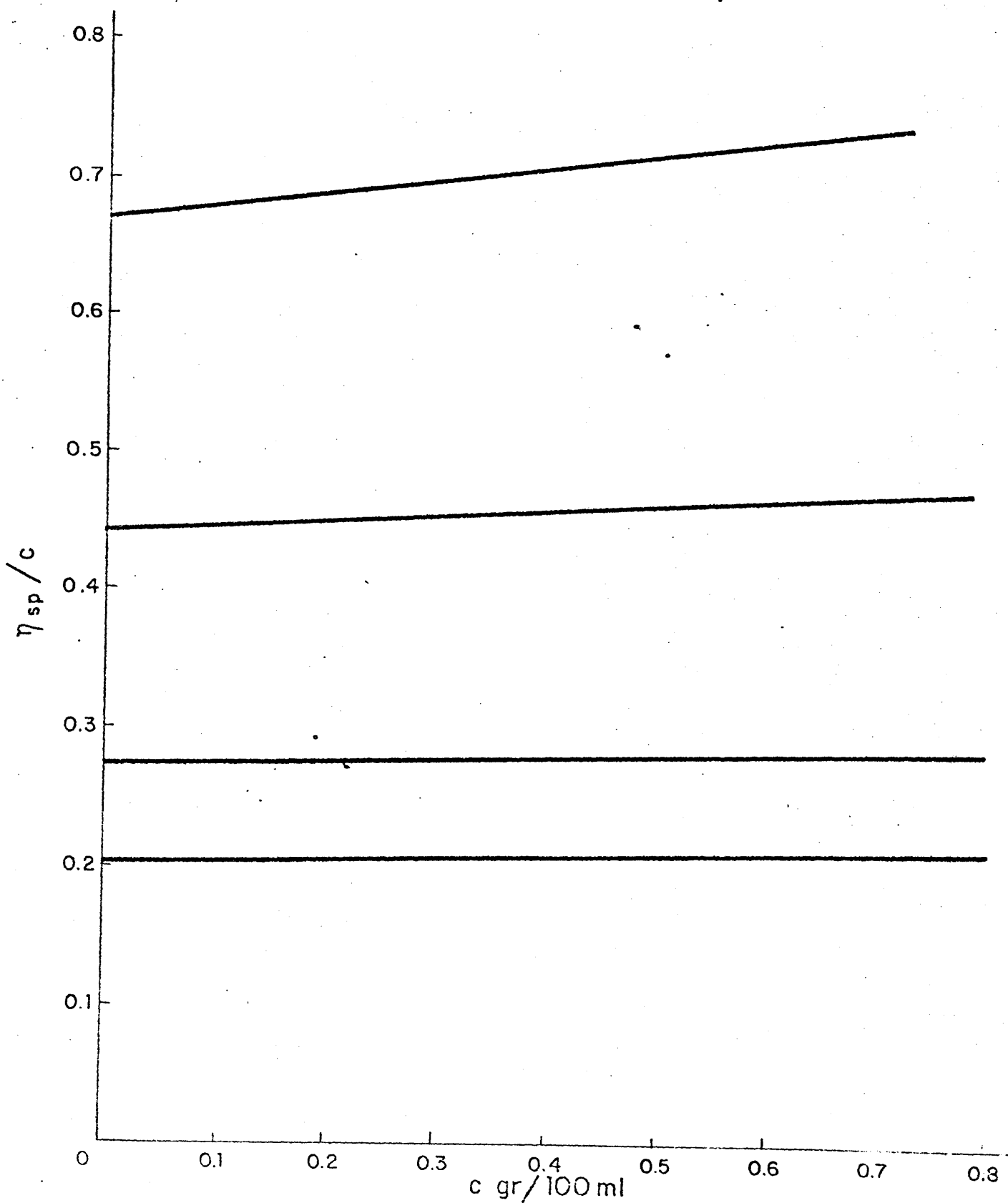


FIG. 18. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 100°C.

ESTIRENO - 2 FENIL 1,3 DIOXANO
100° C

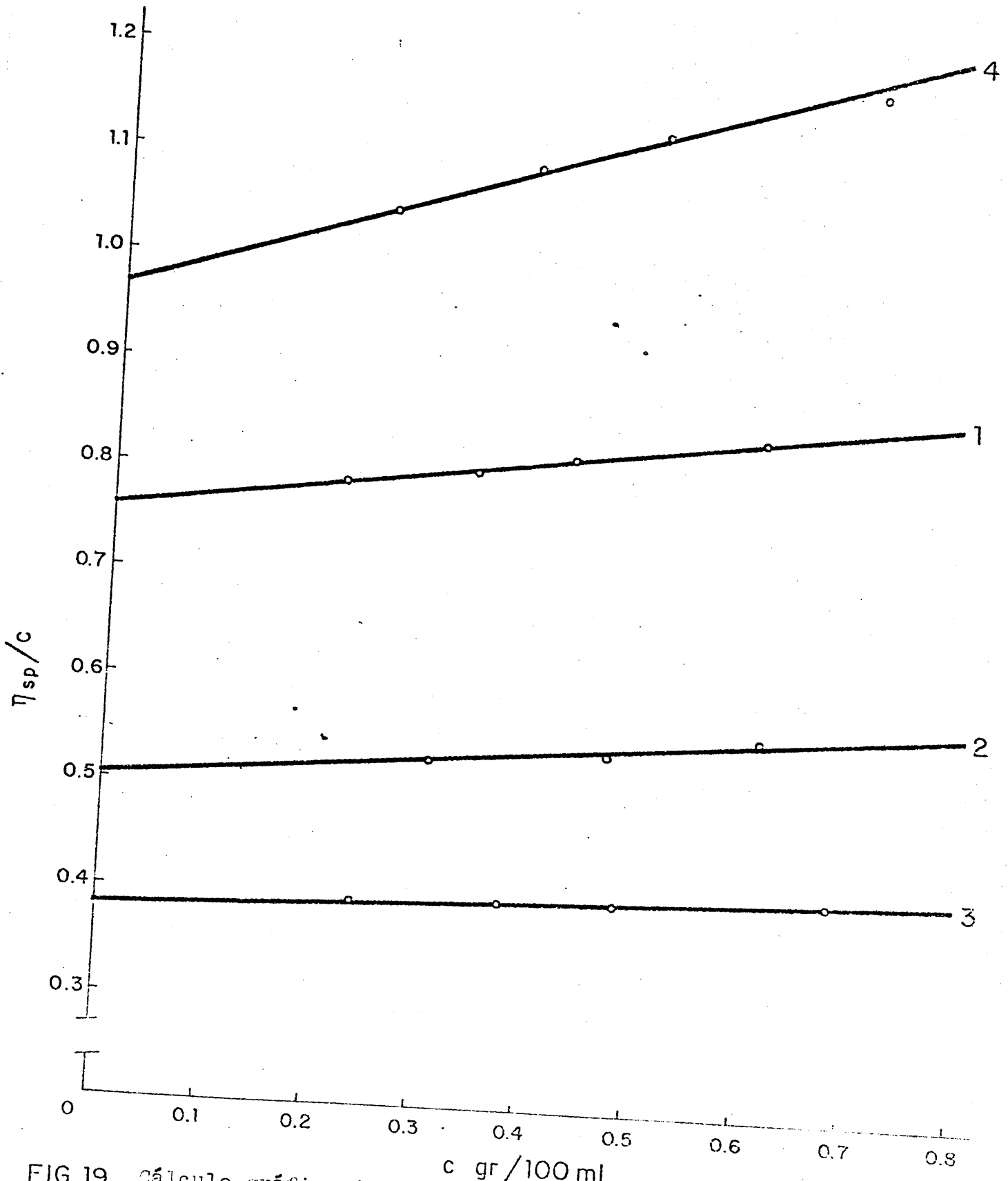


FIG.19 Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas a 100°C.

En las figuras (4-19) se dan las curvas n_{sp}/c . frente a concentraciones para los diversos acetales utilizados. Los valores de $(n_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ obtenidos por extrapolación a concentración cero, dan las correspondientes viscosidades intrínsecas, las cuales han sido incluidas en las Tablas II- XVII.

C-2.- ESTUDIO POR RMN DE LAS INTERACCIONES ESTIRENO-DERIVADOS DEL
1,3-DIOXANO.-

Los resultados obtenidos en el estudio de transferencia de derivados acetálicos en la polimerización de estireno muestran dos hechos destacables, a saber; por una parte el aumento de la constante de velocidad de segundo orden a medida que la relación (Transt.)/(Mon.) crece, y por otra el descenso del valor de la constante de transferencia cuando la temperatura de polimerización pasa de 50 a 70°C. Estos dos resultados se encuentran en contradicción con la teoría general correspondiente a un proceso de transferencia (vease apartado B sobre aspectos cinéticos de la transferencia de cadena). En la Tabla XX se pueden apreciar los cambios referidos para la polimerización de estireno en presencia de 2-etil-1,3-dioxano.

Los resultados referidos nos hicieron pensar en la posible existencia de intermedios iónicos o al menos de interacciones polares, los cuales presentarían una mayor actividad tanto en lo relativo al proceso de transferencia como al de propagación. Para comprobar este supuesto se llevó a cabo un estudio por espectroscopía de resonancia magnética nuclear con objeto de detectar interacciones y posibles formaciones de complejos.

T A B L A XX

POLIMERIZACION DE ESTIRENO EN PRESENCIA DE 2-ETIL-1,3-DIOXANO

(Transt)/(Mon.)	Temp. de Polimerización	Cte. velocidad de 2º orden $K_2 \cdot 10^4$	Cte. Transf. $C_s \cdot 10^4$
0	50°C.	0,44	
0,1877	"	2,15	
0,3741	"	2,48	3,05
0,5493	"	2,63	
0,7482	"	4,03	
0	70°C.	2,43	
0,1913	"	4,18	
0,3704	"	5,08	1,60
0,5664	"	5,88	
0	100°C.	26,76	
0,5	"	124	
1	"	143	
2	"	187	11,56
3	"	187	

Veamos algunos aspectos relativos al estudio de interacciones disolvente-soluto por RMN. El desplazamiento químico observado (16) para un núcleo de una molécula determinada en disolución no es el mismo que el desplazamiento en fase gaseosa. La diferencia se debe fundamentalmente a contribuciones procedentes de la diferencia de susceptibilidad magnética de la disolución respecto a la muestra, a la anisotropía magnética del disolvente, a interacciones de Van der Waals y a efectos polares. Para solutos polares se observa también un efecto polar, resultado de la creación de un campo eléctrico secundario en el disolvente debido a su polarización por el dipolo permanente del soluto. Kuntz y Johnston (17) sugieren que, al menos, ciertas contribuciones a los desplazamientos observados pueden explicarse mejor en términos de formación de complejos disolvente-soluto. En general, la contribución al desplazamiento, debido a la formación de complejos específicos, es mucho mayor que la correspondiente a los efectos débiles antes referidos pudiéndose establecer en la mayoría de los casos la existencia de tales complejos cuando los desplazamientos toman un valor apreciable.

La apariencia del espectro de resonancia magnética nuclear de un núcleo que puede existir en formas distintas depende del tiempo de vida de cada una de esas diferentes formas. Consideremos el caso de un núcleo que puede existir en dos formas, I y II,

apareciendo cualquiera de las dos aisladas como un singlete. Si sus vidas medias en los dos estados son grandes comparadas con $\sqrt{2} (\pi |\delta_I - \delta_{II}| H)^{-1}$ (en la que $|\delta_I - \delta_{II}| H$ es la diferencia de las frecuencias en Hz entre los dos desplazamientos δ_I y δ_{II} si cada uno apareciera como un singlete), se observaran dos señales o picos. Si los tiempos son pequeños comparados con $\sqrt{2} (\pi |\delta_I - \delta_{II}| H)^{-1}$ aparece en el espectro una sola línea promedio, siendo la posición del pico δ :

$$\delta = P_I \delta_I + P_{II} \delta_{II}$$

en la que P_I y P_{II} son las poblaciones relativas en los dos estados.

En el caso de complejos débiles, el estado I puede representar una molécula no asociada y el II la misma molécula en un estado asociado o complejo. Aunque en general puede obtenerse a partir de los desplazamientos observados evidencia cualitativa y cuantitativa de la formación de un sistema asociado o complejo, no es posible distinguir entre complejos con transferencia de carga y complejos en los que no existe un cambio total de carga, siendo pues imposible llegar a una clara demarcación entre tales asociaciones.

Para casi todas las interacciones entre sustancias orgánicas con desplazamientos fácilmente apreciables, las velocidades de intercambio entre los distintos estados caen dentro de la categoría de reacciones muy rápidas, apareciendo por consiguiente una sola señal promedio. Este es el caso también de los desplazamientos detectados en las asociaciones o complejos formados entre el estireno y los acetales estudiados como transferidores de cadena.

La técnica que hemos utilizado para detectar la existencia de estas asociaciones ha sido la de RMN, puesta a punto por Hanna y Aschbaugh (18), basado en el desplazamiento que sufre un protón cuando está asociado (complejado) con otro compuesto. Estos señalan que el desplazamiento químico observado de un determinado protón en la molécula A (o D) en el medio asociante (complejante) corresponde al promedio en peso del desplazamiento debido al protón considerado de la molécula A en su estado libre y el sufrido por ese mismo protón en el complejo puro; expresado matemáticamente sería:

$$\delta_{\text{Obs}}^A = \delta_{\text{fr}}^A \frac{[A]}{[A] + [AD]} + \delta_{\text{comp.}}^A \frac{[AD]}{[A] + [AD]} \quad (\text{I})$$

donde:

δ_{fr}^A = desplazamiento de los protones del aceptor en su forma libre.

δ_{obs}^A = desplazamiento observado de los protones del aceptor en el medio asociante (complejante).

$\delta_{comp.}^A$ = desplazamiento observado de los protones del aceptor en la asociación (complejo).

Definiendo:

$$\Delta_{obs}^A = \delta_{fr}^A - \delta_{obs}^A \quad (II)$$

$$\Delta_{comp.}^A = \delta_{fr}^A - \delta_{comp.}^A \quad (III)$$

y sustituyendo el valor de (AD) despejado de (I) en la constante de equilibrio queda que:

$$K = \frac{(AD)}{(A)(D)} = \frac{(AD)}{[(A)_o - (AD)] \cdot [(D)_o - (AD)]} \quad (IV)$$

Obtenemos:

$$\frac{1}{K} = (D)_o \cdot \left(\frac{\Delta_{comp.}^A}{\Delta_{obs}^A} - 1 \right) - (A)_o \left(1 - \frac{\Delta_{obs}^A}{\Delta_{comp.}^A} \right) \quad (v)$$

Si hacemos que $(A)_0$ sea mucho menor que $(D)_0$, entonces la expresión (V) se simplifica sensiblemente para quedar:

$$\frac{l}{[D]_0} = \Delta_{\text{comp}}^A \cdot K \cdot \frac{l}{\Delta_{\text{obs}}^A} - K \quad (\text{VI})$$

o mejor:

$$\frac{l}{\Delta_{\text{obs}}^A} = \frac{l}{K \cdot \Delta_{\text{comp}}^A} \times \frac{l}{[D]_0} - \frac{l}{\Delta_{\text{comp}}^A} \quad (\text{VII})$$

que es la expresión más comunmente utilizada y en la que:

K = constante de equilibrio.

$[D]_0$ = concentración inicial del monómero donador.

Si representamos en un diagrama cartesiano l/Δ_{obs}^A frente a $l/[D]_0$ obtenemos una línea recta, cuya ordenada en el origen es l/Δ_{comp}^A y la pendiente $l/K \cdot \Delta_{\text{comp}}^A$. del valor de la pendiente se determina la constante de equilibrio.

Las condiciones que tienen que cumplir el sistema para que pueda ser empleada la espectroscopia de RMN en el estudio de asociaciones (complejos) son:

1^o.- Ambas moléculas donador y aceptor deben contener protones u otros núcleos magnéticos.

2^o.- Las concentraciones de donador y aceptor se podrán variar dentro de un gran intervalo, una respecto de la otra.

3^o.- Las frecuencias características de los monómeros y disolvente no deben solapar en el espectrograma el pico que se desplaza.

Por último, hemos de tener en cuenta que la expresión (VII) solo es válida cuando el disolvente que se emplee no interaccione con ninguno de los componentes.

En páginas sucesivas se dan los resultados experimentales obtenidos, así como el cálculo de las constantes de equilibrio para los pares:

Estireno - 1,3-Dioxano en n-Hexano

Estireno - 2 etil-1,3-Dioxano en n-Hexano

Estireno - 2 vinil-1,3-Dioxano

RESULTADOS

Calculo por RMN de la constante de equilibrio del complejo Estireno-1,3-dioxano en n-Hexano a la temperatura de 37°C.

La constante de equilibrio para este par ha sido determinada por el método anteriormente descrito. Con el objeto de observar las desviaciones del método hemos calculado dicha constante manteniendo en un primer caso la concentración de 1,3 dioxano constante variando en un amplio intervalo la concentración de Estireno; en un segundo caso ha sido mantenida constante la concentración de Estireno y hemos variado en un amplio intervalo la de 1,3 dioxano.

Las condiciones de los ensayos así como los desplazamientos químicos observados se dan en las Tablas XXI y XXII.

T A B L A XXI

Datos de espectroscopía RMN para la determinación de la constante de equilibrio del sistema: Estireno-1,3 dioxano (I) en n-Hexano manteniendo constante la concentración de 1,3-Dioxano

Expe.	1,3 Dioxano Mol/l	Estireno Mol/l	$\delta_{\text{obs.}}^A$ CPS	$\Delta_{\text{obs}}^A = \delta_I^A - \delta_{\text{obs.}}^A$ CPS
1	0,096	0	232,8	---
2	0,096	1,74	227,4	5,4
3	0,096	3,48	223,8	9,0
4	0,096	5,22	220,8	12,0
5	0,096	6,98	218,4	14,4

La representación gráfica de los datos de esta Tabla (figura 20) permite el cálculo de la constante de equilibrio de acuerdo con la ecuación (VII). El valor encontrado es el siguiente:

$$K = 1,26 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol}$$

$$\Delta_{\text{comp}}^A = 30,3 \text{ cps}$$

$$K = 1.26 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol}$$

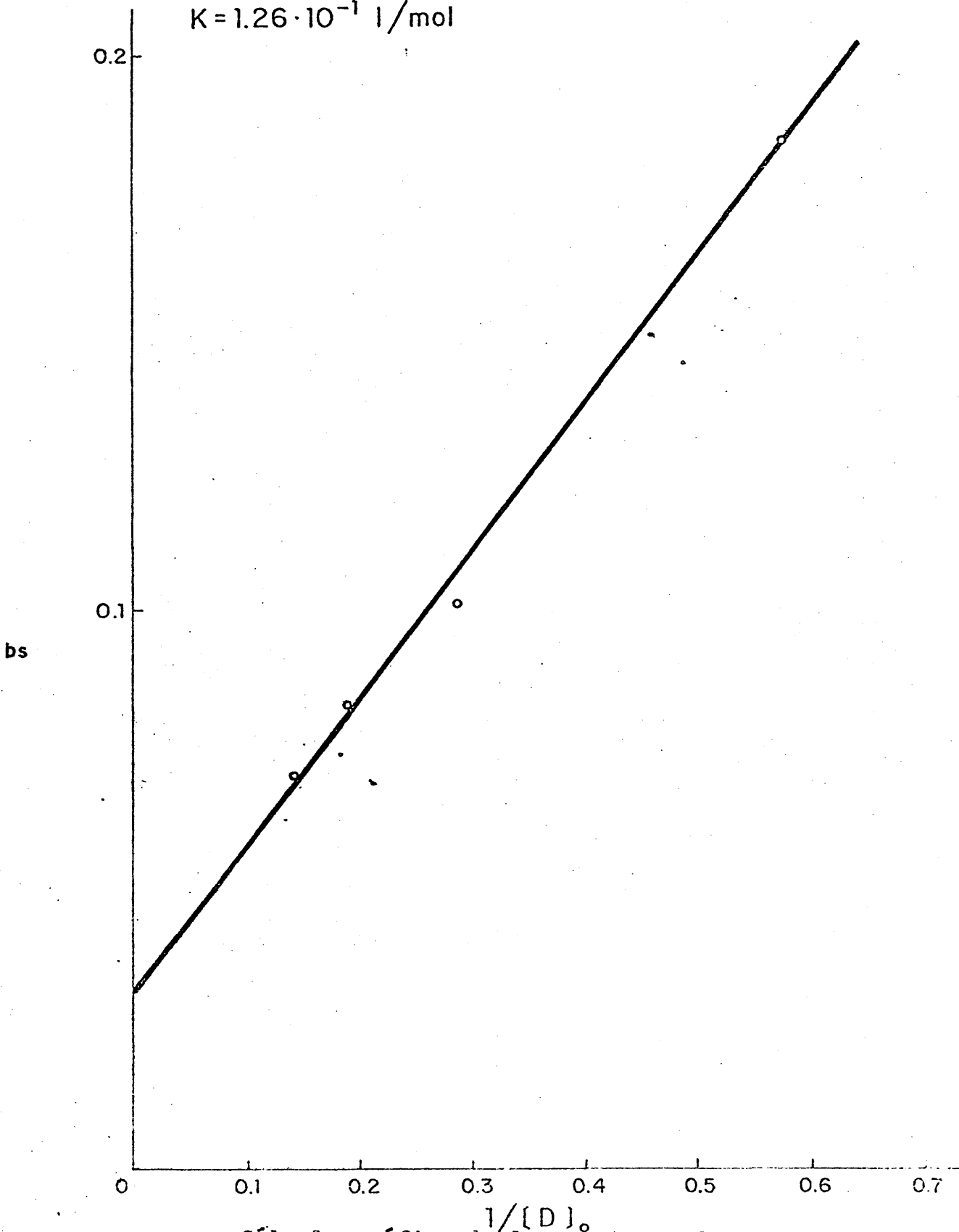


FIG. 20. Cálculo gráfico de la constante de equilibrio del complejo estireno-1,3 dioxano en n-hexano.

T A B L A XXII

Datos de espectroscopía RMN para la determinación de la constante de equilibrio del sistema: Estireno-1,3 dioxano (I) en n-Hexano manteniendo constante la concentración de estireno,

Expe.	Estireno Mol/l	1,3 Dioxano Mol/l	δ_{obs}^A CPS	$\Delta_{\text{obs}}^A = \delta_f^A - \delta_{\text{obs}}^A$ CPS
6	0,411	0	346,2	---
7	0,411	2,30	352,7	-6,5
8	0,411	4,60	356,9	-10,7
9	0,411	6,90	359,9	-13,7
10	0,411	9,17	362,0	-15,8

La representación gráfica de los datos de esta Tabla (figura 21) permite como en el caso anterior el cálculo de la constante de equilibrio. El valor encontrado es el siguiente:

$$K = 1,20 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol}$$

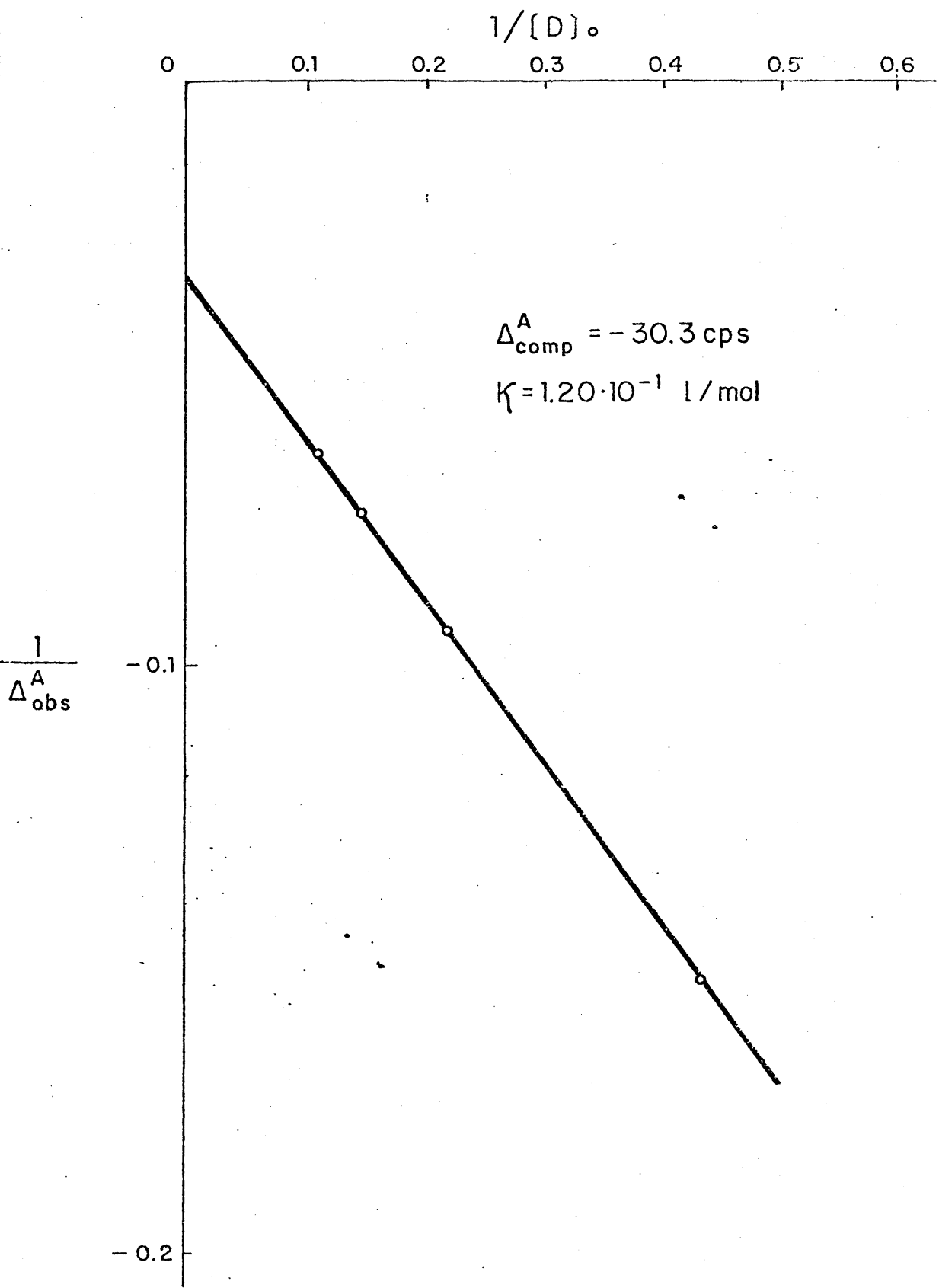


FIG. 21. Cálculo gráfico de la constante de equilibrio del complejo estireno-1,3 dioxano en n-hexano.

Cálculo por RMN de la constante de equilibrio del complejo Estireno-2 etil 1,3-dioxano en n-Hexano a la temperatura de 37°C.

La constante de equilibrio para este par ha sido determinada de igual forma que para la pareja anterior.

Las condiciones de los ensayos así como los desplazamientos químicos observados se dan en las Tablas XXIII y XXIV.

T A B L A XXIII

Datos de espectroscopía RMN para la determinación de la constante de equilibrio del sistema: Estireno-2 etil 1,3 dioxano en n-Hexano manteniendo constante la concentración de 2 etil 1,3 dioxano.

Expe.	2 etil 1,3 Dioxano Mol/l	Estireno Mol/l	δ_{obs}^A	$\Delta_{obs}^A = \delta_f^A - \delta_{obs}^A$ CPS
1	0,0632	0	215,4	---
2	0,0632	1,74	211,8	3,6
3	0,0632	3,48	205,8	9,6
4	0,0632	5,22	204,0	11,4
5	0,0632	6,98	202,2	13,2

El valor de K encontrado a partir de la pendiente de la recta representada en la figura 22 fué de 1,005 l/mol.

$$\Delta_{\text{comp}}^A = 27,7 \text{ cps}$$

$$K = 1,005 \text{ l/mol}$$

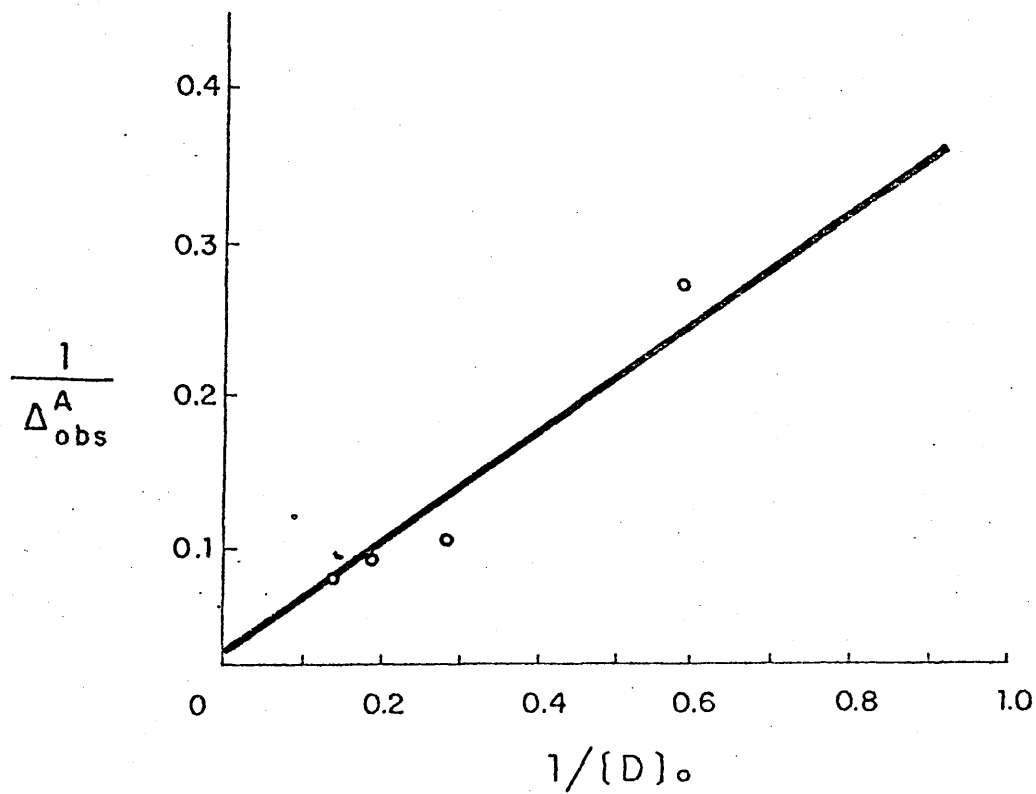


FIG. 22 Cálculo gráfico de la constante de equilibrio del complejo estireno-2 etil 1,3 dioxano en n-hexano.

T A B L A XXIV

Datos de espectroscopía RMN para la determinación de la constante de equilibrio del sistema: Estireno-2 etil-1,3 dioxano en n-Hexano manteniendo constante la concentración de estireno.

Expe.	Estireno Mol/l	2Etil 1,3 dioxano Mol/l	δ_{obs}^A CPS	$\Delta_{obs}^A = \delta_f^A - \delta_{obs}^A$ CPS
6	0,411	0	346,2	---
7	0,411	1,629	350,0	-3,8
8	0,411	3,258	353,0	-6,8
9	0,411	4,887	355,3	-9,1
10	0,411	6,517	357,1	-10,9

Para este sistema el valor encontrado fué el siguiente:

$$K = 0,94 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol.}$$

$$\Delta_{\text{comp}}^A = 28,5 \text{ cps}$$

$$K = 0,94 \cdot 10^{-1} \text{ L/mol}$$

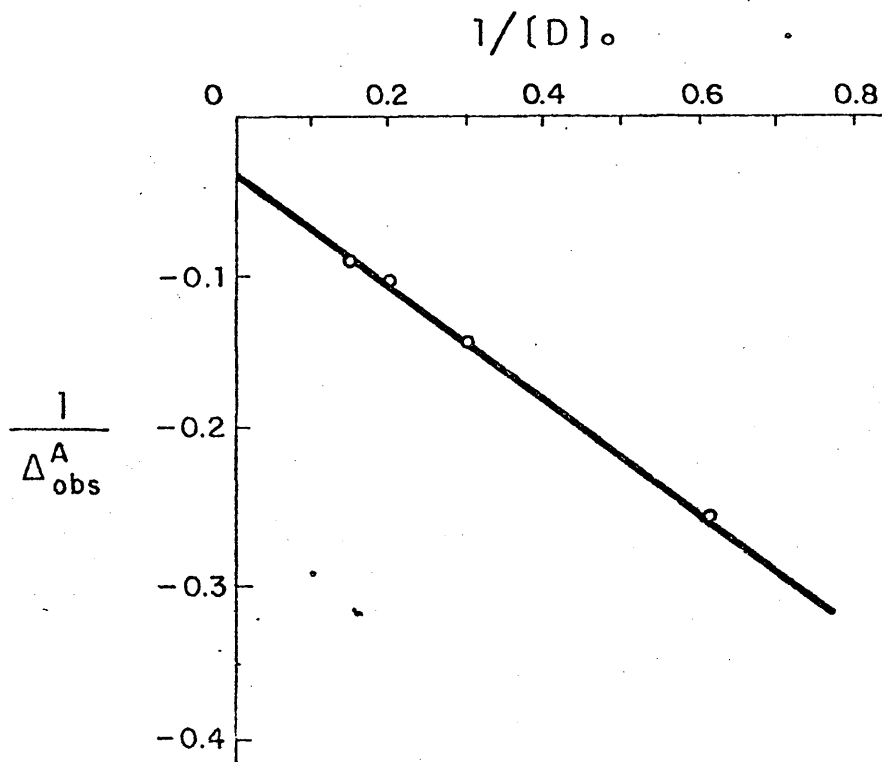


FIG. 23 Cálculo gráfico de la constante de equilibrio del complejo estireno-2 etil 1,3 cicxano en n-hexano.

Cálculo por RMN de la constante de equilibrio del complejo Estireno-2 vinil 1,3 dioxano en n-Hexano a la temperatura de 37°C.

Para la presente pareja solo se ha determinado la constante de equilibrio manteniendo constante la concentración de 2 vinil 1,3 dioxano y variando en un amplio intervalo la de estireno. No ha sido posible llevar a cabo tal determinación manteniendo constante la concentración de estireno y variar la de 2-vinil 1,3-dioxano debido a que existen solapamientos al medir los desplazamientos de la banda del grupo vinílico, puesto que ambos compuestos presentan dichos grupos.

Las condiciones de los ensayos así como los desplazamientos químicos observados se dan en la Tabla XXV.

T A B L A XXV

Datos de espectroscopía RMN para la determinación de la constante de equilibrio del sistema: Estireno-2-vinil-1,3-dioxano (VD) en n-Hexano manteniendo constante la concentración de 2-vinil-1,3 dioxano.

Expe.	2 vinyl-1,3-dioxano Mol/l	Estireno Mol/l	δ_{obs}^A CPS	$\Delta_{\text{obs}}^A = \delta_f^A - \delta_{\text{obs}}^A$ CPS
1	0,0607	0	219,0	---
2	0,0607	1,74	213,6	5,4
3	0,0607	3,48	210,0	9,0
4	0,0607	5,22	206,4	12,6
5	0,0607	6,98	204,0	15,0

La representación gráfica de los datos de esta Tabla (figura 24) permite el cálculo de la constante de equilibrio de acuerdo con la ecuación VII dicho valor fué el siguiente:

$$K = 1,06 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol.}$$

$$\Delta_{\text{comp}}^A = 34,48 \text{ cps}$$

$$K = 1,06 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol}$$

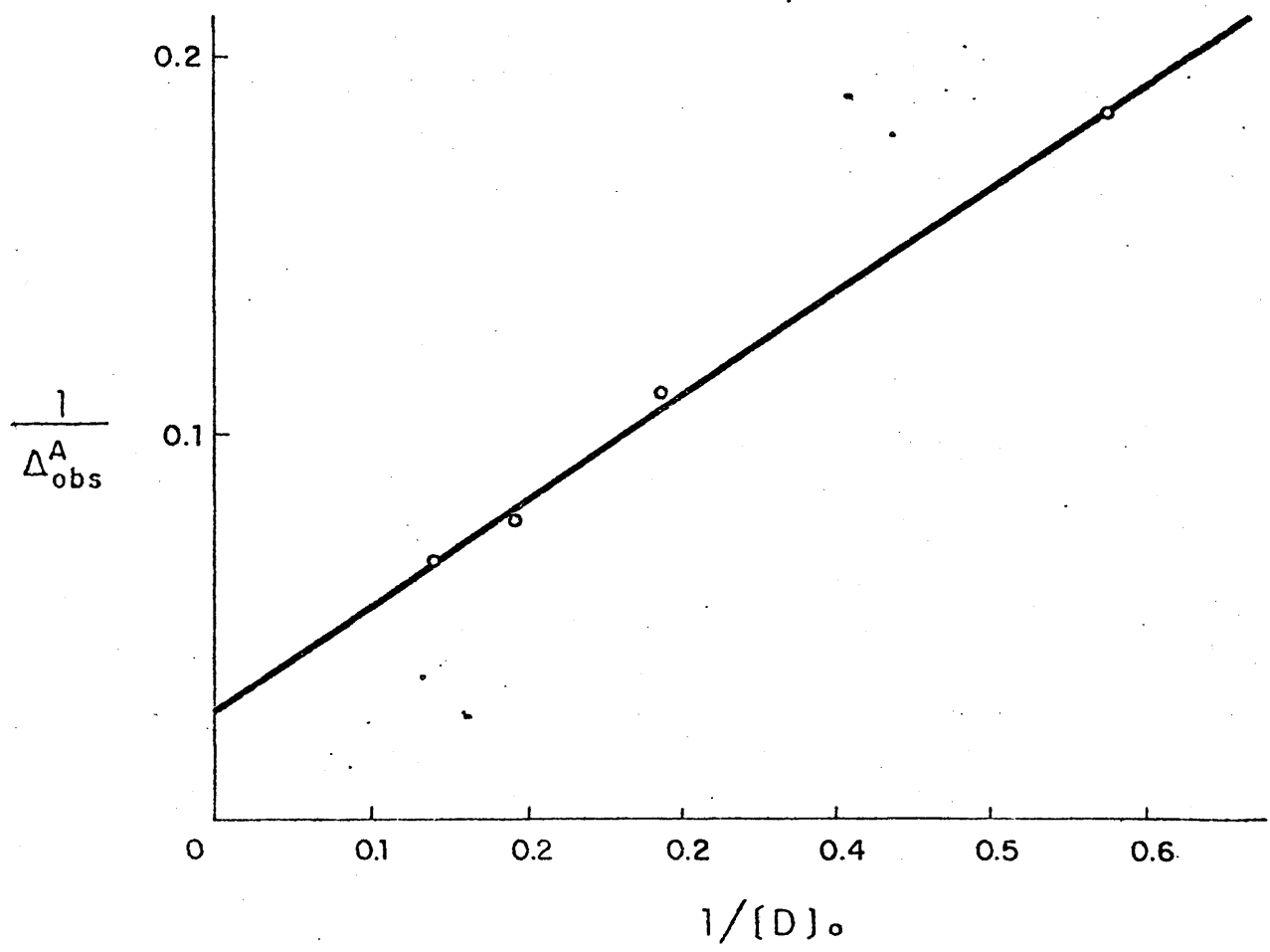


FIG. 24 Cálculo gráfico de la constante de equilibrio del complejo estireno-2 vinil 1,3 dioxano en n-hexano.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

MATERIALES

n-Hexano.- Suministrado por la casa Panreac fué empleado sin ningun tratamiento previo.

La síntesis y purificación de los monómeros: Estireno; 1,3-dioxano; 2-etil-1,3-dioxano y 2-vinil-1,3-dioxano han sido descritas en las partes precedentes a este capítulo.

METODO

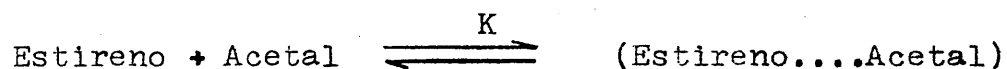
Con objeto de determinar la constante de equilibrio de los complejos formados para cada una de las parejas antes mencionadas, se hicieron mediciones de RMN en un aparato Perkin-Elmer R-12 de 60 Mc; se utilizó como referencia interna TMS y n-Hexano como disolvente. Las medidas fueron realizadas a la temperatura de 37°C.

- D I S C U S I O N -

El anómalo comportamiento de la polimerización del estireno en presencia de acetales parece claramente atribuible a la asociación, detectada por espectroscopia de RMN, entre el acetal y el estireno. Dicha asociación incide acusadamente sobre la velocidad de polimerización y sobre las constantes de transferencia de los acetales.

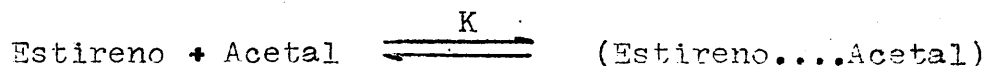
La carencia en nuestro Centro y en otros del C.S.I.C. y de la Universidad de un espectrómetro de RMN con posibilidades de trabajo a las temperaturas a las que se realiza la polimerización, al menos cuando se realizó el trabajo, hizo imposible el calculo cuantitativo de las constantes de velocidad de propagación del estireno cuando se encuentra asociado. Sin embargo, cualitativamente puede establecerse su mayor magnitud respecto de la del estireno sin asociar dados los valores de las constantes globales de segundo orden calculadas a diversas concentraciones del compuesto

acetálico y a temperaturas diferentes. El aumento pues de la concentración de acetal incrementa la del sistema asociado.



observandose un aumento de la velocidad total de polimerización, tal como se refleja en las Tablas II a XVII.

De la misma forma que el estireno asociado se incorpora en el macroradical en crecimiento a mas velocidad (mayor velocidad de propagación), tambien parece, de acuerdo con los resultados, que la transferencia es mayor para el acetal asociado que para el no asociado. Así resulta que la constante de transferencia del 2-etil-1,3-dioxano alcanza un valor superior a 50 que a 70°C. Ello puede deberse al aumento de la constante de equilibrio del sistema.



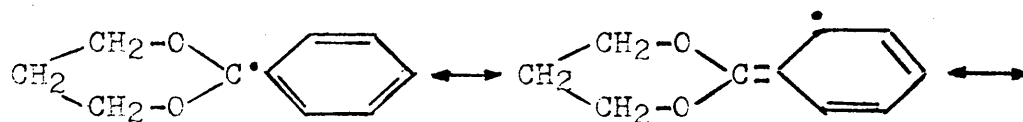
cuando la temperatura decrece.

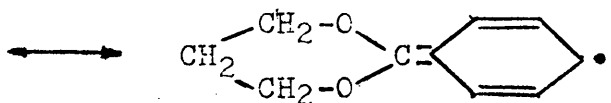
El grado de polimerización observado en este caso sera función de las constantes de transferencia del acetal sin asociar y

asociado:

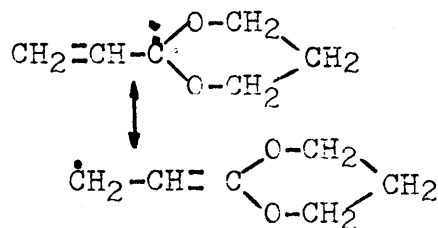
$$\frac{1}{\overline{PD}} = \frac{1}{\overline{PD}_0} \left[C_{tr} \frac{(S)}{(M)} + C_{tr}(\text{asociado}) \times \frac{(S)\text{asociado}}{(M)} \right]$$

Al aumentar la temperatura, ambas constantes deben crecer, pero la concentración del acetal si asociar por una parte crece y la del acetal asociado decrece debido al cambio de la constante de equilibrio. Todo ello nos lleva a valores totales aparentes solo comparables a una misma temperatura. Para el 2-fenil-1,3-dioxano las constantes de transferencias son muy similares a 50 y 70°C. Por otra parte, la constante de velocidad de segundo orden cuando se polimeriza estireno en presencia del 2-fenil-1,3-dioxano practicamente no sufre cambios apreciables, todo lo cual parece indicar una menor asociación de este acetal respecto de los otros ensayados, quizás como consecuencia de la existencia en ambos compuestos de un grupo fenilo. El valor de la constante de transferencia del fenil dioxano es inferior a lo esperado para un compuesto capaz de dar un radical estabilizado por resonancia, tal como se indica a continuación.

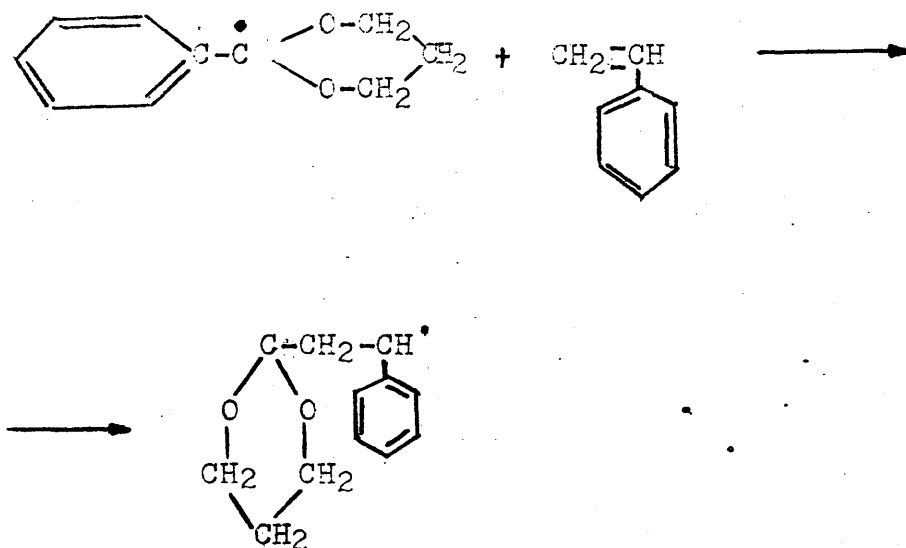




El valor de la constante de transferencia mas alto encontrado para la serie de acetales cíclicos ensayados ha sido el del 2-vinil-1,3-dioxano el cual presenta como en el caso del fenil-dioxano la posibilidad de un radical estabilizado por resonancia.



La diferencia entre ambos debe ser originada por la menor asociación del fenil dioxano segun se deduce tambien de los valores de la velocidad de reacción. El mayor volumen del anillo fenilo también pudiera ser la causa principal o contribuir al bajo valor de la velocidad y de la constante de transferencia como consecuencia de una mayor dificultad de iniciación, despues de ocurrida la transferencia del hidrógeno acetálico.



En cualquiera de los casos nos encontramos con que el fenil-dioxano se separa del comportamiento general de la serie. Estudiando la Tabla XVIII se deduce fácilmente que el hidrógeno acetálico es el causante principal del valor de transferencia encontrado. Así el 2,2-dimetil-1,3-dioxalano apenas presenta transferencia siendo también muy bajo dicho valor para el compuesto no sustituido.

La desaparición de los hidrógenos en posición 5 hace decrecer apreciablemente la constante de transferencia, tal como puede verse al comparar los pares 2-etil-1,3-dioxano y 2-etil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano y 2-vinil-1,3-dioxano; y 2-etil-1,3-dioxano y

3,9-dietil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-5,5-undecano.

El acetal etílico de la acroleína presenta un valor de la constante de transferencia 4 veces superior al 2-vinil-1,3-dioxano. En este caso existe también posibilidad de una estabilización por resonancia de un radical, así como una mayor movilidad al no ser cíclico el acetal. El comportamiento de estos compuestos frente a la oxidación y a la hidrólisis ácida presenta un sentido similar, siendo pues mas fácil y rápida en el caso del acetal no cíclico.

La oxidación presenta características parecidas a la polimerización dado que se trata en ambos casos de reacciones en cadena y a través de radicales. Se considera de interes destacar que en toda la bibliografía consultada no se ha encontrado ningun caso similar de incremento de la velocidad de polimerización de un monómero vinílico por adición de un compuesto con acción transferidora. Por el interes y novedad del fenómeno, y tambien por la importancia practica que ello puede tener, principalmente con monómeros de polimerización lenta, se ha proyectado un amplio programa de investigación basado en los estudios ya realizados.

P A R T E II

COPOLIMERIZACION DE 2-VINIL-1,3-DIOXANO CON ACRILONITRILLO, CLO-
ROACRILONITRILLO, N-VINIL-2-PIRROLIDONA Y ANHIDRIDO MALEICO.

- A -

I N T R O D U C C I O N

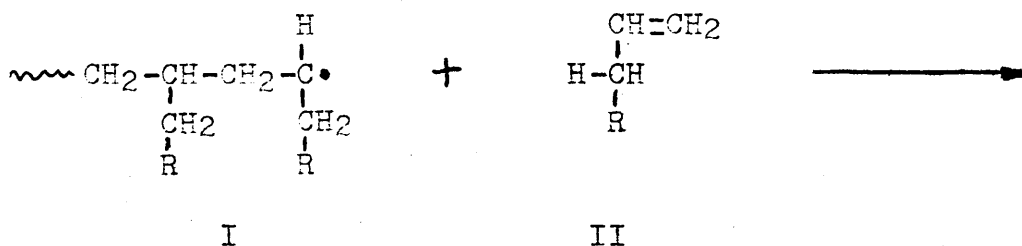
No existe prácticamente bibliografía sobre la polimerización de vinil-dioxano via radical; por via catiónica se han logrado preparar polímeros de bajo peso molecular (19,20). En nuestros laboratorios las primeras experiencias que se realizaron estuvieron dirigidas a homopolimerizar el 2-vinil-1,3-dioxano, empleando todos los métodos conocidos: bloque, adición, emulsión y suspensión con una gran variedad de iniciadores. En todos los casos los resultados fueron negativos.

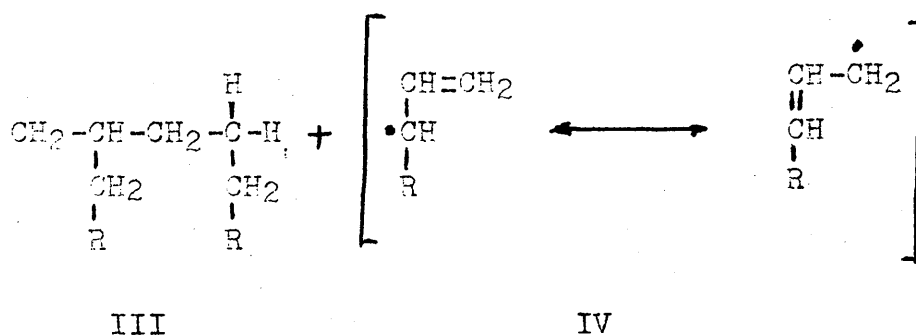
La razón hay que buscarla en la naturaleza alilica del doble enlace unido al dioxano considerado y en su escasa capacidad de reacción frente al ataque de un radical, característica que es general de estos compuestos.

Las peculiaridades principales que presentan este tipo de compuestos en una reacción de polimerización se pueden reagrupar así:

- 1) Pereza en polimerizar o copolimerizar.
- 2) Caso de que exista reacción, velocidad de polimerización baja si la comparamos con la de los compuestos vinílicos.
- 3) Peso molecular bajo; en el caso de los compuestos alílicos mas activos se consiguen grados de polimerización de treinta como máximo.

El bajo peso molecular de los polímeros obtenidos en la homo- y co-polimerización de compuestos alílicos, así como, los bajos valores de la velocidad de polimerización se atribuyen al fenómeno conocido como "transferencia de cadena degradativa". Los compuestos alílicos tienen un hidrógeno en alfa respecto al doble enlace que se transfiere con facilidad creando un electron desapareado que se estabiliza fuertemente por resonancia, impidiendo el crecimiento normal de la cadena:





Cuando se reemplaza este hidrógeno por otro sustituyente (por ejemplo, un halógeno o un radical alquilo) la actividad del doble enlace y su capacidad de reacción aumenta considerablemente.

Sin embargo, bajo ciertas circunstancias se ha conseguido polymerizar α -olefinas a pesos moleculares relativamente elevados (21); para ello es necesario lograr la estabilización de la molécula alílica de forma que se impida la separación del hidrógeno en alfa. Esta estabilización que traería consigo la desaparición o disminución de la transferencia degradativa de cadena y un crecimiento mas normal de la molécula, se ha conseguido en la gran mayoría de los casos por complejación del monómero, es decir, por la formación de un complejo molecular de transferencia.

Los ensayos de copolimerización con monómeros convencionales, tales como estireno, metacrilato de metilo y otros, no dieron lugar a copolímero. Solo hemos logrado copolímeros de 2 vinil-1,3-dioxano cuando el comonómero posee sustituyentes fuertemente

aceptores de electrónes (acrilonitrilo y cloroacrilonitrilo). Con anhídrido maleico y N-vinil-2-pirrolidona se obtienen copolímeros con secuencias alternantes, independientemente de la relación molar de partida; este hecho, una vez comprobada la labilidad del hidrógeno en alfa respecto del doble enlace, por medidas de su constante de transferencia (ver parte I), nos hizo pensar en la formación de un complejo donador-aceptor entre ambos componentes, suposición que pudo confirmarse tal como veremos más adelante.

- B -

R E S U L T A D O S

1) COPOLIMERIZACION DEL 2-VINIL-1,3-DICXANO (VD) CON ACRILO-
NITRILC (AN).-

Las copolimerizaciones de VD y AN se realizaron en bloque utilizando peróxido de benzoílo como catalizador. La reacción se llevó a cabo en tubos cilindricos cerrados a alto vacío y sumergidos en un termostato a $65 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

La reacción de copolimerización ocurre en fase heterogénea y los copolímeros obtenidos son siempre sólidos de características similares al homopolímero acrílico.

El análisis de composición de las muestras purificadas se realizó mediante el análisis elemental de nitrógeno y las constantes de reactividad se calcularon partiendo de la ecuación diferencial del copolímero:

$$\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{1 + r_1 (M_1)/(M_2)}{1 + r_2 (M_2)/(M_1)} \quad (V)$$

en la que $r_1 = K_{11}/K_{12}$ y $r_2 = K_{22}/K_{21}$, son las constantes de reactividad relativas de cada tipo de radical con su propio monómero respecto del otro. La ecuación (V) expresa y liga la composición del copolímero formado en un instante dado, cuando la relación de monómero toma el valor $(M_1)/(M_2)$. La cantidad $d(M_1)/d(M_2)$ representa la relación de ambos monómeros en el incremento infinitesimal del polímero formado en el tiempo t , y en este sentido la ecuación (V) tiene validez a cualquier grado de conversión de la mezcla de monómeros, pero teniendo en cuenta que relaciona solo la composición del copolímero que se está formando instantáneamente, con la composición instantánea de la mezcla de monómero; a efectos prácticos, y es lo que hacemos en este trabajo, suele tomarse la composición del copolímero formado inicialmente. A conversiones bajas puede considerarse que la concentración de monómeros no ha variado prácticamente.

La ecuación diferencial de composición del copolímero se puede transformar en la siguiente, cuando se emplean en lugar de concentraciones molares, fracciones molares:

$$r_1 = \frac{2 F_1 - 1}{1 - F_1} \cdot \frac{f_2}{f_1} + \frac{F_1}{1 - F_1} \cdot \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \cdot r_2 \quad (VI)$$

donde F_1 es la fracción molar del monómero (M_1) en el polímero y f_1 la fracción molar del mismo monómero en la mezcla inicial. Dado que la composición del copolímero y de la mezcla de monómero se obtiene experimentalmente, basta un solo experimento para definir una línea recta en los ejes cartesianos r_1 , r_2 . El punto de intersección de las líneas correspondientes a dos experimentos nos dan los valores r_1 y r_2 para el sistema que estudiamos; si empleamos tres o más líneas, suele obtenerse un área en la intersección, cuya magnitud nos da el error experimental cometido en las determinaciones analíticas.

Las condiciones de trabajo y los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de copolimerización efectuadas con el par acrilonitrilo-2-vinil-1,3-dioxano, así como, las composiciones de las muestras poliméricas se dan en la tabla (XXVI).

T A B L A XXVI

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA COPOLIMERIZACION DE (AN) - (VD)

Exp.	f_1	Tiempo de reacción en min.	Conversión %	Nitrógeno %	F_1	$[\eta]$
1-1	0,636	190	2,0	20,32	0,876	1,77
1-2	0,512	360	2,5	17,94	0,820	1,20
1-3	0,368	360	2,8	14,94	0,738	0,44
1-4	0,259	360	3,2	12,55	0,660	-

F_1 = fracción molar acrilonitrilo en el incremento de polímero.

f_1 = fracción molar de acrilonitrilo en la mezcla inicial de monómeros.

A partir de los datos de la tabla I y haciendo uso de la ecuación (VI) se obtienen las ecuaciones siguientes:

$$1-1 \quad r_1 = 3,498 + 2,330 \cdot r_2$$

$$1-2 \quad r_1 = 3,390 + 4,143 \cdot r_2$$

$$1-3 \quad r_1 = 3,133 + 8,330 \cdot r_2$$

$$1-4 \quad r_1 = 2,715 + 15,964 \cdot r_2$$

La representación gráfica de estas cuatro ecuaciones se dan en la figura 25 y a partir de la misma se obtienen los valores de las relaciones de reactividad:

$$r_1 = 3,64 \pm 0,1$$

$$r_2 = 0,057 \pm 0,06$$

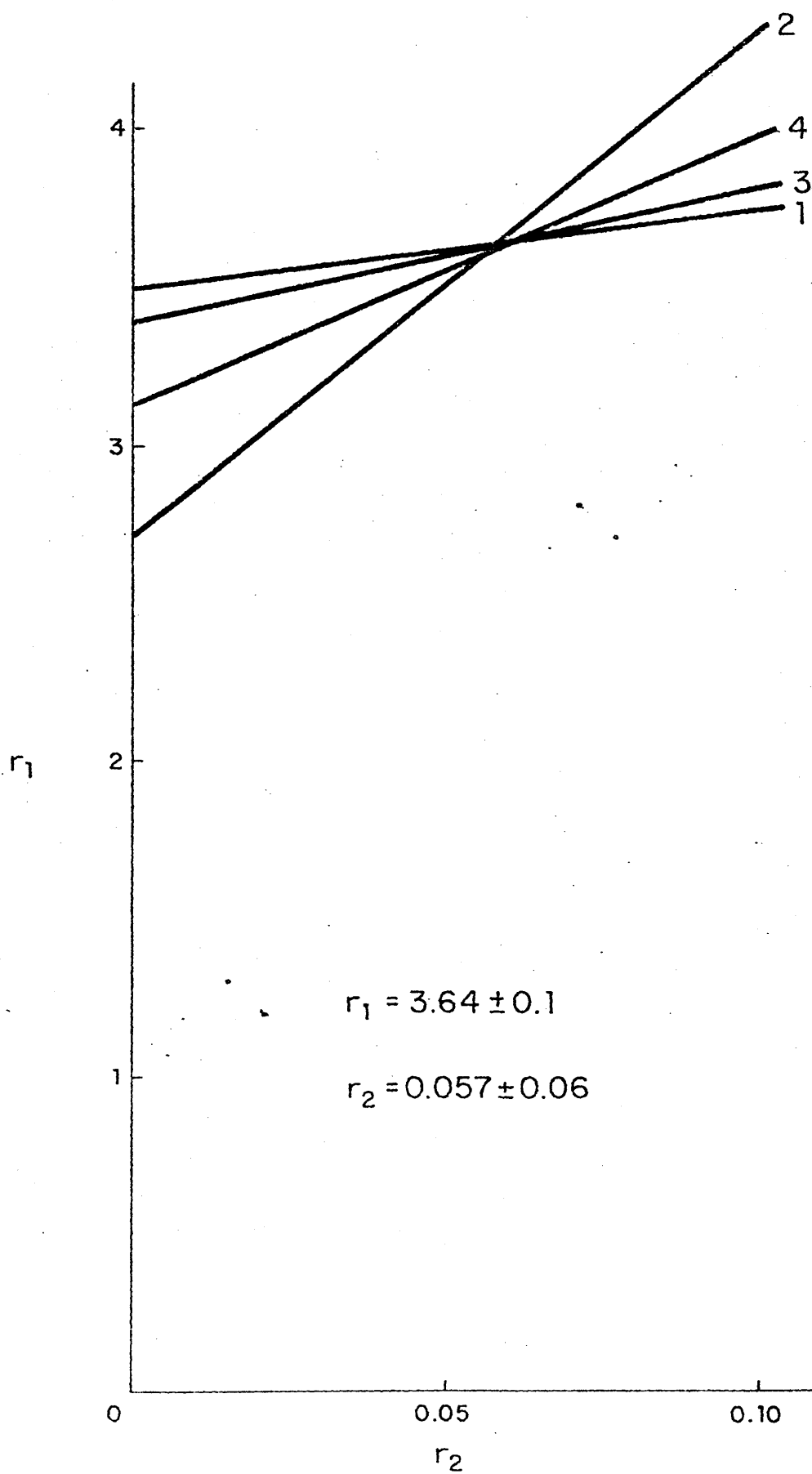


FIG. 25 Cálculo gráfico de las relaciones de reactividad del par acrilonitrilo-2 vinil 1,3 dioxano.

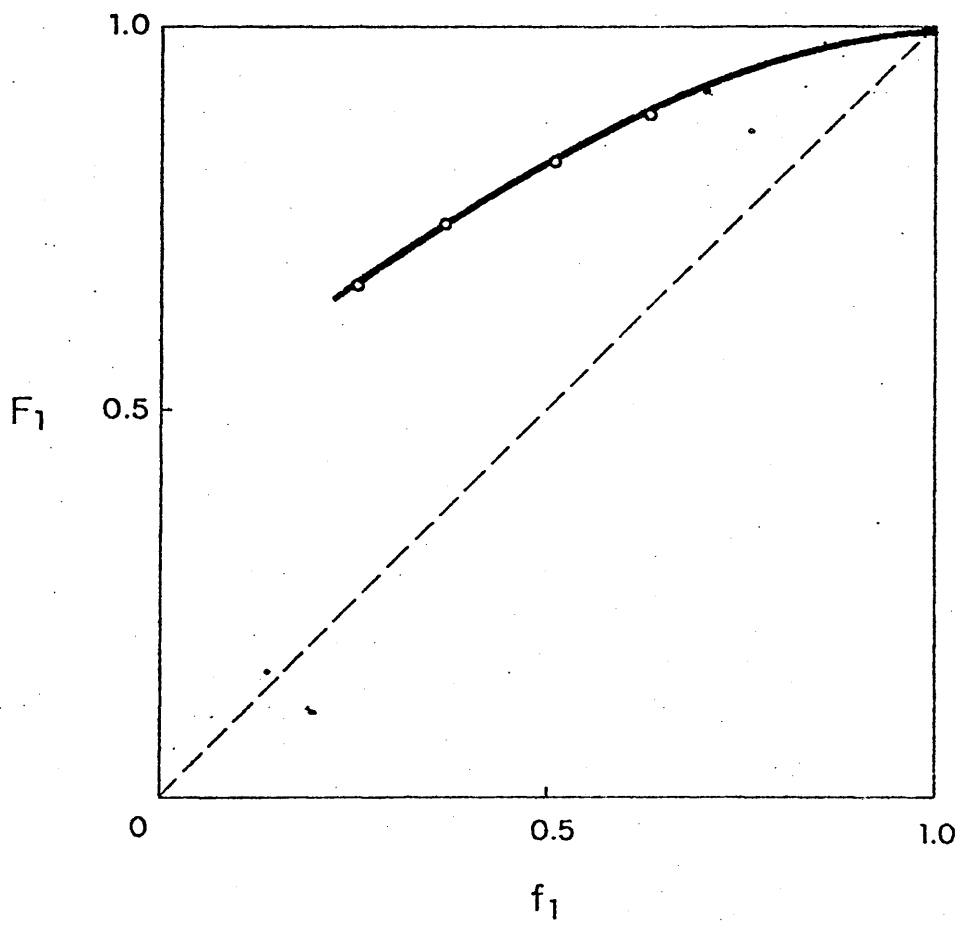


FIG. 26 Curva de composición del copolímero acrilonitrilo-2 vinyl 1,3 dioxano.

Estos valores responden a una copolimerización en la que la reactividad del radical acrilonitrilo para reaccionar con su propio monómero es mayor que la que tiene frente al 2-vinil-1,3-dioxano, razón por la cual el copolímero contiene esencialmente en su cadena secuencias más o menos largas de la unidad AN. La curva de composición del copolímero en función de la fracción molar inicial de la mezcla de monómeros se representa en la figura 26.

2) COPOLIMERIZACION DE 2-VINIL-1,3-DIOXANO (VD) CON CLORACRILONITRILLO (CLAN).

La reacción de copolimerización se realizó en bloque siguiendo la misma técnica utilizada en el apartado anterior. La reacción se llevó a cabo a $65 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ y se utilizó peróxido de benzoilo como iniciador. A medida que transcurre el tiempo precipita el copolímero, presentando aspecto muy similar al del homopolímero. La composición se calculó por análisis elemental de nitrógeno.

Las condiciones de trabajo y los resultados experimentales se dan en la tabla XXVII.

T A B L A XXVII

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA COPOLIMERIZACION DE (CLAN) - (VD):

Expe.	f ₁	Tiempo de reacción en horas	Conversión %	Nitrógeno %	F ₁
2-1	0,646	6,5	--	11,68	0,779
2-2	0,538	10,5	2,6	10,32	0,7032
2-3	0,467	11,25	2,8	9,06	0,652

f₁ = fracción molar de cloroacrilonitrilo en el incremento de polímero.

f₁ = fracción molar de acrilonitrilo en la mezcla inicial de monómeros.

A partir de los datos de la Tabla XXVII y haciendo uso de la ecuación (VI) se obtienen las ecuaciones siguientes:

$$2-1 \quad r_1 = 1,312 \pm 1,019 \cdot r_2$$

$$2-2 \quad r_1 = 1,175 \pm 1,745 \cdot r_2$$

$$2-3 \quad r_1 = 0,999 \pm 2,441 \cdot r_2$$

La representación gráfica de estas cuatro ecuaciones se dan en la figura 27 y a partir de las mismas se obtienen los valores de las relaciones de reactividad, que han llegado a ser de:

$$r_1 = 1,5 \pm 0,2$$

$$r_2 = 0,19 \pm 0,03$$

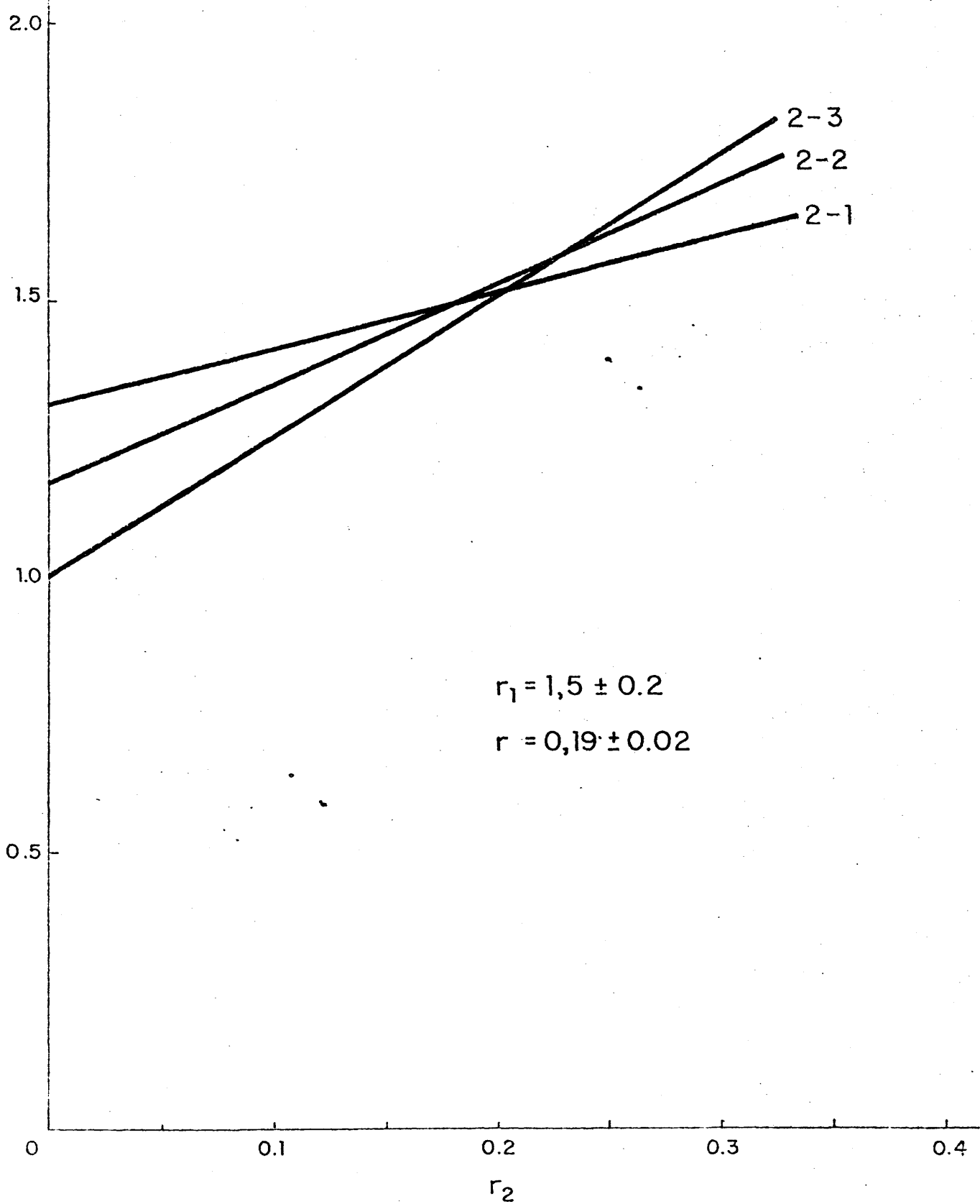


FIG. 27 Cálculo gráfico de las relaciones de reactividad del par cloroacrilonitrilo-2 vinil 1,3 dioxano.

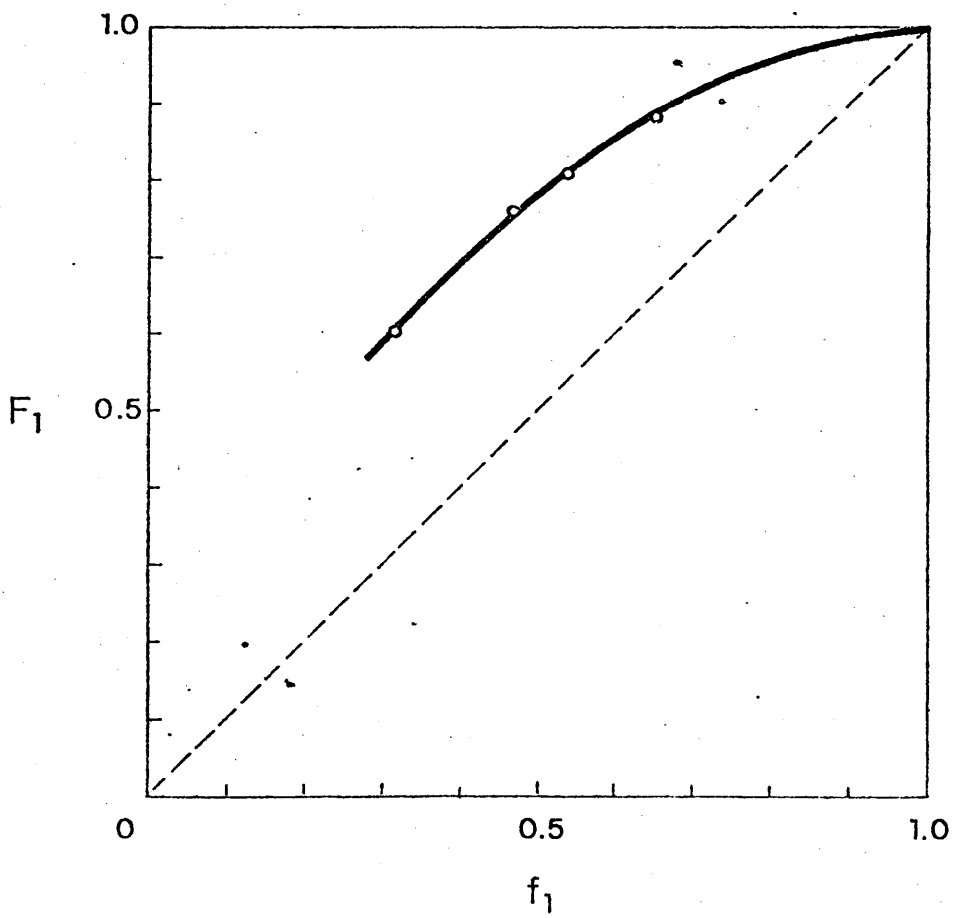


FIG. 28 Curva de composición del copolímero cloroacrilonitrilo-
-2 vinil 1,3 dioxano.

La reactividad del radical cloroacrilonitrilo para reaccionar con su monómero es superior a la que presenta frente al 2-vinil-1,3-dioxano, como se desprende de sus relaciones de reactividad; sin embargo, si comparamos las actividades de los radicales cloroacrilonitrilo y acrilonitrilo frente al monómero acetálico, la reactividad mayor es la del cloroacrilonitrilo (r_1 (CLAN) menor que r_1 (AN)) lo cual debe ser consecuencia del más alto carácter electrófilo que confiere el cloro al doble enlace del acrilonitrilo.

La curva de composición del copolímero en función de la fracción molar inicial de monómeros está representada en la figura 28.

3) COPOLIMERIZACION DE 2-VINIL-1,3-DICIANO (VD) Y N-VINIL-2-PERROLIDONA (NVP).-

Las reacciones de copolimerización de VD con NVP se han llevado a cabo tanto en solución bencénica como en bloque; a medida que transcurre la reacción la solución deja de ser incolora para llegar a ser, a conversiones no relativamente elevadas una solución rojiza muy viscosa; sin embargo, el polímero purificado por precipitación sucesiva es un sólido blanco. La composición se calculó por análisis elemental de nitrógeno.

Las condiciones de trabajo y los resultados experimentales se dan en la Tabla XXVIII.

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CICLOPOLIMERIZACION DE (VI) - (MVF)

Expe.	f ₁	Tiempo de reacción en horas	Conversión %	Nitrógeno %	F ₁	Peso molecular
3-1	0,964	6	--	9,16	0,731	--
3-2	0,931	6,5	--	8,37	0,665	4500
3-3	0,88	7	--	8,35	--	--
3-4	0,800	7	7,43	8,37	0,670	--
3-5	0,75	7	--	8,34	--	--
3-6	0,650	7	--	8,20	--	4000
3-7	0,600	7	4,08	8,12	0,650	--
3-8	0,521	6	--	8,06	0,645	5840
3-9	0,500	7	2,5	--	--	--
3-10	0,466	8	--	7,48	0,60	--
3-11	0,400	7	1,84	--	--	--
3-12	0,352	5,6	--	7,79	0,624	--
3-13	0,200	7	0,926	--	--	--
2-14	0,178	6	--	7,65	0,613	4200

F₁ = fracción molar de vinil pirrolidona en el incremento de polímero.

f₁ = fracción molar de vinil pirrolidona en la mezcla inicial de monómeros.

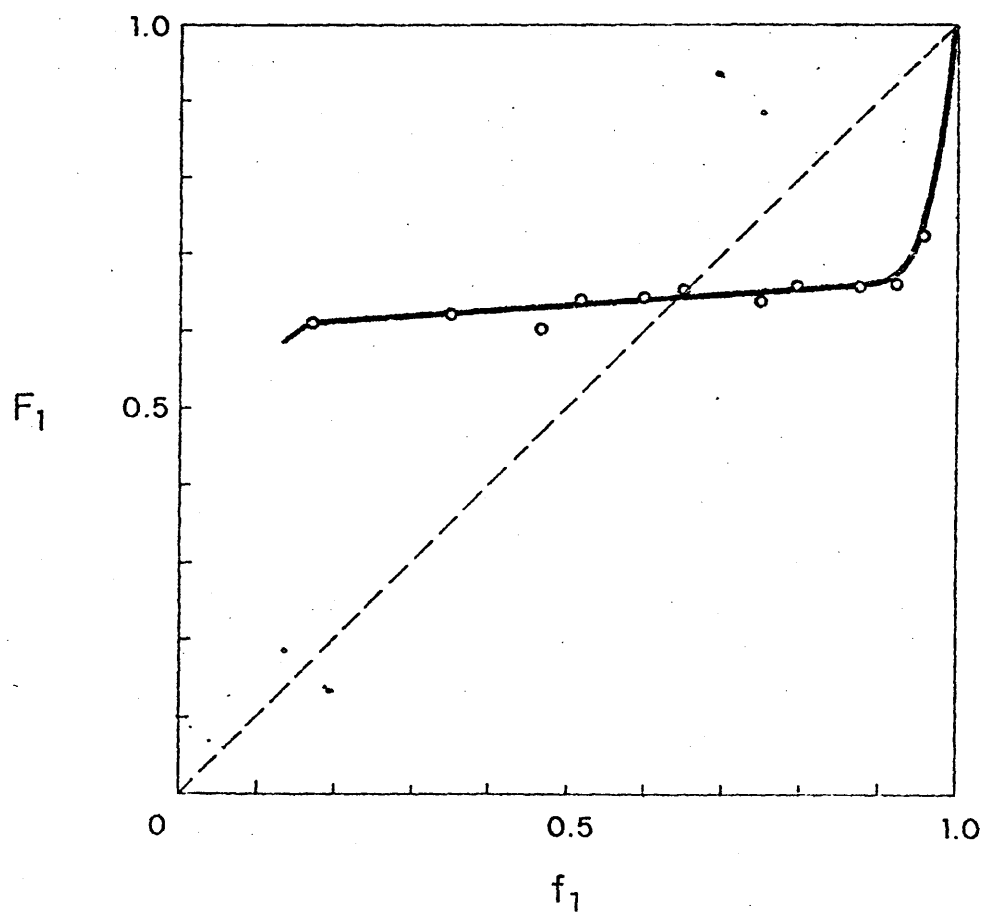


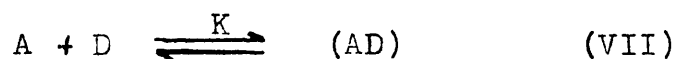
FIG. 29 Curva de composición del copolímero N vinil pirrolidona-2 vinil 1,3 dioxano.

Según se desprende de los datos de la Tabla XXVIII, la composición de los copolímeros que se obtienen no se altera apreciablemente al variar la relación molar inicial de monómeros (figura 29).

La alternancia en copolimerización en la mayoría de los casos ha sido atribuida a la formación de un complejo de transferencia de carga entre los componentes, seguido por la homopolimerización del complejo formado (22); en nuestro caso particular, la evolución del color en el transcurso de la reacción nos hizo pensar en la formación de un compuesto de ese tipo, ya que, con frecuencia dichos complejos presentan color; sin embargo las experiencias fisicoquímicas encaminadas a detectarlo (tal como el estudio por resonancia magnética nuclear) no dieron resultado debido al solapamiento de frecuencias.

De todas formas algunos ensayos de orden químico pueden dar información sobre la existencia del complejo.

La formación de un complejo de transferencia de carga es una reacción de equilibrio.



obedece a la ley de acción de masas

$$K = \frac{(AD)}{(A).(D)} \quad (\text{VIII})$$

donde: K = constante de equilibrio

(A) = concentración del aceptor

(D) = concentración del donador

(AD) = concentración del complejo de transferencia

Fues bien, según Haljensleben y Lumme (23), cuando se representa la velocidad de copolimerización frente a la fracción molar de uno de los componentes, si efectivamente la copolimerización ocurre por homopolimerización del complejo de transferencia de composición 1:1, el máximo de velocidad aparece cuando es máxima la concentración del complejo (es decir, fracción molar inicial de los componentes = 0,5) y la curva en el diagrama, velocidad de copolimerización (o conversión)-fracción molar de un componente es del tipo Gauss con el máximo en 0,5. Tsuchida y Tomono (24,25) creen sin embargo que el tipo de curva depende de la concentración del complejo en el medio de reacción (que para un mismo sistema de monó-

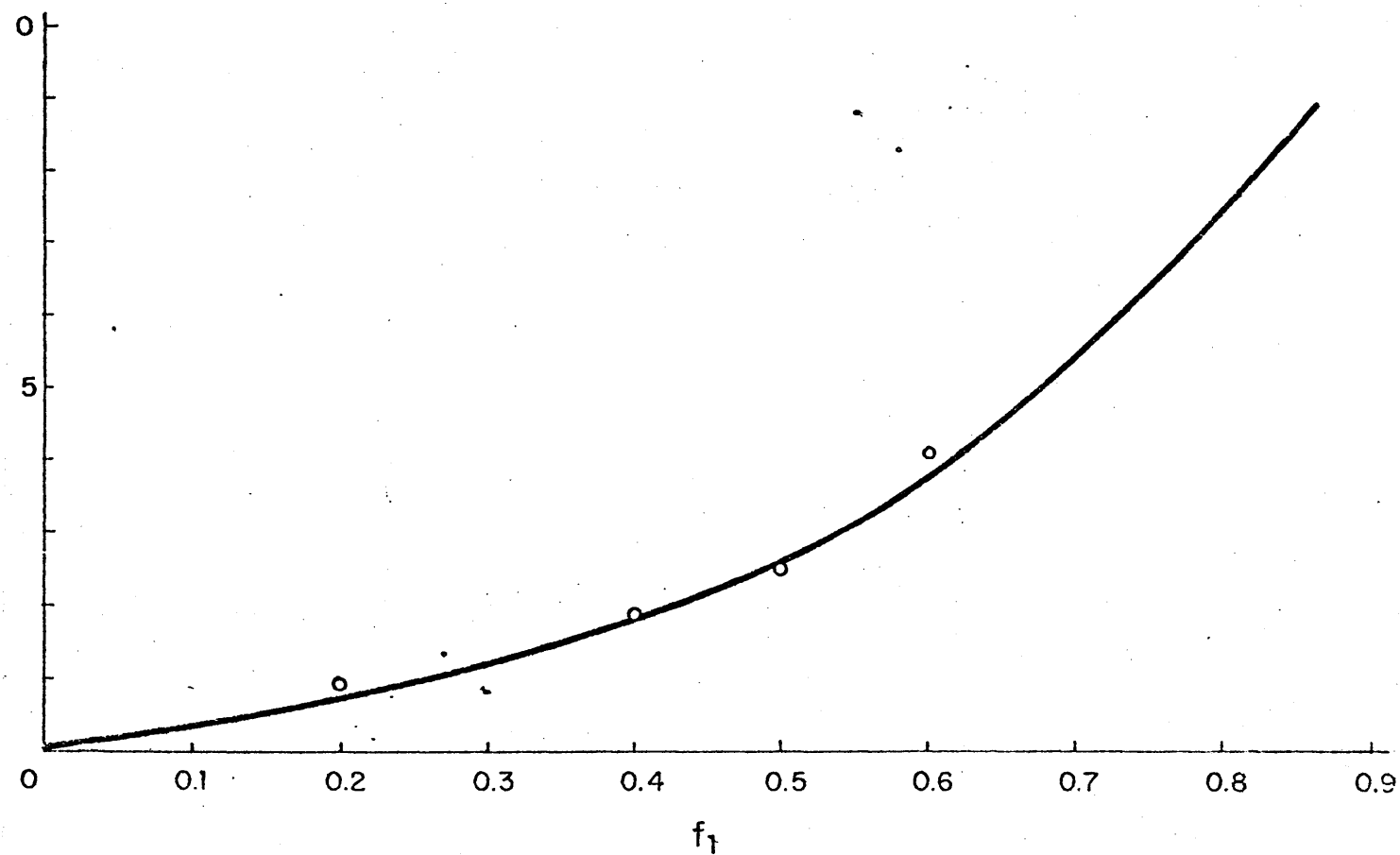


FIG. 30. % de conversión frente a fracción molar de N vinil pirrolidona. Relación (iniciador)/(f_1+f_2)=constante.

meros dependerá del disolvente empleado); si la concentración del complejo es suficientemente grande la curva será la de Gauss, pero si es muy pequeña entonces el crecimiento de la cadena se realiza de forma preferente a través de un mecanismo de libre propagación (en la que puede participar o no el complejo) y la velocidad crece siempre, incluso cuando la fracción molar de la mezcla inicial de monómeros es superior a 0,5.

Con el fin de comprobar estos extremos hemos realizado una serie de ensayos (los correspondientes en la tabla XXVIII a las notaciones 2-4, 3-7, 3-9, 3-11 y 3-13) en los que manteniendo siempre constante la suma de concentraciones: $(VE) + (NVP)$ y la concentración de iniciador hemos calculado la conversión de todas las muestras al cabo de siete horas. La representación de los datos obtenidos, se pueden ver en la figura 30.

4) COPOLIMERIZACION DE 2-VINIL-1,3-DICICLOHEXANO (VD) Y ANHIDRIDO MALEICO (AM).-

La copolimerización se llevó a cabo en solución de benceno a $65 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ iniciada con peróxido de benzoílo. El copolímero, según se forma, precipita, siendo este un sólido blanco de alta estabilidad térmica; se inicia la descomposición a temperaturas próximas a 300°C . La composición del copolímero se determinó por valoración potenciométrica del anhídrido con metóxido sódico.

Las condiciones y los resultados experimentales están representados en la Tabla XXIX.

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA COPOLIMERIZACIÓN DE (VD)-(AN); COMPOSICIÓN DE LOS COPOLÍMEROS (a)

I N I C I A L	Tiempo	Conversión	Composición		Copolímeros	
			AM	VD	AM	VD
Mol/l.	H	%	F ₁	F ₂	F ₁	F ₂
4-1 1,0885	0,5346	2,0	10,04	0,498	0,502	0,502
4-2 1,0864	0,7021	2,0	14,31	0,487	0,513	0,513
4-3 1,0864	0,9106	3,0	18,72	0,489	0,511	0,511
4-4 1,0862	1,1440	1,2	12,97	0,480	0,520	0,520
4-5 1,0865	1,4583	1,5	16,70	0,469	0,531	0,531

a) Concentración de peróxido de benzoilo: $2,075 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

F₁ = fracción molar de anhídrido maleico en el incremento de polímero formado.

F₂ = fracción molar de 2-vinil-1,3-dioxano en el incremento de polímero formado.

El estudio de los datos que nos proporciona la tabla XXIX pone de manifiesto un mecanismo alternante en la reacción de copolimerización; como indicamos en el apartado 3 de ésta segunda parte, el mecanismo que mejor explica la copolimerización alternante es la existencia de un complejo de transferencia en el medio de reacción; este complejo, que puede ser activado por el sistema iniciador, puede homopolimerizar para dar un copolímero de composición equimolecular y secuencias perfectamente alternadas.

Las experiencias realizadas por nosotros con el fin de detectar el complejo de transferencia entre el anhídrido maleico y el 2-vinil-1,3-dioxano en el medio de reacción han sido llevadas a cabo en n-Hexano a una temperatura de registro de 37°C; las condiciones de los ensayos, así como, los desplazamientos químicos observados se ven a continuación en la Tabla XXX.

T A B L A XXX

Datos de espectroscopía MNR para la determinación de la constante de equilibrio del sistema: anhídrido maleico (AM)-2-vinil-1,3-dioxano (VD) en n-Hexano

Expe.	AM Mol/l.	VD Mol/l.	$\delta_{obs.}^A$ CPS	$\Delta_{obs.}^A = \delta_f^A - \delta_{obs.}^A$ CPS
1	0,083	-	403,3*	---
2	0,083	1,72	416,0	- 12,7
3	0,083	2,79	418,0	- 14,7
4	0,083	5,16	420,0	- 16,7
5	0,083	6,88	421,0	- 18,0

La representación gráfica de los datos de la tabla XXX (figura 31) nos permite el calculo de la constante de equilibrio (vease parte I)

$$K = 1,01 \text{ l/mol.}$$

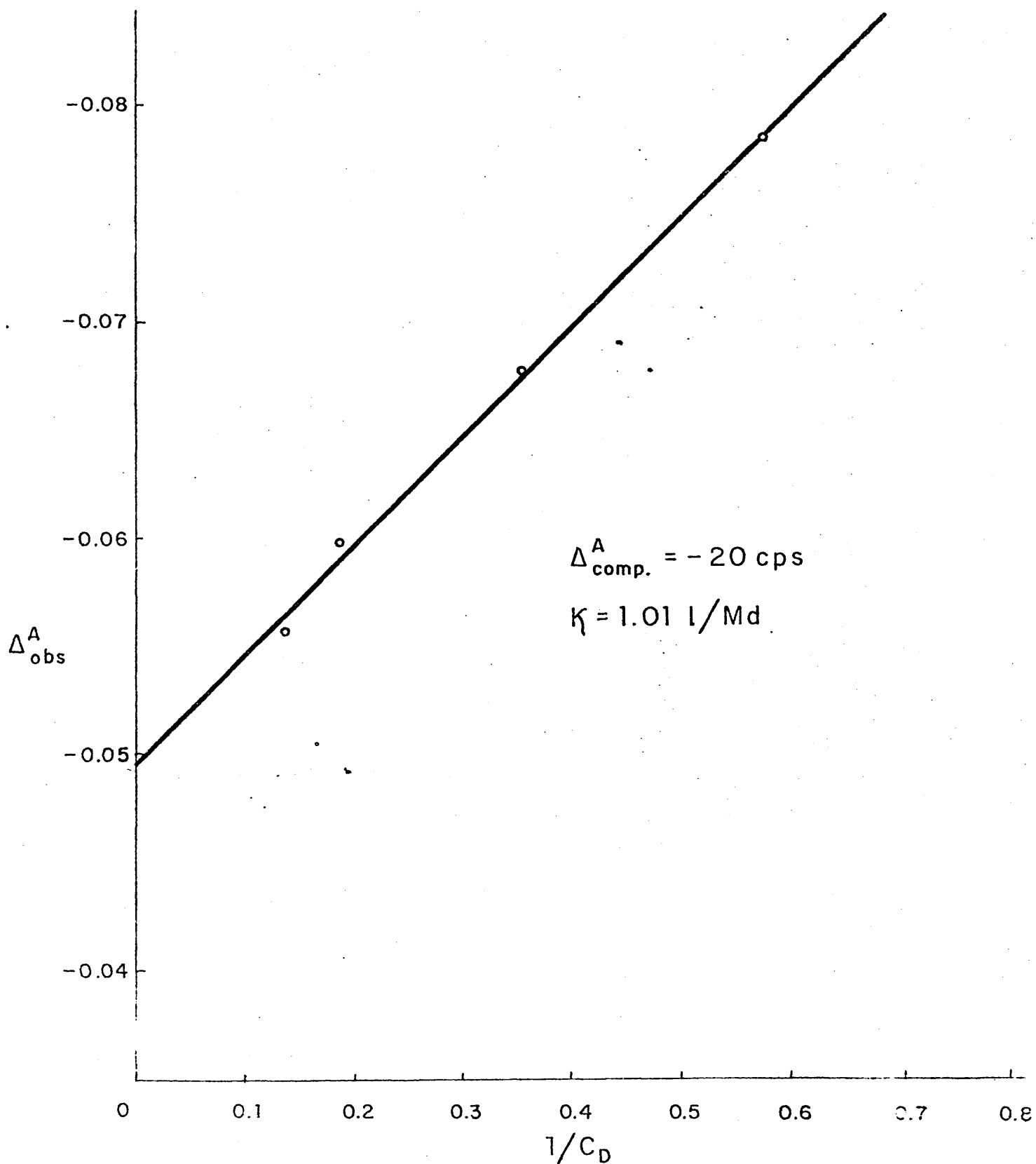


FIG. 31 Cálculo gráfico de la constante de equilibrio del complejo 2 vinil 1,3 dioxano-anhidrido maleico en n-hexano.

También dentro del mismo sistema ha sido comprobada la existencia de otro complejo de transferencia entre el 2-vinil-1,3-dioxano y el benceno. Las experiencias encaminadas a detectarlo y la medida de su constante de equilibrio han sido llevadas a cabo por medio de la resonancia magnética nuclear. Los resultados de los ensayos se dan en la tabla XXXI y la representación de la misma en la figura 31. La constante de equilibrio del sistema tiene un valor de:

$$K = 7,02 \times 10^{-2} \text{ l/mol}$$

T A B L A XXXI

Datos de espectroscopía RMN para la determinación de la constante de equilibrio del sistema 2-vinil-1,3-dioxano (VD) y benceno (B) en n-Hexano.

Expe.	VD Mol/l.	Benceno Mol/l.	δ_{obs}^A cps	$\Delta_{\text{obs}}^A = \delta_f^A - \delta_{\text{obs}}^A$ cps
1	0,10	-	223,6	--
2	0,10	2,26	216,7	6,9
3	0,10	4,52	211,2	12,4
4	0,10	6,78	207,3	16,4
5	0,10	9,04	204,6	19,0

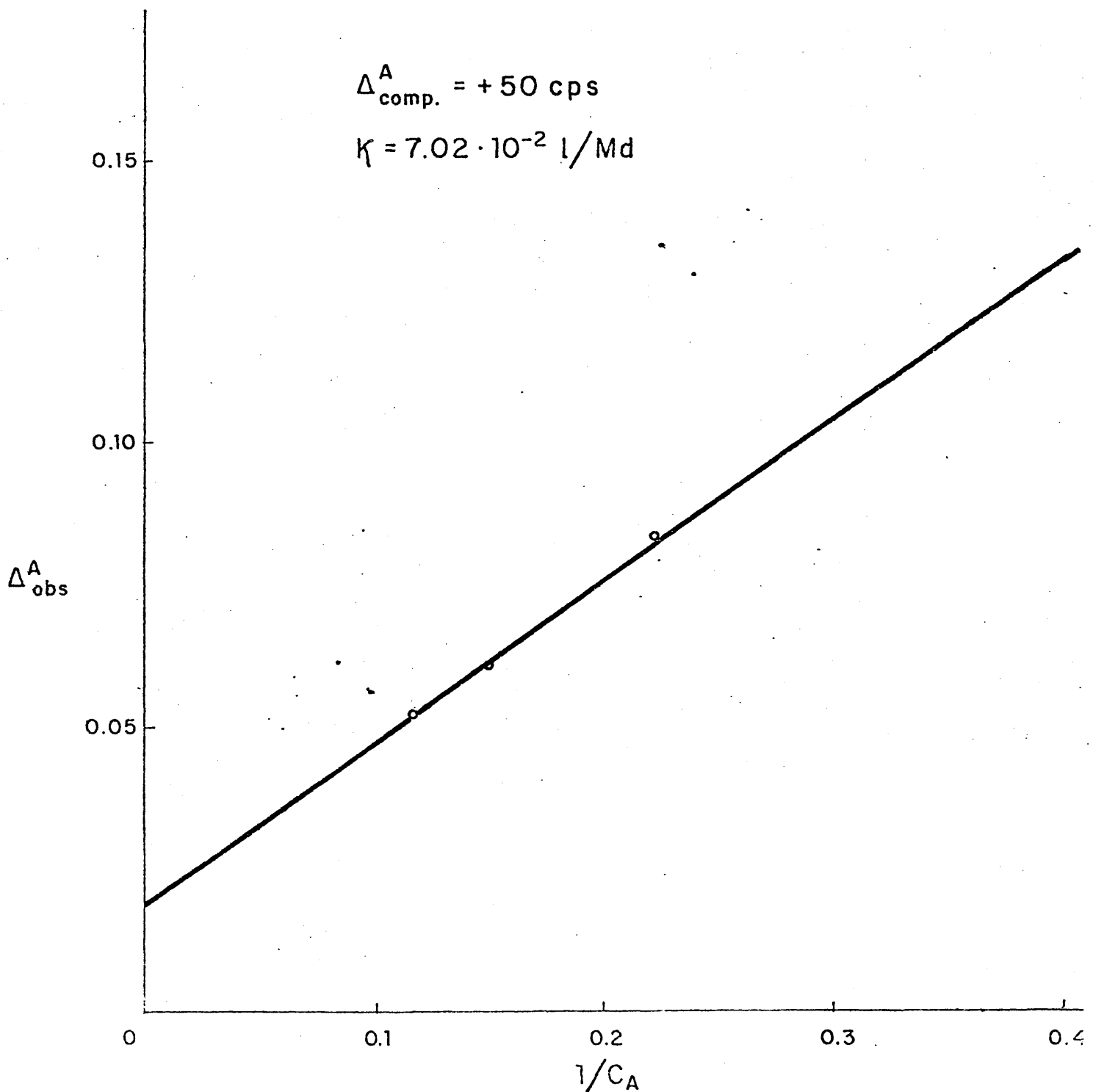
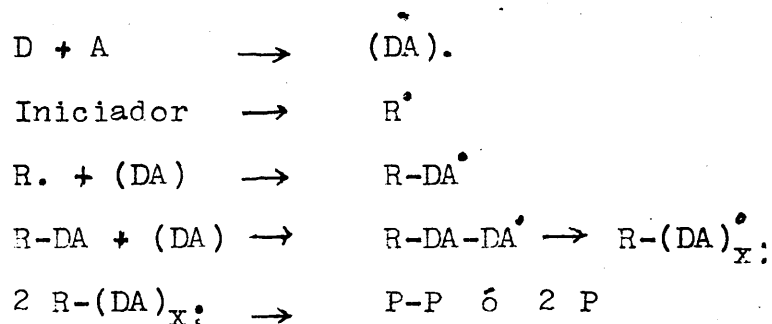


FIG. 32. Cálculo gráfico de la constante de equilibrio del complejo 2 vinil 1,3 dioxano-benceno en n-hexano.

Detectado el complejo de transferencia y calculada su constante de equilibrio, el mecanismo de polimerización alternante que damos a continuación responde a los resultados obtenidos así como, al esquema que en casos similares ha sido dado por otros autores; la polimerización tiene lugar exclusivamente a través del complejo de transferencia de carga.



La terminación debe ocurrir por desproporcionamiento o transferencia de un hidrógeno del anhídrido maleico, dado que la pequeña banda que presentan estos copolímeros a 1630 cm^{-1} en la región del IR, es típica de la insaturación del anhídrido maleico.

EXPERIMENTAL

MATERIALES

El 2-vinil-1,3-dioxano se preparó y purificó de igual forma que la descrita en la parte A del presente trabajo.

El acrilonitrilo procedente de la casa Fluka con el indicativo de puro fué liberado del inhibidor por destilación a presión normal.

El cloroacrilonitrilo procedente de la casa Merck con el indicativo de puro fue sometido a destilación a presión reducida para eliminar el estabilizador momentos antes de su utilización.

La N-vinil-2-pirrolidona procedente de la casa Fluka A.G. con la indicación de práctico fue sometida dos veces a destilación a presión reducida para su purificación.

El metil α -cianoacrilato se sintetiza conforme a la patente (12). En un balón de tres bocas de 1 litro de capacidad, equipado con agitación, refrigerante y termómetro se introducen 36 partes de p-formaldehído y 123,8 partes de metil cianoacrilato. La mezcla de reacción se agita y calienta, cuando ha llegado a 80°C. comenzamos a adicionar el catalizador (0,03 partes de piperidina disueltas en 20 partes de dietilenglicol dimetileter) operación que dura aproximadamente 1 hora, alcanzándose con ello un pH de 7; la mezcla se continua agitando durante 1 hora, obteniéndose una solución viscosa pero clara. Al cabo de este tiempo se disminuye la presión a 150 mm. de Hg y se separa el agua de reacción; una vez separada el agua se desciende la temperatura a 70°C. y se adiciona 30,6 partes de anhídrido acético durante 15 minutos elevándose entonces la temperatura a 90°C. manteniéndose así durante 1 hora.

Después que transcurre 1 hora, se añade una parte de pentóxido de fosforo y 0,5 partes de ácido fosfórico del 100%, destilándose a continuación a presión reducida; a 160°C. comienza la despolimerización del polímero y entre 180-205°C. y 5 mm. de Hg se recoge la fracción principal, que se puede estabilizar con anhídrido acético.

El anhídrido maleico comercial se purificó por recristalización repetida en cloroformo, seguido de destilación a presión redu-

cida.

El benceno se purificó de la forma que a continuación se describe; se trató tres veces con ácido sulfúrico (1/6 del volumen de benceno) con agitación durante unos 30 minutos; a continuación se lavó con una solución acuosa de Na_2CO_3 y a continuación con agua; tras la correspondiente decantación se añaden unos trozos de CaCl_2 dejándolo así toda la noche. El benceno así tratado se rectifica a presión normal en una columna.

El peróxido de benzoilo se disuelve en frío en acetona, filtrándose a continuación y separándose el disolvente a presión reducida. Esta operación se repite dos veces.

TECNICA OPERATORIA

Las reacciones de copolimerización se llevaron a cabo en reactores cilíndricos con estrangulamiento en su parte superior y coronados por una boca B-14; se opera así: Se destilan los dos monómeros sobre los reactores cilíndricos (que tienen ya las cantidades prescritas del iniciador, peróxido de benzoilo) en línea de alto vacío se cierran a la lámpara; los reactores se atemperan y se llevan a un baño termostático a 65°C .

Cuando se da por terminada la reacción se abren las ampollas y se precipita su contenido sobre éter de petróleo, excepto en el caso de la copolimerización de acrilonitrilo 2-vinil-1,3-dioxano que se precipitó sobre agua saturada de sal. Una vez seca la muestra se determina su conversión. Para la purificación se disuelven en N-N dimetilformamida (caso de los copolímeros acrilonitrilo-2-vinil-1,3-dioxano y cloro acrilonitrilo-2-vinil-1,3-dioxano), en benceno (caso del copolímero vinilpirrolidona-vinildioxano) o acetona (caso de 2 vinil 1,3 dioxano-anhídrido maleico) y precipitan repetidamente en los precipitantes antes mencionados; a continuación se secan a vacío y 50°C. hasta peso de muestra constante.

ANALISIS

Composición del copolímero.-

La composición de los copolímeros fueron calculadas por análisis elemental de nitrógeno. Únicamente en los copolímeros de anhídrido maleico se utilizó la valoración potenciométrica de los anillos anhídrido con metóxido sódico según el método de Fritz y Lisicki (26).

Constante de equilibrio

La constante de equilibrio del complejo de transferencia de carga formado entre el 2-vinil-1,3-dioxano y anhídrido maleico fue determinada a partir de los datos obtenidos de la espectroscopia de RMN. Los espectrogramas fueron medidos en un aparato Perkin-Elmer R.....? usando como referencia interna el tetrametilxilano y n-Hexano como disolvente.

Viscosidades intrínsecas

Las medidas viscosimétricas de los copolímeros de acrilonitrilo-2-vinil-1,3-dioxano se realizaron empleando un viscosímetro tipo Ubbelohde de nivel suspendido a 25°C. empleando N-N dimetilformamida como disolvente.

Los resultados experimentales se dan en la tabla XXXII y la representación de los mismos en la figura 33.

T A B L A XXXII

Datos viscosimétricos correspondientes a los copolímeros vinil dióxano-AN en N-N dimetilformamida.

Muestra	Concentración gr./100 ml.	n_{sp}/c	n
1-1	0,660	2,624	1,77
	0,471	2,387	
	0,275	2,136	
	0,194	2,024	
1-2	0,881	1,711	1,20
	0,629	1,575	
	0,367	1,415	
	0,259	1,358	
1-3	0,551	0,4675	0,44
	0,393	0,4603	
	0,275	0,4531	
	0,183	0,4530	

ACRILANITRILLO - VINILDIOXANO

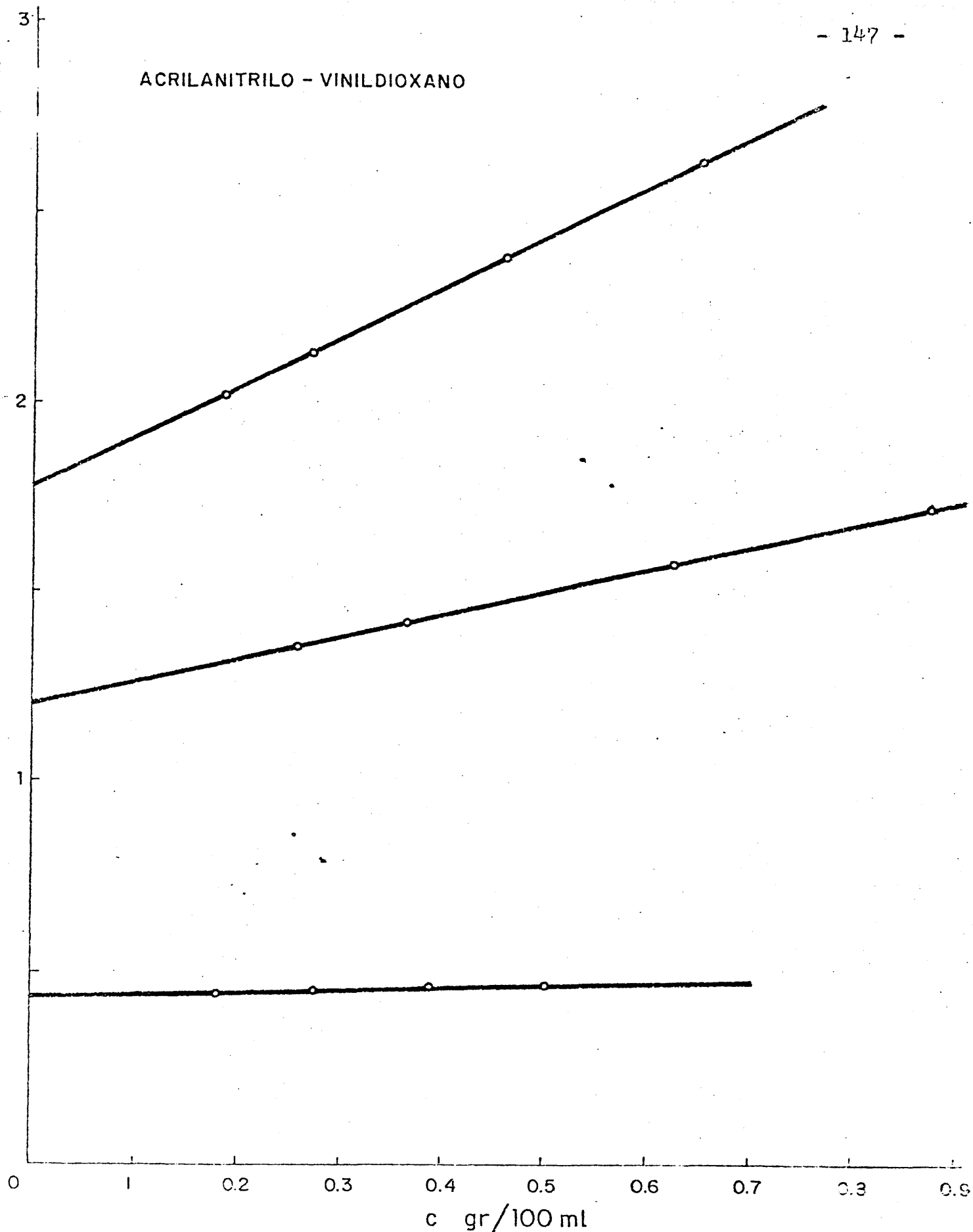


FIG. 33. Cálculo gráfico de las viscosidades intrínsecas de copolímeros de acrilonitrilo-2 vinil 1,3 dioxano.

- D I S C U S I O N -

La copolimerización del 2-vinil-1,3-dioxano no tiene lugar por vía radical con una serie de compuestos vinílicos, a saber, estireno, acetato de vinilo, ésteres acrílicos y metacrílicos, cloruro de vinilo y otros. La copolimerización se realiza con los siguientes monómeros ensayados: acrilonitrilo, cloroacrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, y anhídrido maleico.

Con los dos primeros monómeros la reacción de copolimerización transcurre en cuanto a la composición del copolímero según lo esperado para una pareja en la que uno de los comonómeros no es capaz de homopolimerizar. Así se obtienen copolímeros acrilonitrilo-vinil-dioxano (AN-VD) y cloroacrilonitrilo-vinil-dioxano (CLAN-VD) con porcentajes de vinil-dioxano incorporados inferiores al 50%. El radical cloroacrilonitrilo presenta mayor tendencia a adicionar el vinil-dioxano que el correspondiente radical del acrilonitrilo ($r_1(\text{AN})=3,64$; $r_1(\text{CLAN})=1,5$) probablemente debido al valor más alto del factor polar e del cloroacrilonitrilo y por consiguiente a un mayor acercamiento de la tendencia a la alternancia.

Anómalo, sin embargo, resulta en principio el aumento de conversión observado cuando incrementa el porcentaje de vinil-dioxano en la mezcla de reacción (veanse Tablas XXVI y XXVII). Parece lógico pensar en estos casos de forma similar a como se hizo en la transferencia de compuestos acetáles en la polimerización del estireno investigado en la Parte I. Algun tipo de asociación entre el derivado acrílico y el vinilacetal hace que la velocidad de propagación de estos compuestos sea mayor. Las diferencias aquí, respecto de las del estireno, son inferiores debido al retardo que ocasiona la incorporación entre periodos mas o menos largos, del compuesto acetal en la cadena que crece, es decir, debido a la copolimerización, proceso que con el estireno no tenía lugar.

El peso molecular del copolímero decrece a medida que aumenta el contenido de vinil-dioxano lo cual era de esperar dado el relativamente alto valor encontrado en la Parte I para la constante de transferencia de dicho acetal.

Es desde luego descartable en la copolimerización de AN-VD y CIAN-VD la existencia de "transferencia de cadena degradativa" propia de los compuestos alilicos. Tanto el aumento de la velocidad

de copolimerización observada así como, el suave descenso del peso molecular al aumentar la concentración de vinil-dioxano, atribuible a una transferencia de cadena normal apoya y confirman dicha conclusión.

La copolimerización de vinil-dioxano con anhídrido maleico responde por entero a una copolimerización alternante, fruto de la homopolimerización del complejo de transferencia electrónica entre los dos comonómeros. El complejo ha sido detectado, así como, su constante de equilibrio, respondiendo la composición del copolímero a dicho planteamiento.

La fracción molar de la vinil-pirrolidona (Fig. 29) en el copolímero vinil-pirrolidona-vinildioxano se mantiene, para límites muy amplios de composición de los comonómeros, entre 0,6 y 0,7. Ello parece indicar un proceso muy cercano a la alternancia. El peso molecular de los copolímeros apenas varía con la concentración de los comonómeros, observándose por otra parte un incremento de la velocidad de polimerización a medida que la relación F_1/F_2 se hace mayor (vease Fig. 30).

Este comportamiento se ajusta mejor a la hipótesis dada por Tsuchida y Tomono (24,25) para sistemas en que la concentración

del par asociado o del complejo es muy pequeña, existiendo entonces la posibilidad de un crecimiento de libre propagación a la vez que la del complejo o sistema asociado. Ello explicaría también en nuestro caso el valor de F_1 entre 0,6 y 0,7 si suponemos que el copolímero se forma por copolimerización del complejo o sistema asociado y la N-vinil-pirrolidona con participación mucho menor del comonómero aislado.

Los resultados obtenidos en la copolimerización del 2-vinil-1,3-dioxano abren un nuevo campo con amplias posibilidades para toda una serie de derivados del 2-vinil-1,3-dioxano. En nuestros laboratorios han sido sintetizados algunos derivados con buenos rendimientos, entre ellos cabe destacar por su versatilidad el 2-vinil-5,5'-dihidroxietil-1,3-dioxano estudiado entre otros acetales como agente transferidor en la Parte I de esta Memoria.

C O N C L U S I O N E S

El trabajo objeto de la presente Memoria tenía por finalidad principal el estudiar las posibilidades de polimerización del 2-vinil-1,3-dioxano, substancia tomada como modelo entre una serie de vinil-acetales, los cuales pueden aportar características de interés, tanto teórico como práctico, a los copolímeros formados por copolimerización con monómeros convencionales.

Sobre dicha familia de compuestos no ha sido publicado ningún estudio en el campo de las macromoléculas, por lo que los resultados aquí presentados constituyen una completa novedad con amplias posibilidades dentro del vasto mundo de los compuestos polimerizables.

P A R T E I

- A -

1.- Se prepararon en estado de alta pureza 9 acetales, de ellos 8 cíclicos, estableciéndose condiciones de reacción y determinándose puntos de fusión y ebullición, así como estado y forma de los mismos.

Estos compuestos fueron los siguientes: 1,3-dioxano (I); 2-etil-1,3-dioxano (II); 2-fenil-1,3-dioxano (III); 2-vinil-1,3-dioxano (IV); 2-etil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano (V); 2-vinil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano (VI); 3,9-dietil-2,4,8,10-tetraoxaspiro-5,5'-undecano (VII); 2,2-dimetil-1,3-dioxolano (VIII); 3,3-dietoxi-propeno-1 (IX).

Sobre los compuestos (V) y (VIII) no se encontraron datos en la bibliografía, habiéndose seguido caminos originales para la síntesis del (VI) y (IX).

- C -

2.- Los nueve acetales preparados presentan acción transferidora de cadena en la polimerización de estireno habiéndose encontrado, por otra parte, que el comportamiento general de los mismos no se ajusta a la teoría general establecida.

3.- El anómalo comportamiento de la polimerización del estireno en presencia de los acetales referidos parece claramente atribuible a la asociación existente entre el acetal y el estireno. Dicha asociación incide acusadamente sobre la velocidad de polimerización y sobre las constantes de transferencia de cadena.

4.- Se calcularon las constantes de transferencia de cadena aparentes a 70°C de los nueve acetales sintetizados. Los valores encontrados fueron los siguientes:

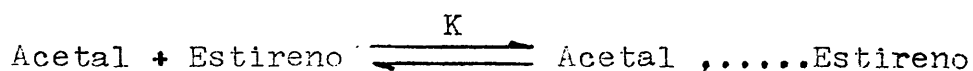
A C E T A L

Constante de transfe-
rencia aparente a
70°C x 10⁻⁴

1,3-dioxano (I)	0,262
2-etil-1,3-dioxano (II)	1,600
2-fenil-1,3-dioxano (III)	0,609
2-vinil-1,3-dioxano (IV)	5,5
2-etil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano (V)	0,84
2-vinil-5,5'-dihidroximetil-1,3-dioxano (VI)	3,18
3,9-dietil-2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)-undecano (VII)	1,85
2,2-dimetil-1,3-dioxolano (VIII)	0,153
3,3-dietoxi-propeno-1 (IX)	20,6

5.- El hidrógeno acetálico es el responsable principal del poder transferidor del acetal, existiendo una correspondencia entre,abilidad de dicho hidrógeno y magnitud de valor encontrado..

6.- Una asociación entre . . . acetal y estireno ha sido detectada por espectroscopía de resonanci magnética nuclear, habiendose calculado la constante de equilibrio a 37°C del sistema:



para los pares:

estireno-1,3-dioxano: $K=1,26 \times 10^{-1}$ l/mol

estireno-2-etil-1,3-dioxano: $K=0,94 \times 10^{-1}$ l/mol

estireno-2-vinil-1,3-dioxano: $K=1,06 \times 10^{-1}$ l/mol

7.- El estireno asociado se incorpora en el macroradical en crecimiento a mayor velocidad (mayor velocidad de propagación) que el estireno sin asociar. El efecto total pues de la polimerización de estireno en presencia de uno de los acetales estudiados es la de una mas rápida transformación de monómero en polímero.

P A R T E II

- B -

8.- El 2-vinil-1,3-dioxano no homopolimeriza por via radical. La copolimerización tiene lugar con acrilonitrilo, cloroacrilonitrilo, N-vinilpirrolidona y anhídrido maleico. No se forman copolímeros con estireno, acetato de vinilo, esterés acrílicos y cloruro de vinilo.

9.- Con acrilonitrilo y cloroacrilonitrilo la copolimerización transcurre, en cuanto a la composición del copolímero, según lo esperado para parejas en las que uno de los monómeros no es capaz de homopolimerizar. Así se obtienen copolímeros con porcentajes de vinil-dioxano inferiores al 50%.

10.- Los valores calculados de las constantes de reactividad a 65°C para las parejas acrilonitrilo-2-vinil-1,3-dioxano y cloroacrilonitrilo-2-vinil-1,3-dioxano fueron respectivamente ($r_1=3,64$; $r_2=0,057$) y ($r_1=1,5$; $r_2=0,19$).

11.- La copolimerización de 2-vinil-dioxano con anhídrido maleico responde por entero a una copolimerización alternante, fruto de la homopolimerización del complejo de transferencia electrónica entre los dos comonómeros. El complejo ha sido detectado, así como medida su constante de equilibrio ($K=1,01$ l/mol), respondiendo la composición del copolímero a dicho planteamiento.

12.- La fracción molar de la N-vinil-pirrolidona en el copolímero N-vinil-pirrolidona-2-vinil-1,3-dioxano se mantiene para límites muy amplios de composición de los comonómeros entre 0,6 y 0,7, lo cual parece indicar un proceso muy cercano a la alternancia. Estos datos unidos a los obtenidos en la medida de velocidades y pesos moleculares parecen indicar que la copolimerización tiene lugar realmente entre la N-vinil-pirrolidona y el sistema asociado o complejo N-vinil-pirrolidona-2-vinil-1,3-dioxano con participación mucho menor del comonómero aislado.

B I B L I O G R A F I A

- 1) G. W. Hearne y M.L. Adams, Patente USA 2.451.485 (1948)
- 2) J.L. Callahan y otros, Patente USA 2.941.007 (1960)
- 3) J.L. Mateo y R. Sastre, Die Makromolekulare, Chemie 157,141-45, (1972).
- 4) J.L. Mateo y R. Sastre, Patentes españolas nºs 403.715, 410.773 y 410.774 (1972)
- 5) J. L. Mateo y O.Ruiz Murillo, Rev. Plast. Mod. 115. Enero (1966) y Anales R. S. Exp. Fis. y Quim. 68, 141 (1972)
- 6) J. L. Acosta y J.L. Mateo, Rev. Plast Mod. 173 Nov. (1970)
- 7) J. L. Mateo y R. Vallvé, Rev. Plast. Mod. 199 Enero 1973
- 8) J. L. Acosta, J. L. Mateo y R. Vallvé, Rev. Plast. Mod. 200 Febrero 1973.
- 9) J. L. Mateo y Col. Rev. Plast. Mod. 166, Abril 1970
- 10) J. L. Acosta y J. L. Mateo, Rev. Plast. Mod. 172, Octubre 1970
- 11) Dr. Clarke. Soc. 101,1803 J. of Chem. Soc. of London 119,1253, Chem. Zentralblatt 1902 (II) 928.
- 12) Dr. Skrabal, Kalpasanoff 1928 Berichte, Tomo 61 Pag. 56.
- 13) Gregg, RA., Alderman D. M. y Mayo, F. R. J. am. Chem. Soc. 70, 3740 (1948)
- 14) Walling, C, J. am. Chem. Soc. 70,2561 (1948)

- 15) O. F. Claj, Die Makromol Chemie 136,255-65 (1970)
- 16) Organic Charge-Transfer Complexes, Roy Foster.-VI5 (organic Chemistry) Academic Press, New York.
- 17) I. D. Kuntz, Jr, y M.D. Johnston, Jr., J. am. Chem. Soc. 89,6008 (1967)
- 18) M. Hanna y A. J. Aschbaugh. J. Phys. Chem. 68,811 (1964)
- 19) N. Yamashita y Col.- Polymer Letters, 9,641 (1971)
- 20) H. Sumitomo y Col.- J. Polymer Sci. A-1; 9,3115 (1971)
- 21) N. Gaylord.- J. Polymer Sci. B,6,143 (1968)
- 22) P. Bartlett y J. Nozaki. J. Am. Chem. Soc., 68,1495 (1946)
- 23) M. Hallensleben y I. Lumme. Makrom. Chem. 144,261 (1971)
- 24) E. Tsuchida y Col. Makrom Chem. 151,245 (1972)
- 25) E. Tsuchida y T. Tomono.- Makom. Chem. 141,265 (1971)
- 26) J. Fritz y N.M. Lisicki.- Analytic Chem. 23,589 (1951)

I N D I C E

Introducción 5

P A R T E I

ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE CADENA DE ACETALES CICLICOS
EN LA POLIMERIZACION DE ESTIRENO.

- A -

Sintesis de los acetales cíclicos empleados 13
Parte experimental 18
Preparación del 1,3 dioxano 20
" " 2 etil 1,3 dioxano 21
" " 2 fenil 1,3 dioxano 22
" " 2 vinil 1,3 dioxano 23
" " 2 etil 5,5 dihidroximetil 1,3 dioxano 24
" " 2 vinil 5,5 dihidroximetil 1,3 dioxano 25
" " 3,9 dietil 2,4,8,10, tetraoxaspiro
5,5 undecano 26

Preparación del 2,2 dimetil 1,3 dioxolano	27
" " 3,3 distoxipropeno 1	28

- B -

Aspectos cinéticos sobre la transferencia de cadena.	30
--	----

- C -

Estudio de las reacciones de transferencia	38
--	----

C-1.- Resultados experimentales y calculo de constantes de transferencia aparentes	39
--	----

Experimental	61
------------------------	----

C-2.- Estudio por RMN de las interacciones estireno-derivados del 1,3 dioxano	80
---	----

Resultados	88
----------------------	----

Calculo por RMN de la constante de equilibrio del complejo estireno-1,3 dioxano en n-hexano	88
---	----

Calculo por RMN de la constante de equilibrio del complejo estireno-2 etil 1,3 dioxano en n-hexano	93
--	----

Calculo por RMN de la constante de equilibrio del complejo estireno-2 vinil 1,3 dioxano en n-hexano	97
---	----

Parte experimental	100
------------------------------	-----

Discusión	101
---------------------	-----

P A R T E II

COPOLIMERIZACION DE 2 VINIL 1,3 DIOXANO CON ACRILONITRILLO, CLORO-
ACRILONITRILLO, N-VINILPIRROLIDONA Y ANHIDRIDO MALEICO.

Introducción	108
Resultados	112
1.- Copolimerización del 2 vinil 1,3 dioxano y acrilonitrilo	112
2.- Copolimerización del 2 vinil 1,3 dioxano y cloroacrilonitrilo	120
3.- Copolimerización del 2 vinil 1,3 dioxano y N-vinilpirrolidona	126
4.- Copolimerización del 2 vinil 1,3 dioxano y anhídrido maleico	133
Experimental	141
Discusión	148

C O N C L U S I O N E S

PARTE I	150
PARTE II	157